



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
Posgrado en Ciencias de la Tierra
Instituto de Geofísica
Geoquímica

**Especiación de azufre en el lago cratérico del volcán El
Chichón por Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución
(HPLC) para el monitoreo de su actividad.**

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIAS (GEOQUÍMICA)

PRESENTA:
Ana Silvia Casas Ramos

Tutora:
Dra. María Aurora Armienta Hernández Instituto de Geofísica

Comité Tutor:
Dra. Georgina Fernández Villagómez Facultad de Ingeniería
Dr. Juan Manuel Espíndola Castro Instituto de Geofísica
Dr. José Luis Macías Vázquez Instituto de Geofísica
Dr. Jesús Solé Viñas Instituto de Geología

MÉXICO, D. F.

Junio 2015



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.

Of. No. PCT/ESR/378/15

Asunto: Aprobación de tema, asesor de tesis
y asignación de jurado para examen de grado.

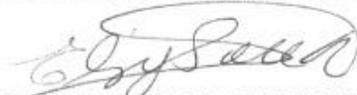
ANA SILVIA CASAS RAMOS
Estudiante de Maestría
Presente,

El Comité Académico del Posgrado, reunido en sesión ordinaria el 28 de abril del año en curso, acordó que modifique el título de tesis incluyendo el significado de las siglas. Así mismo ratificó a al Dra. María Aurora Armienta Hernández, como asesora de la misma y designó a los siguientes investigadores como jurado para su examen de grado.

Dra. Georgina Fernández Villagómez	Presidente
Dr. Juan Manuel Espindola Castro	Vocal
Dra. María Aurora Armienta Hernández	Secretario
Dr. José Luis Macias Vázquez	Suplente
Dr. Jesús Solé Viñas	Suplente

Sin otro particular por el momento, reciba un saludo cordial.

Atentamente,
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
Ciudad Universitaria, a 28 de abril de 2015.
COORDINADORA DEL PROGRAMA



DRA. ELIZABETH SOLLEIRO REBOLLEDO

ESR\Imf

Institutos de Geofísica, Geología, Geografía e Investigaciones en Matemáticas Aplicadas y en Sistemas, Centros de Ciencias de la Atmósfera y de Geociencias, Facultades de Ciencias e Ingeniería.
Tels. 5622-4130, 5622-4324 ext. 122,
<http://www.pctierra.unam.mx>
pctierra@unam.mx

AGRADECIMIENTOS

Al posgrado en Ciencias de la Tierra, por contribuir a mi formación académica, por todos los apoyos recibidos durante mi maestría.

A la Dra. María Aurora Armienta por su confianza, su valiosa guía, sus enseñanzas y amistad.

A los miembros de mi jurado, por su tiempo, sus invaluable observaciones y su gran disposición.

A las técnicas Alejandra Aguayo Olivia Cruz, Nora Cenicerros, Aurelia Juárez, por su infinita paciencia y alegría.

A Araceli Chamán, Laura Mendoza y Graciela Solache por su inmenso apoyo y su amistad brindada. Muchas Gracias!

A todos los investigadores que contribuyeron a mi crecimiento científico y personal.

DEDICATORIA

A Dios, mi compañero incondicional y la fuente de mi fortaleza.

A mis padres, mis mejores amigos a quienes dedico cada logro, habido y por haber...Les debo la vida, hermosos recuerdos y las mejores enseñanzas que he recibido. Los amo.

A mi hermano Miguel quien me ha acompañado durante éste periodo y a quien siempre he admirado y querido.

A mis compañeros de laboratorio, muchas gracias por los momentos de alegría y desorden.

A mis compañeros de generación, muchas gracias por su compañía y amistad.

*“Ama lo que haces y haz lo que amas.
No escuches a nadie más que te diga que no lo hagas.
Haz lo que quieras, lo que ames.
La imaginación debe ser el centro de tu vida.”*

Ray Bradbury

CONTENIDO

LISTA DE FIGURAS	10
LISTA DE TABLAS	15
RESUMEN	17
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	18
1.4 Área de Estudio.....	20
1.4.1 Entorno Geotectónico	21
CAPITULO 2. MARCO TEÓRICO	23
2.1 Antecedentes.....	23
2.1.1 Lagos Cratéricos.....	23
2.1.2 Monitoreo Hidrogeoquímico de lagos Cratéricos	24
a) <i>Volcán Poás, Costa Rica</i>	24
b) <i>Mt. Ruapehu, Nueva Zelanda</i>	26
c) Volcán Kusatsu-Shirane, Japón	28
2.2 Monitoreo del Volcán El Chichón	31
2.2.1 Caracterización inicial del lago	31
a) Fumarolas	31
b) Agua del lago	31
c) Sedimentos del lago.....	32
d) Microbiología.....	32
e) Azufre en el sistema Hidrotermal Post-Eruptivo.....	32
2.2.2 Sistema Hidrotermal.....	34
2.3 Monitoreo Actual	37
2.4 Cromatografía Iónica	40
2.4.1 Breve Historia	40
2.4.2 HPLC.....	40
2.4.3 Funcionamiento HPLC	41
2.5 Proceso Cromatográfico	41
2.5.1 <i>Métodos de Separación Cromatográfica</i>	42
I. Quiral	42
II. De Intercambio Iónico	42

III. De Par-Iónico	42
IV. En Fase Normal.....	43
V. En Fase Reversa.....	43
VI. Por Exclusión de Tamaño	43
2.5.2 Identificación y cuantificación de compuestos	43
2.5.3 Métodos de Detección	44
a) Conductividad.....	44
b) Espectroscopía	45
c) Potenciometría	47
d) Electroquímico	47
CAPITULO 3. METODOLOGÍA	48
3.1 Recolección y tratamiento de muestras.....	48
3.1.1 Alícuotas	49
3.2 Caracterización Físicoquímica de muestras.....	49
3.3 <i>Análisis Cromatográficos</i>	50
3.3.1 Instrumentación	50
3.4 <i>Desarrollo del Método</i>	52
3.4.1 Pruebas de Elución, Detección y Resolución	52
Sulfuro (S^{2-}), sulfito (SO_3^{2-}), tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$) y sulfato (SO_4^{2-}).....	52
Columna cromatográfica: Ic-Pak A HR, 6 μ m, 4.6mm x 75 mm.	52
I. Detección por Conductividad	52
II. Detección por UV-visible,	55
3.4.2 Pruebas de Estándares	58
Sulfuro (S^{2-})	58
Columna cromatográfica: Ic-Pak A HR, 6 μ m, 4.6mm x 75 mm.	58
I. Detección por UV-visible	58
Tetrionato ($S_4O_6^{2-}$)	61
Columna Cromatográfica: X Select HSS C18, 5 μ m, 4.6 x 150 mm.....	61
I. Detección por Conductividad	61
II. Detección por UV-visible	63
3.4.3. Pruebas de Curvas de Calibración	65

Sulfato (SO_4^{2-}) Columna cromatográfica: Ic-Pak A HR, 6 μm , 4.6mm x 75 mm. Detección por Conductividad.....	65
Sulfuro (S^{2-})	
Columna cromatográfica: Ic-Pak A HR, 6 μm , 4.6mm x 75 mm. Detección por UV-visible.....	67
Multiestándar: Sulfuro (S^{2-}), sulfito (SO_3^{2-}) y tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$).....	68
Columna cromatográfica: Ic-Pak A HR, 6 μm , 4.6mm x 75 mm.	68
Tetrionato ($\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$)	74
Columna Cromatográfica: X Select HSS C18, 5 μm , 4.6 x 150 mm. Detección UV-Visible	74

CAPÍTULO 4. RESULTADOS.....	79
4.1 Resultados del Método.....	79
a) Sulfatos (SO_4^{2-})	79
b) Sulfuros (S^{2-})	80
c) Multi estándar (S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)	81
d) Tetrionato	87
4.1.2 Rango Lineal	89
a) Sulfato (SO_4^{2-})	89
b) Sulfuro (S^{2-}).....	89
c) Sulfito (SO_3^{2-}).....	90
d) Tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)	90
e) Tetrionato ($\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$)	91
4.1.2 Límites de Detección	92
4.2. Resultados de las Muestras.....	94
4.2.1 Sulfuro, sulfito y tiosulfato	94
4.2.2. Sulfato.....	97
4.2.3 Tetrionato.....	100
4.3 Cuantificación de las muestras.....	103
4.3.1. Sulfuro (mg/L).....	103
4.3.2 Sulfito (mg/L)	104
4.3.3 Tiosulfato (mg/L)	104
4.3.4 Tetrionato (mg/L)	105
4.3.5 Sulfato (mg/L)	106
CAPÍTULO 5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	107

5.1 Método	107
5.1.1 Análisis Simultáneo.....	107
Sulfuro (S^{2-})	107
Sulfito (SO_3^{2-}).....	108
Tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$).....	108
5.1.2 Análisis Individuales.....	108
Tetrionato ($S_4O_6^{2-}$)	108
Sulfato (SO_4^{2-}).....	108
5.2 Muestras.....	109
Sulfuro (S^{2-}), LOQ=0.85 mg/L	109
Sulfito (SO_3^{2-}), LOQ= 2.77 mg/L.....	111
Tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$), LOQ= 7.74 mg/L.....	113
Tetrionato ($S_4O_6^{2-}$), LOQ= 7.17 mg/L.....	113
Sulfato (SO_4^{2-}), LOQ= 9.14 mg/L.....	115
5.3 Interpretación de Resultados	117
5.3.1 Origen de las especies de azufre en el lago cratérico	117
a) Sulfuro, S^{2-}	117
b) Sulfito, SO_3^{2-}	118
c) Tetrionato, $S_4O_6^{2-}$	120
d) Sulfato, SO_4^{2-}	121
5.3.2 Relaciones entre especies de Azufre	122
5.3.3 Evaluación de resultados.....	124
CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES.....	126
FUENTES DE INFORMACIÓN	127

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Ubicación de los volcanes El Chichón y Tacaná.....	20
Figura 1.2. Vista del lago desde el lado este del cráter.....	20
Figura 1.3. Ubicación del Volcán El Chichón y su entorno tectónico.....	21
Figura 1.4. Sección transversal del emplazamiento del volcán El Chichón en el sinclinal de Buena Vista.....	22
Figura 1.5. Geología del volcán El Chichón.....	22
Figura 2.1. Clasificación de lagos cratéricos.....	23
Figura 2.2. Volcán Poás, Costa Rica.....	24
Figura 2.3 Volcán Mt. Ruapehu, Nueva Zelanda.....	26
Figura 2.4. Volcán Kusatsu-Shirane, Japón.....	28
Figura 2.5. Variaciones en concentraciones de sulfatos/cloruros y politionatos/cloruros respecto a los eventos sísmicos en el Cráter Yugama.....	29
Figura 2.6. Variaciones de tetra-,pentationato y sulfato y aluminio, calcio y magnesio como relaciones con cloruro.....	29
Figura 2.7.Ciclos de las especies de azufre en el lago del Cráter Yugama. Las líneas punteadas representan las vías menos posibles.....	30
Figura 2.8. Volcan ElChichón.....	31
Figura 2.9. Evolución del lago cratérico; (A) junio 1982, (B) enero 1983 y (C) abril 1983.....	31
Figura 2.10. Lago cratérico del volcán El Chichón en Marzo del 2014.....	34
Figuras 2.11.Fotografías del lago cratérico: (A) Vista del lago desde el Este del borde del cráter, (B) campo fumárolico del sector Noreste, (C) Burbujeo en el lago, (D) Espumas sulfatadas en el borde del lago.....	34
Figuras 2.12. Fotografías del arroyo Agua Roja.....	35
Figura 2.13. Sección transversal NNE-SSE del volcán El Chichón, en el que se observan los acuíferos 1 y 2.....	36
Figura 2.14. Localización de los sitios de muestreo del lago cratérico del volcán El Chichón.....	37
Figura2.15. Rangos de concentración (mg/L), pH y conductividad ($\Lambda S/cm$) de los sitios de muestreo de2003-2014 (muestras M2-M6).....	37
Figura 2.16. Diagrama de clasificación.....	39
Figura 2.17. Esquema de un sistema cromatográfico.....	41
Figura 2.18. Diagrama del funcionamiento del detector de conductividad Waters 432.....	45
Figura 3.1. Localización aproximada de los sitios de muestreo.....	48

Figura 3.2. Medición de pH en el sitio M3.....	49
Figuras 3.3. Sistema cromatográfico empleado	51
Figura 3.4. Cromatograma del estándar de sulfuro y sulfato, ambos de 5 mg/L.....	52
Figura 3.5. Cromatograma del estándar de sulfuro, sulfato, sulfito y tiosulfato.	53
Figura 3.6. Cromatograma del estándar de sulfuro, sulfato, sulfito y tiosulfato.	53
Figura 3.7. Cromatograma del estándar de sulfuro, sulfato, sulfito y tiosulfato.	54
Figura 3.8. Cromatograma del estándar de sulfuro, sulfato, sulfito y tiosulfato.	54
Figura 3.9. Cromatograma del estándar de sulfuro, sulfato, sulfito y tiosulfato.	55
Figura 3.10. Cromatograma del estándar de sulfuro, sulfito y tiosulfato.	56
Figura 3.11. Cromatograma del estándar de sulfuro, sulfito y tiosulfato.	56
Figura 3.12. Cromatograma del estándar de sulfuro, sulfito y tiosulfato.	57
Figura 3.13. Cromatograma del estándar de sulfuro, sulfito y tiosulfato.	57
Figura 3.14. Cromatograma del estándar de sulfuro: 0.5 mg/L	58
Figura 3.15. Cromatograma del estándar de sulfuro: 1 mg/L	59
Figura 3.16. Cromatograma del estándar de sulfuro: 3 mg/L	59
Figura 3.17. Cromatograma del estándar de sulfuro: 5 mg/L	60
Figura 3.18. Cromatograma del estándar de sulfuro: 10 mg/L	60
Figura 3.19. Cromatograma del estándar de sulfuro: 0.5, 1, 3, 5, 10 mg/L	61
Figura 3.20. Cromatograma del estándar de tetrionato:1 mg/L.....	62
Figura 3.21. Cromatograma de estándares de tetrionato: 0.5, 1, 2, 5 y 10 mg/L.....	62
Figura 3.22. Cromatograma de estándar de tetrionato:1 mg/L.....	62
Figura 3.23. Cromatograma estándares de tetrionato: 0.5, 1, 2, 5 y 10 mg/L.....	62
Figura 3.24. Cromatograma del estándar de tetrionato:1 mg/L.....	63
Figura 3.25. Cromatograma de estándares de tetrionato:0.5, 1, 2, 5 y 10 mg/L.....	63
Figura 3.26. Cromatograma del estándar de tetrionato: 100 mg/L.....	64
Figura 3.27. Cromatograma de estándares de tetrionato: 1, 2, 3, 4, 5 y 6 mg/L.....	64
Figura 3.28. Cromatograma del estándar de tetrionato: 100 mg/L.....	64
Figura 3.29. Cromatograma estándares de tetrionato:1, 2, 3, 4, 5 y 6 mg/L.....	64
Figura 3.30. Cromatograma del estándar de sulfato: 40 mg/L	65
Figura 3.31. Cromatograma de estándares de sulfato: 8, 16, 40, 80 y 160 mg/L	65
Figura 3.32. Cromatograma del estándar de sulfato: 40 mg/L	66
Figura 3.33. Cromatograma de estándares de sulfato: 10, 20, 40, 80 y 100 mg/L	66

Figura 3.34. Cromatograma del estándar de sulfato: 40 mg/L	66
Figura 3.35. Cromatograma de estándares de sulfato:20, 40, 60, 80 y 100 mg/L	66
Figura 3.36. Cromatograma de estándares de sulfuro: 0.8, 1, 3, 5 y 10mg/L	67
Figura 3.37. Cromatograma de estándares de sulfuro: 1, 2, 3, 5 y 10 mg/L	67
Figura 3.38. Cromatograma de estándares de sulfuro, sulfito y tiosulfato, todos de 100 mg/L.	68
Figura 3.39. Cromatograma de estándares de sulfuro, sulfito y tiosulfato.....	69
Figura 3.40. Cromatograma de estándares de sulfuro, sulfito y tiosulfato, todos de 100 mg/L.	69
Figura 3.41. Cromatograma de estándares de sulfuro, sulfito y tiosulfato, todos de 100 mg/L.	70
Figura 3.42. Cromatograma de estándares de sulfuro, sulfito y tiosulfato, todos de 100 mg/L.	70
Figura 3.43. Cromatograma de estándares de sulfuro, sulfito y tiosulfato: 1, 2, 4, 5, 10 mg/L.....	71
Figura 3.44. Cromatograma de estándares de sulfuro, sulfito y tiosulfato, todos de 100 mg/L.	71
Figura 3.45. Cromatograma de estándares de sulfuro, sulfito y tiosulfato: 1, 2, 3, 5, 8 y 10 mg/L.	72
Figura 3.46. Cromatograma de estándares de sulfuro, sulfito y tiosulfato, todos de 100 mg/L.	72
Figura 3.47. Cromatograma de estándares de sulfuro, sulfito y tiosulfato.....	73
Figura 3.48. Cromatograma de estándares de sulfuro, sulfito y tiosulfato, todos de 100 mg/L.	73
Figura 3.49. Cromatograma de estándares de sulfuro, sulfito y tiosulfato.....	74
Figura 3.50. Cromatograma del estándar de tetrionato de 2000 mg/L.....	74
Figura 3.51. Cromatograma de estándares tetrionato: 200, 400, 600, 800, 1000, 2000 mg/L	74
Figura 3.52. Cromatograma del estándar de tetrionato de 2000 mg/L.....	75
Figura 3.53. Cromatograma de estándares tetrionato: 200, 400, 600, 800, 1000, 2000 mg/L	75
Figura 3.54. Cromatograma del estándar de tetrionato de 1000 mg/L.....	75
Figura 3.55. Cromatograma de estándares de tetrionato: de 50, 100, 150, 200, 300, 400 y 500 mg/L.....	75
Figura 3.56. Cromatograma de estándares de tetrionato. Repetición 1	76
Figura 3.57. Cromatograma de estándares de tetrionato Repetición 2.	76
Figura 3.58. Cromatograma de estándares de tetrionato Repetición 3.	76
Figura 3.59. Cromatograma de estándares de tetrionato Repetición 1.	77
Figura 3.60. Cromatograma de estándares de tetrionato Repetición 2.	77
Figura 3.61. Cromatograma de estándares de tetrionato Repetición 3.	77
Figura 3.62. Cromatograma de estándares de tetrionato Repetición 1.	78
Figura 3.63. Cromatograma de estándares de tetrionato Repetición 2.	78
Figura 3.64. Cromatograma de estándares de tetrionato Repetición 3.	78
Figura 4.1. Curva de Calibración del 18 de agosto.	79

Figura 4.2. Curva de Calibración del 19 de agosto	79
Figura 4.3. Curva de calibración del 20 de agosto.....	79
Figura 4.4. Curva de calibración del 2 de septiembre.....	80
Figura 4.5. Curva de calibración del 2 de septiembre.....	80
Figura 4.6. Curva de calibración del 12 de septiembre de sulfuro.....	81
Figura 4.7. Curva de calibración del 12 de septiembre del sulfito.....	81
Figura 4.8. Curva de calibración del 12 de septiembre del tiosulfato.	81
Figura 4.9. Curva de calibración de 22 de septiembre de sulfuro.....	82
Figura 4.10. Curva de calibración del 22 de septiembre de Sulfito.....	82
Figura 4.11 Curva de calibración del 22 de septiembre de tiosulfato.....	82
Figura 4.12. Curva de calibración del 23 de septiembre de sulfuro.....	83
Figura 4.13. Curva de calibración del 23 de septiembre de sulfito.....	83
Figura 4.14. Curva de calibración del 23 de septiembre de tiosulfato.....	83
Figura 4.15. Curva de calibración del 24 de septiembre de sulfuro.....	84
Figura 4.16. Curva de calibración del 24 de septiembre de sulfito.....	84
Figura 4.17. Curva de calibración del 24 de septiembre de tiosulfato.....	84
Figura 4.18. Curva de calibración del 25 de septiembre de sulfuro. Concentraciones:1, 2, 3 y 5 mg/L.....	85
Figura 4.19. Curva de calibración del 25 de septiembre de sulfito. Concentraciones: 1, 2, 3 y 5 mg/L. $R^2= 0.997$	85
Figura 4.20. Curva de calibración del 25 de septiembre de tiosulfato.....	85
Figura 4.21. Curva de calibración del 29 de septiembre de sulfuro.....	86
Figura 4.22. Curva de calibración del 29 de septiembre de sulfito.....	86
Figura 4.23. Curva de calibración del 29 de septiembre de tiosulfato. Concentraciones.....	86
Figura 4.24. Curva de calibración del 16 de mayo. Concentraciones:	87
Figura 4.25. Curva de Calibración del 20 de noviembre. Concentraciones:	87
Figura 4.26. Curva de calibración del 21 de noviembre. Concentraciones:	87
Figura 4.27. Curva de calibración del 24 de noviembre. Concentraciones:	88
Figura 4.28. Curva de calibración del 25 de noviembre. Concentraciones:	88
Figura 4.29. Curva de calibración del 26 de noviembre.....	88
Figura 4.30. Cromatograma de las muestras de marzo con el estándar de 5 mg/L de sulfuro y sulfito.....	94
Figura 4.31. Curva de calibración de sulfuro. $R^2= 0.996$	94
Figura 4.32. Curva de Calibración de sulfito. $R^2=0.992$	94
Figura 4.33. Curva de Calibración de tiosulfato. $R^2=0.994$	94

Figura 4.34. Cromatograma de muestras de julio con el estándar de sulfuro, sulfito, tiosulfato de 10 mg/L	95
Figura4.35. Curva de calibración de sulfuro. $R^2=0.997$	95
Figura4.36. Curva de calibración de sulfito. $R^2=0.990$	95
Figura 4.37. Curva de calibración de tiosulfato. $R^2= 0.997$	95
Figura 4.38. Cromatograma de muestras de octubre con el estándar de sulfuro, sulfito,	96
Figura 4.39. Curva de calibración de sulfuro. $R^2=0.997$	96
Figura 4.40. Curva de calibración de sulfito. $R^2=0.990$	96
Figura 4.41. Curva de calibración de tiosulfato. $R^2=0.996$	96
Figura 4.42. Cromatograma de muestras con un estándar de 160 mg/L.Todas las muestrascon dilución 1:10	97
Figura 4.43. Curva de calibración de sulfato. $R^2=0.993$	97
Figura 4.44. Cromatograma de muestras con un estándar de 160 mg/L. Todas las muestras con dilución 1:10 ..	98
Figura 4.45. Curva de calibración del sulfato. $R^2= 0.999$	98
Figura 4.46. Cromatograma de muestras con un estándar de 160 mg/L.Todas las muestras con dilución 1:10 ...	99
Figura 4.47. Curva de calibración de sulfato. $R^2=0.997$	99
Figura 4.48. Cromatograma. Muestras con un Estándar de 160 mg/L. Muestras sin dilución, solo la M3 con 1:2	100
Figura 4.49. Curva de calibración de tetrionato. $R^2= 0.998$	100
Figura 4.50. Cromatograma de muestras con un Estándar de 250 mg/L. Muestras sin dilución, solo la M3 con 1:2	101
Figura 4.51. Curva de Calibración del tetrionato. $R2= 0.994$	101
Figura 4.52. Cromatograma de muestras con un Estándar de 250 mg/L. Muestras sin dilución.	102
Figura 4.53. Curva de calibración del tetrionato. $R^2=0.993$	102
Figura 5.1. Grafica de resultados de sulfuro de los muestreos realizados.....	118
Figura 5.2. Grafica de resultados de sulfito de los muestreos realizados	119
Figura 5.3. Grafica de resultados de tetrionato de los muestreos realizados	120
Figura 5.4. Grafica de resultados de tetrionato de los muestreos realizados	121
Figura 5.5. Reacciones de politionatos.....	123

LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1. Etapas de actividad del volcán Poás durante el periodo 1993-1997	25
Tabla 2.2. Etapas eruptivas del volcán Kusatsu-Shirane en el periodo 1968-1991	27
Tabla 2.3. Valores máximos y mínimos de los iones mayoritarios	38
Tabla 3.1 Concentraciones del multiestándar del 12 de septiembre del 2014	68
Tabla 3.2 Concentraciones del multi estándar del 5 de septiembre del 2014	72
Tabla 3.3 Concentraciones del multi estándar del 29 de septiembre del 2014	73
Tabla 4.1 Concentraciones de los estándares y coeficiente de determinación (R^2) de los estándares probados de sulfato.....	89
Tabla 4.2 Concentraciones de los estándares y coeficiente de determinación (R^2) de los estándares probados de sulfuro.....	89
Tabla 4.3 Concentraciones de los estándares y coeficiente de determinación (R^2) de los estándares probados de sulfito.....	90
Tabla 4.4. Concentraciones de los estándares y coeficiente de determinación (R^2) de los estándares probados de tiosulfato	90
Tabla 4.5 Concentraciones de los estándares y coeficiente de determinación (R^2) de los estándares probados de tetrionato	91
Tabla 4.6. Niveles de Cuantificación de las especies	93
Tabla 4.7. Cuantificación de sulfuro en las muestras del 29 de marzo.....	103
Tabla 4.8. Cuantificación de sulfuro en las muestras del 11 de julio.....	103
Tabla 4.9. Cuantificación de sulfuro en las muestras del 3 de octubre.	103
Tabla 4.10. Cuantificación de sulfuro en las muestras del 29 de marzo.....	104
Tabla 4.11. Cuantificación de sulfuro en las muestras del 11 de julio	104
Tabla 4.12. Cuantificación de sulfuro en las muestras del 3 de octubre	104
Tabla 4.13. Cuantificación de tetrionato en las muestras del 29 de marzo	105
Tabla 4.14. Cuantificación de tetrionato en las muestras del 11 de julio.	105
Tabla 4.15. Cuantificación de tetrionato en las muestras del 3 de octubre.....	105
Tabla 4.16. Cuantificación de sulfato en las muestras del 29 de marzo.....	106
Tabla 4.17. Cuantificación de sulfato en las muestras del 11 de julio	106
Tabla 4.18. Cuantificación de sulfato en las muestras del 3 de octubre	106
Tabla 5.1. Concentraciones (mg/L) de sulfuros obtenidas en el muestreo del 29 de marzo 2014	109
Tabla 5.2. Concentraciones (mg/L) de sulfuros obtenidas del muestreo del 11 de julio del 2014.....	110
Tabla 5.3. Concentraciones (mg/L) de sulfuros obtenidas del muestreo del 3 de octubre del 2014.....	110

Tabla 5.4. Concentraciones (mg/L) de sulfito obtenidas del muestreo del 29 de marzo del 2014	111
Tabla 5.5. Concentraciones (mg/L) de sulfito obtenidas en el muestreo del 11 de julio del 2014	112
Tabla 5.6. Concentraciones (mg/L) de sulfito obtenidas en el muestreo del 3 de octubre del 2014.....	112
Tabla 5.7. Concentraciones (mg/L) de tetrionato obtenidas del muestreo del 29 de marzo del 2014	113
Tabla 5.8. Concentraciones (mg/L) de tetrionato obtenidas del muestreo del 11 de julio del 2014.....	114
Tabla 5.9. Concentraciones (mg/L) de tetrionato obtenidas del muestreo del 3 de octubre del 2014	114
Tabla 5.10. Concentraciones (mg/L) de sulfato obtenidas del muestreo del 29 de marzo del 2014	115
Tabla 5.11. Concentraciones (mg/L) de sulfato obtenidas del muestreo del 11 de julio del 2014	116
Tabla 5.12. Concentraciones (mg/L) de sulfato obtenidas del muestreo del 3 de octubre del 2014.....	116
Tabla 5.13. Estadística de los resultados de sulfuro (S^{2-})	118
Tabla 5.14. Estadística de los resultados de sulfito (SO_3^{2-})	119
Tabla 5.15. Estadística de los resultados de tetrionato ($S_4O_6^{2-}$)	121
Tabla 5.16. Estadística de los resultados de sulfato (SO_4^{2-})	122
Tabla 5.17. Condiciones cromatográficas empleadas en la especiación de azufre.....	124
Tabla 5.18. Rangos lineales para las curvas de calibración de cada anión.	125
Tabla 5.19. Niveles de cuantificación de cada anión	125

RESUMEN

Se propone un método para el análisis de diversas especies de azufre en el lago cratérico del volcán El Chichón por cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC): Sulfuro (S^{2-}), sulfito (SO_3^{2-}), tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$), tetrionato ($S_4O_6^{2-}$) y sulfato (SO_4^{2-}). Se realizaron diversas pruebas con el fin de determinar las condiciones de operación que permitieran su elución (composición de la fase móvil, columna cromatográfica, flujo y tipo de detección) y cuantificación (nivel de cuantificación y rangos lineales de las curvas de calibración). Posteriormente se determinaron las concentraciones de las muestras tomadas en varios puntos del lago durante los muestreos de marzo, abril y octubre del 2014 bajo las condiciones propuestas.

Se obtuvieron los límites de detección para cada especie: 0.85 mg/L para el sulfuro, 2.77 mg/L para el sulfito, 7.74 mg/L para el tiosulfato, 7.18 mg/L para el tetrionato y 9.14 mg/L para el sulfato, así como su rango lineal: hasta 10 mg/L para el sulfuro, hasta 7 mg/L para el sulfito, hasta 10 mg/L para el tiosulfato, hasta 250 mg/L para el tetrionato y hasta 100 mg/L para el sulfato.

El método dio éxito para separar y cuantificar los analitos de la matriz del lago en los muestreos realizados (con excepción del tiosulfato que no fue detectado).

El análisis de sulfuro por este método representa ventajas sobre el método tradicional Azul de metileno, ya que no se requiere preparación *in situ* de las muestras. Las especies de sulfito (SO_3^{2-}) y tetrionato no habían sido analizadas anteriormente y los resultados obtenidos mostraron que en algunos puntos de muestreo en la orilla del lago existen zonas de anomalías en sus concentraciones, las cuales pueden indicar sitios de aporte de H_2S . El monitoreo de los politionatos ($S_xO_6^{2-}$) en lagos crátericos de diversos volcanes; Japón, Nueva Zelanda y Costa Rica, por nombrar algunos, ha sido de gran utilidad para detectar cambios en la actividad del sistema volcánico, ya que sus concentraciones descienden drásticamente antes de periodos eruptivos. El análisis de las variaciones temporales y espaciales de estas especies, junto con los aniones y cationes presentes en el lago (Cl, F, B, Na, Ca, Mg, etc.) así como variaciones de los parámetros fisicoquímicos (pH, temperatura) permitirá tener un mayor conocimiento del estado del volcán, por lo que se sugiere continuar con el monitoreo de estas especies para interpretar de mejor manera los cambios que puedan presentarse en la actividad volcánica, y contribuir así a la mitigación del riesgo que representa El Chichón.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1 Objetivos

Objetivo General

Llevar a cabo la especiación de azufre en el lago cratérico del volcán El Chichón por cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) para el monitoreo de su actividad.

Objetivos Específicos

- Establecer una metodología para el análisis de especies de azufre: sulfuro (S^{2-}), sulfito (SO_3^{2-}), tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$), tetrionato ($S_4O_6^{2-}$) y sulfato (SO_4^{2-}) probablemente presentes en el lago cratérico del volcán El Chichón, mediante la definición de condiciones cromatográficas instrumentales apropiadas.
- Calcular los límites de cuantificación para cada anión a través del cálculo de la desviación estándar de los blancos.
- Identificar el rango lineal de las curvas de calibración de cada anión por medio de pruebas de distintas concentraciones.
- Interpretar la presencia y abundancia de estos aniones considerando la dinámica de la actividad del volcán El Chichón y su sistema hidrotermal.

1.2 Hipótesis

A través del análisis de la presencia de diversas especies de azufre y observación de sus variaciones temporales y espaciales se puede tener un mejor entendimiento del comportamiento de los volcanes con lagos crátericos en general, y en el caso del volcán El Chichón se pueden identificar cambios en la dinámica del sistema hidrotermal que permitan anticipar etapas de inquietud o posibles estados pre-eruptivos.

El sulfito y tetrionato, pueden ayudar a reconocer momentos de mayor aporte de este gas al lago ya que son productos intermedios de la oxidación del gas hidrotermal H_2S .

1.3 Justificación

La detección oportuna de cambios en la actividad del volcán El Chichón (sísmicos, geodésicos, geoquímicos, etc.) posibilita la acción de las autoridades correspondientes (ejidales, municipales, estatales, etc.) para evitar un desastre similar al ocurrido durante el último periodo eruptivo del volcán El Chichón. Ésta detección es factible dado un monitoreo constante y fiable de diversos parámetros y la integración de las diversas observaciones; en este caso en particular el análisis de las especies de azufre presentes en el lago cratérico aportará información valiosa al monitoreo volcánico.

Con este fin, se aprovechó la presencia del lago cratérico en el volcán Chichón y su relación con el sistema hidrotermal/magmático, para detectar cambios en el comportamiento de las distintas

manifestaciones de la actividad del volcán dado que el lago interactúa con los gases hidrotermales, magmáticos, cuerpos intrusivos, sedimentos, y minerales de las rocas adyacentes.

El lago representa indirectamente una “ventana” a través de la cual se puede observar el comportamiento del volcán, y cuyo monitoreo permite la detección de variaciones en parámetros fisicoquímicos y geoquímicos que pueden interpretarse con propósitos de prevención y mitigación de diversos riesgos asociados a la actividad volcánica, como ha sido el caso de los lagos cratéricos: “Laguna Caliente” del volcán Poás, Costa Rica (Brantley et al., 1987; Brown et al., 1989; Mora-Amador, 2010), del volcán Ruapehu, Nueva Zelanda (Giggenbach, 1974; Giggenbach y Glover, 1975; Hurst y Dibble, 1981), del cráter Yugama del volcán Kusatsu-Shirane, Japón (Ohashi, 1919; Minakami, 1939; Satake y Saijo, 1974; Osaka et al., 1980; Takano, 1987). En estos volcanes el monitoreo de diversas especies presentes en el lago, así como sus características fisicoquímicas han contribuido a la detección de periodos de inquietud que puedan significar la reactivación de los volcanes, así como al entendimiento de los procesos hidrotermales/magmáticos.

En particular el monitoreo de las variaciones en las concentraciones de las especies de azufre que se forman a partir de las interacciones entre los gases hidrotermales o magmáticos (H_2S y SO_2) con el agua del lago como los sulfatos (SO_4^{2-}) y politionatos ($S_xO_6^{2-}$) ha demostrado que existen relaciones entre las variaciones de estas especies y cambios en la actividad volcánica de diversos volcanes con lagos cratéricos. En el volcán Kusatsu-Shirane las variaciones en las concentraciones de politionatos y sulfatos mostraron un comportamiento inversamente proporcional entre sí y coincidieron exactamente con la frecuencia de sismos y erupciones subsecuentes (Takano y Watanuki, 1990); en el volcán Ruapehu se encontró que la concentración total de politionatos ($\sum S_xO_6^{2-} = S_4O_6^{2-} + S_5O_6^{2-} + S_6O_6^{2-}$) es un buen indicador de los cambios en la actividad fumarólica subacuosa en el lago cratérico (Takano et al., 1994), mientras que en el Poás las variaciones de los politionatos fueron el predictor más confiable de la renovada actividad freática, disminuyendo sus concentraciones 3 meses antes del inicio de las erupciones de junio de 1987 (Rowe et al., 1992).

Por tanto el análisis de estas especies y sus variaciones temporales pueden ser precursores importantes de los cambios en la actividad volcánica del volcán El Chichón.

Por otra parte el método de análisis seleccionado fue la cromatografía de líquidos de alta resolución HPLC, dado que, a pesar de haber otros métodos analíticos para la determinación de Politionatos y especies de azufre como: Titulaciones (Goehring et al., 1949; Makhija y Hitchen 1979), espectrofotometría (Nietzel y DeSesa 1955; Urban, 1961; Kelly, 1969; Koh et al., 1989) y métodos electroanalíticos (Subrahmanya, 1955; Blasius y Munch, 1974), la cromatografía es por mucho el método más usado (Takano y Watanuki 1990; Takano et al., 1994; Miura, 1997; Martínez et al., 2000) dada su versatilidad y rapidez, así como amplia selectividad.

1.4 Área de Estudio

El Chichón es un estrato-volcán traquiandésítico que se localiza al noroeste del estado de Chiapas, sobre las coordenadas: 17°21'36.42" N, 93°13'47.07"O con 1250 msnm.

Es parte de los municipios de Chapultenango, Francisco León, Ostucán y Pichucalco. Yace sobre la placa litosférica Norteamericana cerca de su confluencia con las placas del Caribe y de Cocos y su edad aproximada es de 270 000 años (Lanphere, 1982).

La población más cercana se encuentra a poco menos de 5 km del cráter y la distancia aproximada a la capital de Chiapas, Tuxtla Gutiérrez es de 70.8 km y a la Ciudad de Villahermosa Tabasco, es de 80 km.

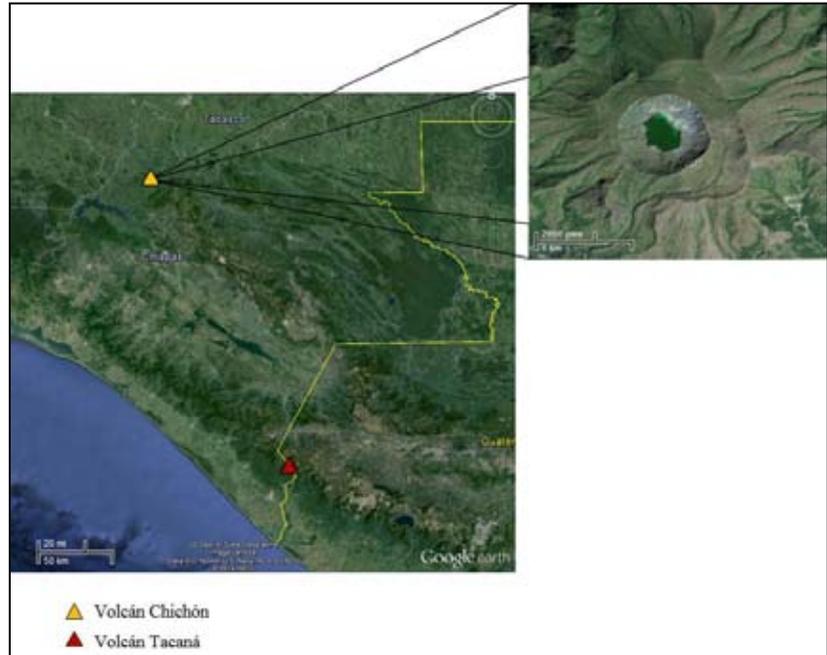


Figura 1.1. Ubicación de los volcanes El Chichón y Tacaná. Tomada de Google Earth

El volcán se compone de 2 cráteres y domos, cuyo volumen estimado es 26 km³. En la parte superior, se compone del cráter principal llamado cráter Somma, con un diámetro de 2 km, y una elevación máxima de 1150 msnm, cuyas pendientes internas son muy pronunciadas, y las externas poco pronunciadas (Macías et al. 2008). Dos domos se localizan en la circunferencia del cráter; en las zonas Noreste y Suroeste, así como los restos del cráter Guayabal al Sureste (Macías et al., 2008). Dentro del cráter Somma, se encuentra el cráter objeto de estudio de este trabajo, producto del periodo eruptivo de 1982, el cual mide aproximadamente 1000 m de diámetro y 300 m de profundidad (Duffield et al., 1984).



Figura 1.2. Vista del lago desde el lado este del cráter.

Dentro del cráter se encuentra un lago ácido y caliente que surgió poco después de la erupción de 1982 (Casadevall et al., 1984), así como puntos de descarga de aguas termales y de emisiones fumarólicas. Su tamaño es variable temporal y espacialmente debido a los cambios en las tasas de descarga de aguas termales y en menor grado por las condiciones meteóricas.

1.4.1 Entorno Geotectónico

El volcán El Chichón se encuentra en la Sierra madre de Chiapas (un cinturón montañoso de rocas sedimentarias plegadas del Mesozoico y Terciario que forman el centro y norte de Chiapas), cerca de la zona de fallamientos laterales llamada Motagua-Polochic (Macías, 2005). Los ejes plegados tienen una tendencia Noroeste y generalmente se hunden hacia esta dirección por debajo de sedimentos del Plioceno y posteriores de la llanura costera del Golfo de México (Duffield et al., 1984). Forma parte del Arco Volcánico Chiapaneco (CVA, por sus siglas en inglés), dicho arco posee una edad entre el Plioceno y la actualidad (Macías, 2005), cuya parte central abarca un área de 49000 km² en la cual existen al menos 10 estructuras volcánicas cuya formación se debe a episodios de resurgencia (Mora et al., 2007). Como se muestra en la Figura 1.3, el CVA se localiza entre el cinturón volcánico transmexicano (TMVB, por sus siglas en inglés) y el Arco Volcánico de Centro América (CAVA, por sus siglas en inglés). El volcán yace sobre la placa litosférica Norteamericana, cerca de su conjunción con las placas de Cocos y del Caribe. La placa de Cocos subduce bajo la del Caribe y la Norteamericana, las cuales a su vez están separadas por una zona de fallas transformantes laterales (Duffield et al., 1984). Como se observa en la Figura 1.3 se localiza en unión de 3 estructuras principales: (1) el sistema de fallas de Chapultenango, (2) el sinclinal de Buena Vista con un patrón escalonado y (3) la falla de San Juan que pasa por debajo del volcán y actúa como un sistema de alimentación de magma K-alcalino. Estas estructuras se deben a un régimen de deslizamientos generados durante el Mioceno Tardío (García-Palomo et al., 2004).

Las rocas del basamento expuestas en la vecindad de El Chichón tienen un rango de edad de mediados del Cretácico al Mioceno. Formaciones del Cretácico medio y superior de piedras calizas dolomíticas están expuestas a cerca de 6 km al Este del volcán, en el centro del núcleo de un anticlinal con hundimientos hacia el noroeste.

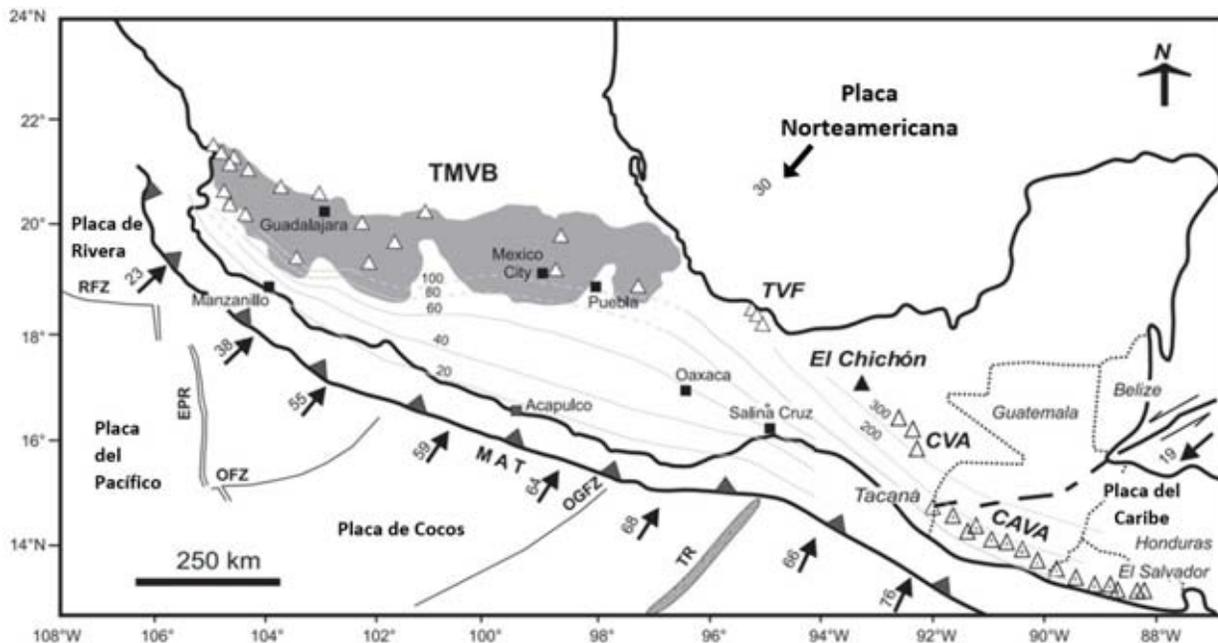


Figura 1.3. Ubicación del Volcán El Chichón y su entorno tectónico. Modificado de García-Palomo et al., 2004.

Estas rocas cretácicas se encuentran sobre una secuencia de rocas del terciario que incluyen formaciones del Paleoceno, Eoceno y del Mioceno que consisten predominantemente de areniscas y limolitas epiclásticas intercaladas (Duffield et al., 1984).

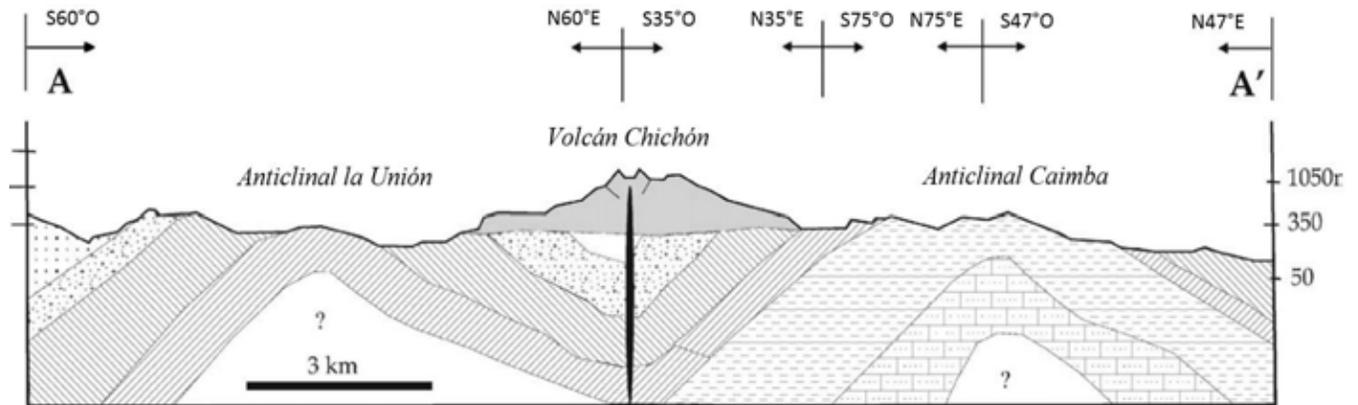


Figura 1.4. Sección transversal del emplazamiento del volcán El Chichón en el sinclinal de Buena Vista. Modificado de García Palomo et al., 2004.

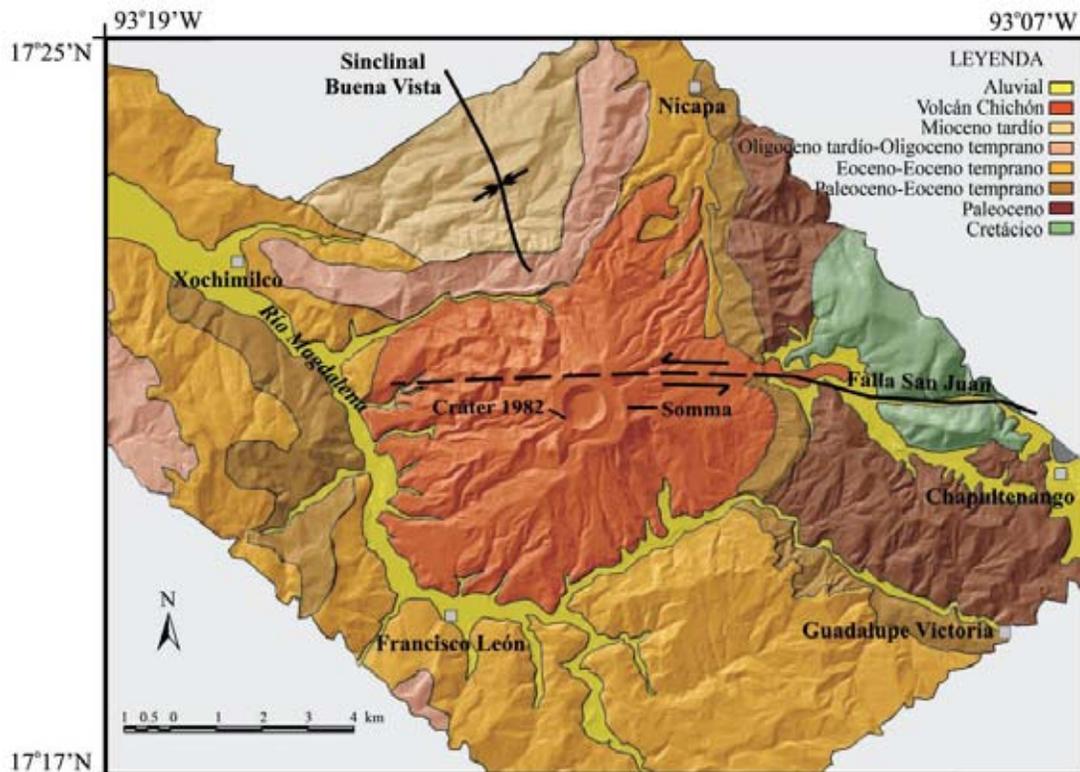


Figura 1.5. Geología del volcán El Chichón. Tomada de Macías, 2004

CAPITULO 2. MARCO TEÓRICO

2.1 Antecedentes

2.1.1 Lagos Cratéricos

Los lagos cratéricos son cuerpos freáticos someros que forman parte de sistemas hidrotermales pertenecientes a un volcán, se encuentran en distintos tipos de volcanes, i.e., estratovolcanes, calderas, maars y otros, bajo condiciones eruptivas, geológicas y ambientales diversas: destrucción de domos, al formarse calderas, etc. Su comportamiento y características fisicoquímicas dependen principalmente de las interacciones agua-roca que suceden entre el agua del lago y los minerales de los materiales en contacto (cuerpos intrusivos, rocas, sedimentos, depósitos de escombros y cenizas, etc.), de las variaciones en la composición y tasa de descarga de fluidos hidrotermales y de los regímenes meteorológicos de la zona.

Pasternack y Varekamp (1997) introdujeron un sistema de clasificación de lagos cratéricos basados en sus características físico-químicas y nivel de actividad, como se muestra en la Figura 2.1.

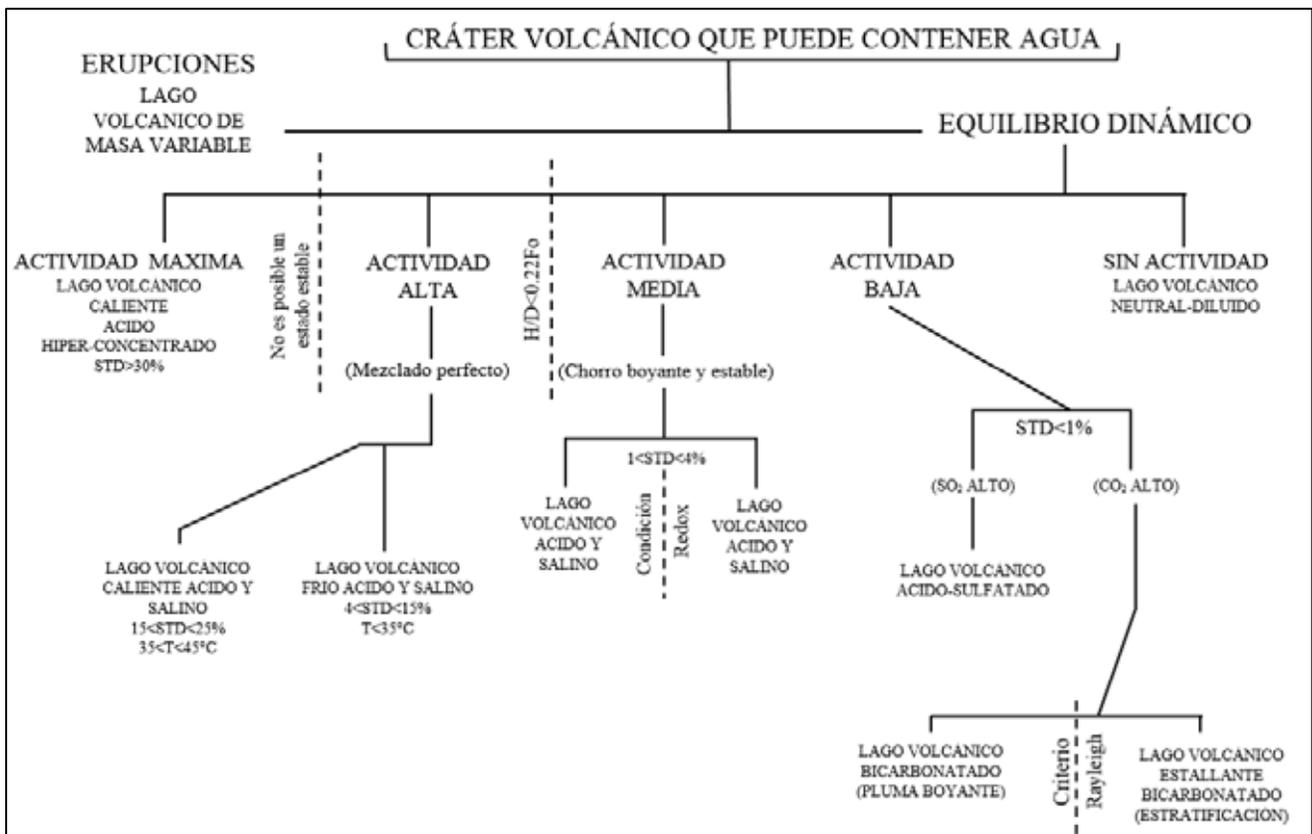


Figura 2.1. Clasificación de lagos cratéricos. Modificado de Pasternack y Varekamp, 1997

El volcán El Chichón fue clasificado bajo este esquema por Rouwet et al. (2014) de Baja Actividad (*Low Activity*) dado que consiste en un cuerpo de agua calentado por vapor sin una entrada evidente de tipo chorro, i.e., un lago ácido sulfatado con 10 g/L de Sólidos Totales Disueltos.

2.1.2 Monitoreo Hidrogeoquímico de lagos Cratéricos

La dinámica de los lagos cratéricos en volcanes activos generalmente representan el comportamiento general de las interacciones entre el lago y cuerpos intrusivos o el sistema hidrotermal del volcán y sus cambios composicionales pueden responder a variaciones fisicoquímicas del sistema hidrotermal/magmático, por lo que su monitoreo a corto y largo plazo constituye una herramienta fundamental en el entendimiento de los fenómenos físicos, tectónicos y geoquímicos del volcán, en la elaboración de diagnósticos y pronósticos de su actividad y detección de periodos de inquietud que puedan representar amenazas a la seguridad de las poblaciones aledañas. Friedlaender en 1989 describe el lago cratérico del Mt. Ruapehu como “un condensador de vapor que esconde hasta cierto punto la actividad del volcán, también actúa como un calorímetro, recolector de químicos y una plataforma de medición que permite la fácil medición de actividad volcánica integrada”.

Diversos volcanes con lagos cratéricos (Poás, Costa Rica; Ruapehu, Yugama, Japón, Soufrière, Monserrat; etc.) han sido ampliamente vigilados desde este punto de vista y junto con estudios sísmicos, geodésicos y geológicos ha sido posible tener un mejor entendimiento de los sistemas hidrotermales/magmáticos de estos volcanes y se han podido formular estrategias que coadyuven a la mitigación de los riesgos asociados a dichos sistemas (erupciones, lahares, contaminación atmosférica, avalanchas de escombros, etc). A continuación se presentan algunos ejemplos de estudios que relacionan las variaciones fisicoquímicas de lagos cratéricos y diversos parámetros volcánicos:



Figura 2.2. Volcán Poás, Costa Rica. Tomada de Google Earth

a) Volcán Poás, Costa Rica

Es un estratovolcán basáltico andesítico ubicado aprox. a 35 km al noroeste de la Cordillera Central de Costa Rica ($10^{\circ}12'00''$ N y $84^{\circ}13'58''$ W A 2708 m sobre el nivel del mar), que posee un lago cratérico llamado *Laguna Caliente*. Éste se caracteriza como extremadamente ácido y caliente con una composición del agua de tipo clorurada-sulfatada rica en elementos formadores de rocas y partículas finas de azufre nativo, su volumen y área son muy variables. (M. Martínez et al., 2000).

El sistema hidrotermal de este volcán es alimentado con aportes térmicos y volátiles provenientes de un cuerpo de magma superficial

cuya superficie superior se cree está a una distancia aproximada de 500 m del fondo del cráter. (Rymer and Brown, 1989). Las variaciones observadas del lago, como: temperatura, volumen, profundidad y composición química) obedecen a los factores meteorológicos, climáticos, la entrada de calor al sistema, interacciones con un cuerpo intrusivo somero y el sistema hidrotermal y la actividad sísmica en la cima (Brown et al., 1989, 1991; Rowe et al., 1992a, b).

En el año 2000 M. Martínez et al., presentaron un trabajo sobre la correlación entre variaciones de distintos parámetros del volcán Poás, durante los años 1993-1997 en Laguna Caliente. Durante éste periodo el lago presentó características de 3 distintos tipos de actividad de lagos cratéricos (según Pasternack and Varekamp, 1997):

Tabla 2.1. Etapas de actividad el volcán Poás durante el periodo 1993-1997

Periodo	Tipo de actividad	Características del lago		
		pH	Temperatura (°C)	Concentraciones SO ₄ ²⁻ + Cl (%)
Enero 1993-febrero 1995	Máxima	≈0	≥ 45	17.7-1.8
Marzo-septiembre 1995	Alta	0-3-1	45	1.3-2.8
Octubre 1995-diciembre 1997	Media	1.2	35	< 1

Estas variaciones en las propiedades fisicoquímicas del lago representaron una migración en la actividad de 2 bocas activas; la primera situada en el centro del cráter que formó un cono de 40 m de alto tras una fase de actividad freatomagmática y la segunda localizada a 150 m al Norte del cono piroclástico (Rymer et al., 2000). El estado del lago cambió su naturaleza de hipersalino y caliente a ácido-salino; el primer episodio corresponde a un periodo donde el centro de la actividad subterránea se encontraba bajo el cráter, mientras que el segundo episodio se debió al regreso de la actividad hacia el cono piroclástico. Esta migración constante de la fuente de la actividad entre las 2 bocas mencionadas, ha sido una característica en el volcán Poás (Martínez et al., 2000).

En particular el mayor riesgo que representa el incremento de la actividad del volcán Poás es de naturaleza ambiental; ya que la descarga de gases ácidos directamente a la atmósfera (en los periodos en que desaparece el lago, o la actividad de desgasificación migra fuera del lago) contribuye a la generación de lluvia ácida que, dependiendo de diversos factores (dirección y velocidad del viento, composición de los gases, grado de deposición de los ácidos y regímenes de lluvia) tiene consecuencias negativas a la población local ya que afecta áreas de cultivo, ganadería, y la salud humana (Martínez et al., 2000).

Rymer et al., en el año 2000, remarcaron la importancia del comportamiento del lago, como un amortiguador del sistema volcánico, ya que al desaparecer el lago i.e.g., en 1989, la actividad eruptiva y emisión de gases aumentaron con consecuencias ambientales y de salud mencionadas anteriormente.

b) Mt. Ruapehu, Nueva Zelanda



Figura 2.3 Volcán Mt. Ruapehu, Nueva Zelanda.
Tomada de Google Earth

Es un estratovolcán andesítico localizado en la Isla Norte de Nueva Zelanda ($39^{\circ}16'54.08''$ S $175^{\circ}33'53.50''$ E, 2554 msnm). Forma parte del Centro Volcánico de Tongariro que yace en el extremo sur de la zona volcánica de Taupo (TVZ, por sus siglas en inglés). Abarca una extensión de 180 km de longitud y 60 km de ancho (Tanaka et al., 1997). Posee un lago cratérico altamente mineralizado en la cima. Su actividad ha sido principalmente freática, salvo por la erupción magmática de 1945 junto con numerosas explosiones hidrotermales menores originadas de las bocas dentro del cráter (Takano et al., 1994).

Algunas erupciones sucedidas durante periodos eruptivos del volcán han desencadenado lahares

que han resultado en importantes pérdidas humanas y materiales (Nairn et al., 1979), por lo que el monitoreo del lago es una labor importante

que se ha llevado a cabo constantemente desde el año 1966 realizando mediciones de temperatura, nivel y composición del lago (Hurst et al., 1991).

En particular se han realizado analisis geoquímicos del agua del lago con propositos de monitoreo volcánico: Giggenbach (1974), Giggenbach y Glover (1975), Giggenbach (1983); en éstos trabajos de emplearon las mediciones de pH y las relaciones Mg/Cl para evaluar la actividad volcánica en el periodo 1966-1973, observaron que durante periodos que precedian erupciones de ceniza, las relaciones Mg/Cl se mantenían practicamente constantes por periodos de 6 a 12 meses, indicando una reducción en la tasa de descarga fumarólica debida posiblemente al bloqueo de conductos. Por lo que concluyeron que una tasa constante de Mg/Cl puede ser una señal precursora de una erupción inminente de ceniza.

Por otra parte Takano et al., en 1994 determinaron la presencia y concentración de politionatos ($S_xO_6^{2-}$) acuosos en el lago cratérico de Mt. Ruapehu en el periodo 1968-1991 y encontraron que la concentración total de estos aniones fue un buen indicador de cambios en la actividad fumarólica del lago cratérico y de la actividad volcánica y realizaron una clasificación de estados de actividad del volcán durante el periodo mencionado, basados en las relaciones molares de $S_xO_6^{2-}/Cl^-$, se determinaron 3 etapas en función de los tipos de actividad volcánica, concentraciones de politionatos, relaciones Mg/Cl, como se muestra en la tabla 2.2:

Tabla 2.2. Etapas eruptivas del volcán Kusatsu-Shirane en el periodo 1968-1991

Etapa	Periodo	Concentración de Politionatos	Relación Mg/Cl	Actividad Volcánica	Interpretación
1	Principios de 1986-Finales de 1987.	Baja o nula, sin erupciones notables	Baja y constante	2 erupciones menores el 8 y 9 de Febrero, 1986 antecedidas precedidas y por numerosos sismos tipo A y B. Erupciones pequeñas el 24 de Agosto de 1987. Frecuentes olores a H ₂ S	La ausencia o bajas concentraciones de politionatos sugieren que las fumarolas subacuosas fueron desactivadas dada la disminución de actividad magmática bajo el fondo del lago y/o existía una barrera al paso de los gases fumarólicos provenientes de niveles más profundos.
2	Finales de 1968-mediados de 1969, Medios de 1970-Finales de 1970, Principios de 1973-Mediados de 1975, Medios de 1982-Finales de 1985 y Principios de 1988-Principios de 1991.	Alta, con erupciones freáticas menores	Alta y constante	Altas concentraciones de Politionatos descendieron rápidamente hasta cero antes o inmediatamente después de erupciones mayores. A menudo los descensos repentinos eran seguidos por un rápido aumento y una caída rápida subsecuente.	Posiblemente las concentraciones elevadas de politionatos representan incrementos en la presión interna de un cuerpo magmático subyacente que causó el ascenso de magma o de volúmenes de gas.
3	1968, Finales de 1969-principios de 1970,	Baja o nula, con frecuentes erupciones freáticas y/o freatomagmáticas	Altos y en aumento	Intensa actividad volcánica acompañada de grandes erupciones freatomagmáticas, Fuertes olores a SO ₂ . temperaturas del lago mayores a la etapa 1. Descenso de Politionatos en meses o días que inmediatamente precedieron las mayores erupciones freatomagmáticas.	El fuerte olor a SO ₂ en la orilla del lago sugiere una inyección de gases ricos en SO ₂ hacia el lago desde fumarolas subacuosas. El rápido ascenso y descenso de politionatos se observó después de una erupción fuerte, esto puede ser explicado por una disminución temporal de la relación SO ₂ /H ₂ S de los gases y una reducción en la cantidad de fluidos hidrotermales inyectados al lago.

En la Etapa 3 las relaciones Mg/Cl fueron altas con tendencia a aumentar, lo cual está asociado a la entrada de magma fresco, mientras que en las Etapas 1 y 2 las relaciones Mg/Cl son bajas y prácticamente constantes, por lo que Takano sugirió que las variaciones de politionatos en el agua del lago cratérico indican, indirectamente, fluctuaciones en la actividad de los gases volcánicos en el Mt. Ruapehu, un comportamiento que ya se había observado en los lagos crátericos del volcán Poás, Costa Rica y el volcán Kusatsu-Shirane, Japón. Concluyeron que las variaciones en la concentración y especiación de politionatos acuosos muestran correlaciones cercanas con los eventos sísmicos y volcánicos registrados en el Mt. Ruapehu durante 20 años; el rápido descenso de las concentraciones de politionatos fue un indicador importante de erupciones inminentes, y se puede interpretar como el aumento en las relaciones de gases $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{S}$ provenientes de las fumarolas sumergidas, que está ligado al comienzo de actividad eruptiva intensa.

c) Volcán Kusatsu-Shirane, Japón



Figura 2.4. Volcán Kusatsu-Shirane, Japón. Tomada de Google Earth

Se encuentra a cerca de 150 km de Tokyo, Japón ($36^{\circ}37'N$, $138^{\circ}32'E$, 2114 msnm). Es un sistema volcánico andesítico que consiste en un estratovolcán (Moto-Shirane) en cuya cima se encuentran numerosos conos y un grupo de cráteres jóvenes, 3 de ellos, el Karagama, Yugama y Mizugama muestran actividad hidrotermal intensa (Takano y Watanuki, 1990). El lago del cráter Yugama es altamente ácido ($\text{pH}\approx 1.2$) y mineralizado (aprox. 1% de sales), tiene una extensión de cerca de 270 m de diámetro y 27m de profundidad máxima y su temperatura siempre es superior a la atmosférica.

Las fumarolas subacuosas existen en el centro del lago, así como zonas de efervescencia (Shimoya,

1984). Takano y Watanuki (1990), presentaron un trabajo sobre el monitoreo de las erupciones volcánicas del cráter Yugama a través de oxianiones

de azufre, durante el periodo de mediados de 1960 hasta mediados de 1988, dentro de este tiempo el cráter Yugama manifestó una etapa de actividad desde 1982 hasta 1984. A través del análisis de politionatos se lograron observar las siguientes características: (1) Durante los años que precedieron a la erupción de 1982 las relaciones Al/Cl , Mg/Cl , $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}$, $\text{S}_x\text{O}_6^{2-}/\text{Cl}$, Ca/Cl no presentaron cambios significativos (fig. 2.5), (2) dos meses antes de la erupción freática del 26 de octubre de 1982 los politionatos habían desaparecido por completo (fig. 2.5), (3) Durante periodos cortos de quietud después de la primera erupción, las relaciones $\text{S}_x\text{O}_6^{2-}/\text{Cl}$ incrementaron y luego disminuyeron junto con el incremento de la actividad volcánica (explosiones y enjambres sísmicos) (fig. 2.6), (4) Durante cada erupción, los cambios en las relaciones de sulfatos fueron opuestas a las de los politionatos (fig. 2.6):

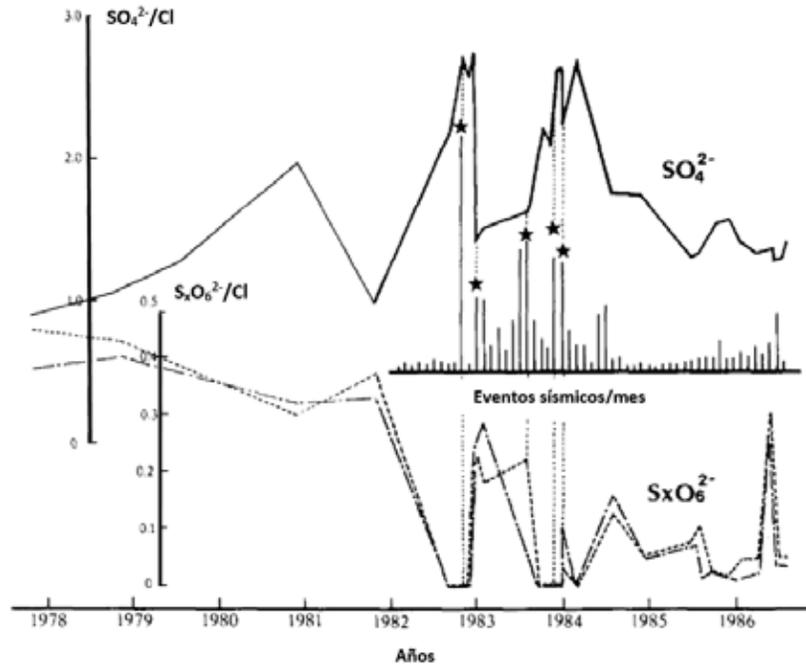


Figura 2.5. Variaciones en concentraciones de sulfatos/cloruros y politionatos/cloruros respecto a los eventos sísmicos en el Cráter Yugama. Tomada de Takano y Watanuki, (1990)

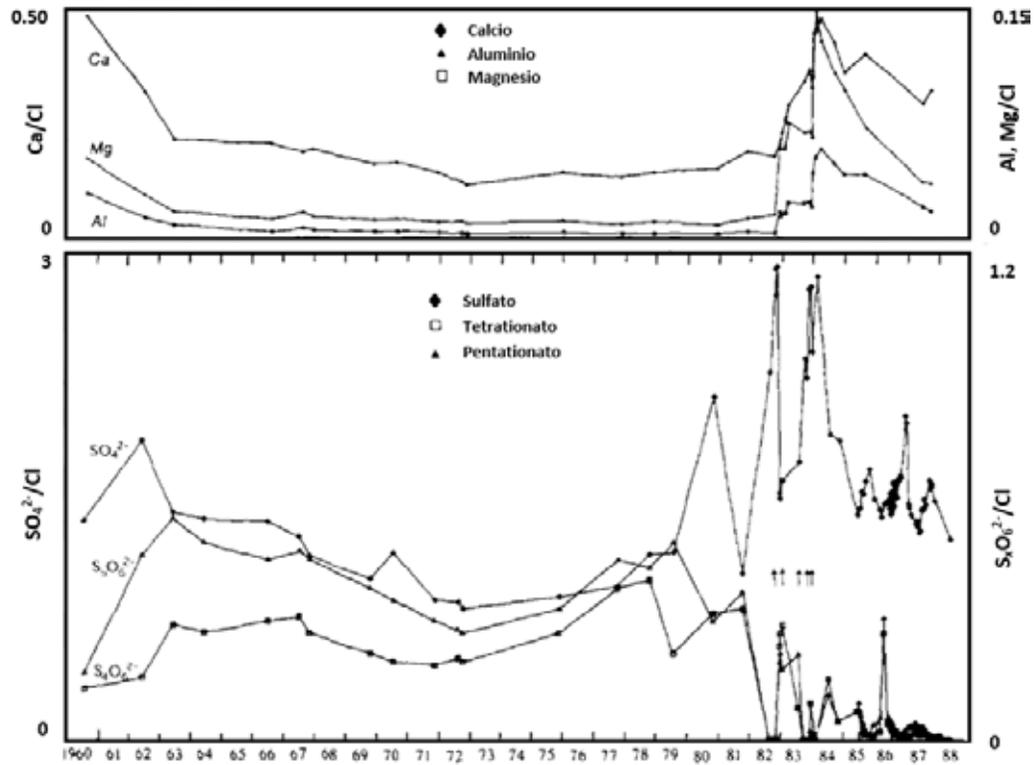


Figura 2.6. Variaciones de tetra-, pentatitanato y sulfato y aluminio, calcio y magnesio como relaciones con cloruro. Las flechas negras muestran los eventos eruptivos. Tomada de Takano y Watanuki, (1990).

Con lo cual se deduce que existe una fuerte relación entre las concentraciones de sulfatos y Politionatos y la actividad de las fumarolas subacuáticas. Con ello Takano y Watanuki, proponen que los gases H_2S y SO_2 provenientes de las fumarolas subacuáticas interactúan en el lago, produciendo azufre nativo, sulfato, politionatos junto con otras especies de azufre (Fig. 2.7); de estas especies, los politionatos y sulfatos son los que muestran más variaciones en sus concentraciones, las cuales están dada por las tasas de descarga y/o las relaciones H_2S/SO_2 de los gases fumarólicos:

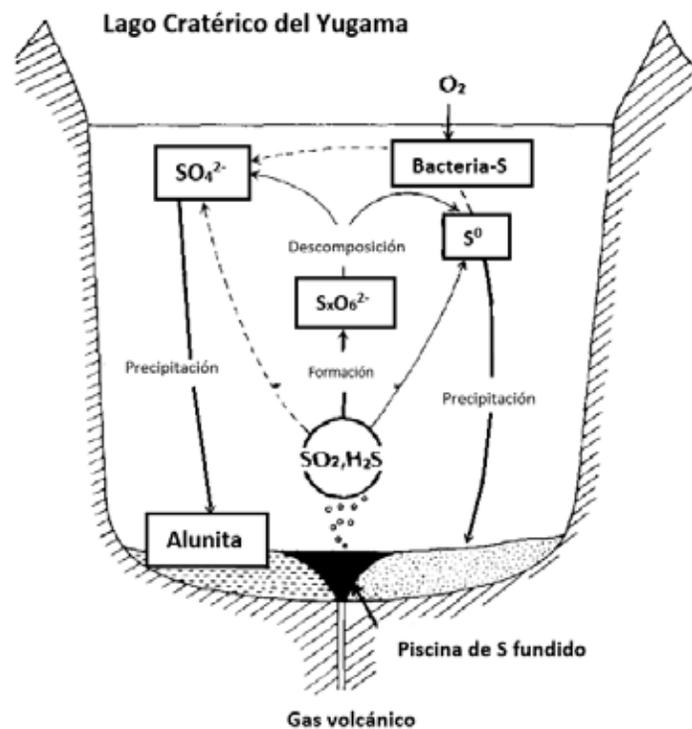


Figura 2.7. Ciclos de las especies de azufre en el lago del Cráter Yugama. Las líneas punteadas representan las vías menos posibles. Tomada de Takano y Watanuki, (1990).

Adicionalmente Goehirng (1952) sugiere que hay una mayor producción de politionatos cuando hay inyecciones de gases con relaciones H_2S/SO_2 más altas en solución acuosa. En sus conclusiones, Takano y Watanuki(1990), resaltan la importancia de los indicadores químicos para propósitos de monitoreo de la actividad de volcanes activos, siendo los politionatos y sulfatos como iones en solución (en el caso de volcanes con lagos cratéricos) indicadores importantes de cambios en la actividad fumarólica subacuática, como se observó en el cráter Yugama durante el periodo de actividad de 1982-1983.

Además del monitoreo geoquímico del origen y especiación de los oxianiones de azufre, sugieren que se realicen complementariamente estudios de la contribución biótica a las variaciones de las concentraciones de las especies de azufre.

2.2 Monitoreo del Volcán El Chichón



Figura 2.8. Volcan ElChichón. Tomada de Google Earth

El monitoreo de diversos parámetros geoquímicos y geofísicos del volcán El Chichón comenzó a partir de su último periodo eruptivo; (28 de marzo-4 de abril de 1982), después del cual se observó la formación de un lago cratérico (Casadevall et al., 1985), las primeras observaciones realizadas el 25 de abril de 1982 mostraron la aparición de 3 pequeños lagos en el área antes ocupada por el domo central, que en Noviembre de ese año se fusionaron en un gran lago cuyas dimensiones aproximadas eran 650 m de longitud y de 200 a 450 m de amplitud, que cubrían un área de $1.4 \times 10^5 \text{ m}^2$, o cerca de 15% del área dentro del borde del cráter (Casadevall et al., 1985). Desde entonces ha variado su tamaño, volumen y profundidad así como características fisicoquímicas y geoquímicas (Armienta y De la Cruz-Reyna, 1995; Taran et al., 1998; Armienta et al., 2000, 2008; Rouwet et al., 2009), sin que haya desaparecido desde su formación.

2.2.1 Caracterización inicial del lago

a) Fumarolas

En Enero de 1983 el lago era de un color amarillo verdoso y el agua del lago contenía partículas finas suspendidas de azufre nativo ortorrómbico, desde la superficie del lago emanaban gases constantemente, ese año cerca de 2 docenas de fumarolas fueron observadas en el piso del cráter y en las paredes inferiores, la mayoría tenían temperaturas cercanas al punto de ebullición del agua a esa altitud. Varias bocas tenían temperaturas tan altas como 115°C y una se midió como 446°C . Estas fumarolas y concentrados fueron ricos en agua (> 99% en Vol.) con concentraciones traza de CO_2 , CH_4 , H_2 , H_2S y SO_2 . Los gases CO , HCl y HF no fueron detectados (Casadevall et al., 1984).

b) Agua del lago

El agua del lago en enero del 1983 varió de 52°C a 58°C , tenía un pH de 0.5 y contenía 235 mg/L de sólidos suspendidos (24% de los cuáles eran azufre elemental) y los

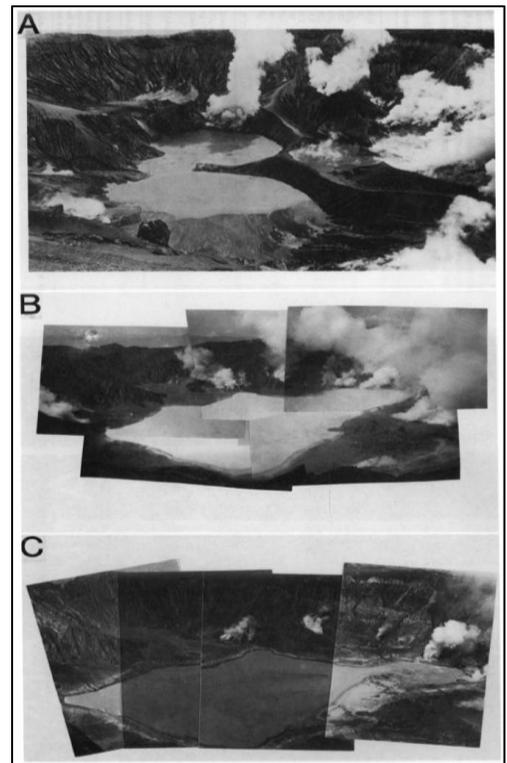


Figura 2.9. Evolución del lago cratérico; (A) junio 1982, (B) enero 1983 y (C) abril 1983. Tomada de Casadevall et al., 1984.

sólidos disueltos estaban presentes en una concentración de 34 g/L (145 veces la cantidad de sólidos suspendidos), en octubre de ese mismo año la temperatura era de 42°C con un pH de 1.8. Los aniones y cationes totales tuvieron concentraciones casi idénticas; 751 meq L⁻¹ y 766 meq L⁻¹ respectivamente (Casadevall et al., 1985).

c) Sedimentos del lago

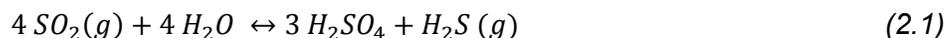
Se analizaron sedimentos depositados en el sur del lago, éstos consistían en tefra procedente de las paredes del cráter cuya composición era principalmente fragmentos de roca pómez y traquiandesítica con menos de 1% vol. de azufre elemental. La composición general de los sedimentos reflejó pérdidas significativas de Fe, Ca, Mn, Mg al ser comparadas con traquiandesitas sin alteración (Casadevall et al., 1985).

d) Microbiología

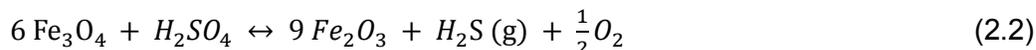
Se analizó la presencia de microorganismos en el agua, pero éstos no fueron detectados en las muestras ni en medios enriquecidos, esto pudo deberse a que el lago se acababa de formar y poseía una temperatura relativamente alta (52-58°C), un pH bajo (0.56) y altos niveles de H₂S (Casadevall et al., 1985).

e) Azufre en el sistema Hidrotermal Post-Eruptivo

Casadevall et al., 1983 también analizaron la dinámica del lago, afirman que éste cubre las interacciones entre un sistema hidrotermal activo (expuesto tras las erupciones de 1982) y el sistema magmático activo y propusieron que las variaciones en su comportamiento son el resultado de distintos procesos físicos y geoquímicos que comprometen la transferencia de calor, agua y constituyentes disueltos. Respecto a la presencia de azufre, determinaron que el H₂S debió ser el gas de azufre dominante en equilibrio con el magma mientras que, a través de mediciones de plumas estratosféricas mostraron que el SO₂ fue el principal gas de azufre liberado durante las erupciones (entre 3.3 y 13.4 ± 25% x10⁶ ton.), lo cual fue favorecido por la reducción de la presión confinante después de las erupciones de 1982, aunque las reacciones con el agua subterránea causaron la hidrólisis del SO₂ formando H₂S y H₂SO₄:



Estos autores propusieron que este mecanismo es responsable parcialmente del H₂S liberado en la pluma inactiva y responsable parcial o totalmente del SO₄ disuelto en el lago. Otro proceso posible de formación puede ser por la reducción del sulfato por el hierro de las rocas de El Chichón:



La tefra transportada desde las paredes del cráter hacia el lago es un suministro constante de hierro reducido. Cualquiera de los dos mecanismos propuestos produce H_2S el cuál pasa a través del lago ácido hasta la atmósfera. El mayor reservorio de azufre presente en el sistema hidrotermal post-eruptivo es el azufre nativo contenido en los sedimentos (38 Ton.), cuyo origen posiblemente es debido a la oxidación inorgánica del H_2S (Casadevall et al., 1984):



Esta oxidación ocurre probablemente por la interacción del ácido sulfhídrico con el oxígeno atmosférico en la interface lago-atmósfera durante burbujeos vigorosos; al producirse el azufre elemental permanece temporalmente suspendido y eventualmente se deposita en el fondo del lago.

Después del análisis de estos parámetros geoquímicos, Casadevall et al., 1984 concluyeron, entre otras cosas, que:

1. El llenado inicial y pronto del lago posterior al periodo eruptivo de 1982 pudo deberse a la entrada de agua subterránea, mientras que el mayor aumento de volumen (entre los meses de julio y octubre) se atribuye a la lluvia.
2. La temperatura y pH del lago eran extremos pero no inusuales comparándolas con las de otros lagos cratéricos, la primera se debió probablemente a la entrada de calor proveniente del magma no expulsado bajo el lago, mientras que el pH bajo se considera resultado de la absorción del lago de gases evolucionados del cuerpo magmático de 1982, con algunas contribuciones del sistema hidrotermal previo a 1982.
3. La composición general del lago se atribuye a: (a) los sedimentos derivados de depósitos de tefra de 1982, (b) material magmático caliente no arrojado, (c) absorción de gases del cuerpo magmático de 1982, (d) filtración de fluidos formacionales de las rocas sedimentarias del basamento pre-volcánico.
4. Las variaciones entre las relaciones Cl/S del lago (20.5), de plumas (0.026) y fumarolas (0.62), se interpretan como la retención del lago del cloruro liberado por el magma y el sistema hidrotermal.
5. Las fuentes de azufre del sistema hidrotermal post-eruptivo parecen ser varias: la hidrólisis del SO_2 magmático, el lixiviado de sulfatos de la tefra y rocas de la pared el cráter y de rocas sedimentarias del basamento pre-volcánico.

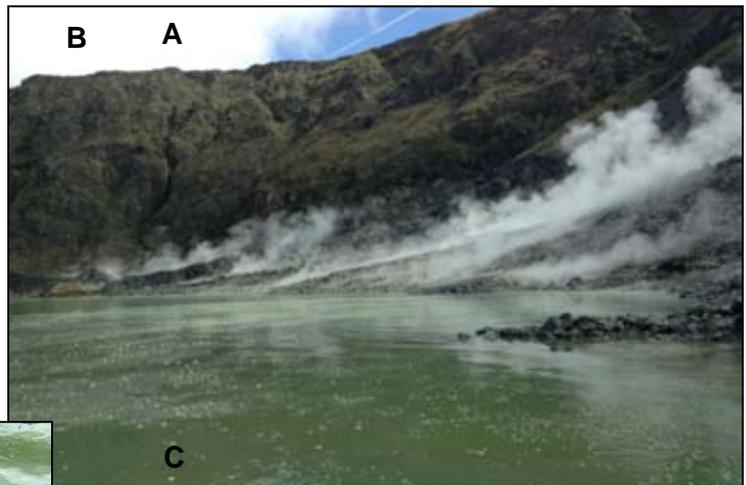
Futura actividad de El Chichón, incluyendo el crecimiento de un domo en el piso del cráter, se espera que afecte el estado del lago (nivel, temperatura, química). En general se considera el monitoreo geoquímico del lago cratérico como un parámetro principal para la vigilancia de la actividad del volcán El Chichón, en particular se expresa la importancia del azufre como un componente fundamental para el entendimiento de procesos hidrotermales/magmáticos del volcán, ya que su presencia y especiación están fuertemente relacionados con la dinámica de éstos sistemas y la existencia del lago permite la preservación de estas especies y su posterior análisis.

2.2.2 Sistema Hidrotermal



Figura 2.10. Lago cratérico del volcán El Chichón en Marzo del 2014

El cráter del volcán El Chichón posee diversas manifestaciones hidrotermales, como son el lago ácido ($\text{pH} \approx 2.2$), caliente ($T \approx 50^\circ\text{C}$) y de baja profundidad (1-10 m), estanques de lodo hirvientes, fumarolas, manantiales casi neutrales cálcicos- clorurados-sódicos, suelo por donde emanan gases. Depresiones en el lago con forma de embudo se encuentran en las principales entradas de gas hacia el lago. Dada la alta permeabilidad de los sedimentos del piso del cráter impiden (excepto en temporada de intensa lluvia) que haya manantiales meteóricos descendientes de baja temperatura (Rouwet et al., 2008).



Figuras 2.11. Fotografías del lago cratérico: (A) Vista del lago desde el Este del borde del cráter, (B) campo fumárolico del sector Noreste, (C) Burbujeo en el lago, (D) Espumas sulfatadas en el borde del lago



Figuras 2.12. Fotografías del arroyo Agua Roja



Dentro del cráter se encuentran varias zonas fumarólicas, siendo la principal, la que se localiza al Noreste. De la superficie del lago constantemente escapan gases burbujeantes a lo largo de las fracturas de dirección Este-Oeste y Noroeste-Sureste. Su volumen, tamaño y salinidad cambian periódicamente, sin embargo estos cambios no están relacionados directamente con los regímenes de lluvias (Rouwet et al., 2008; Armienta et al., 2014). Rouwet et al. (2008) propone que estos cambios se relacionan con el sistema de manantiales hirvientes casi neutrales; este sistema tiene un comportamiento periódico que incluye etapas de emisión de vapor puro y de descarga de agua que alimentan directamente el lago.

Dentro del cráter se encuentran varios campos fumarólicos, de los cuales el principal se encuentra en el lado Noreste. Fuera del cráter se presentan también manifestaciones hidrotermales en el flanco Nornoroeste, todas con descargas de temperatura entre 35°C y 80°C, que se localizan entre rocas volcánicas y rocas del basamento (Peiffer et al., 2011). Alrededor del volcán se encuentran numerosos manantiales de agua fría cuyo alto contenido de hidróxidos de hierro les aportan un color rojo, por lo que se han llamado Agua Rojas (AR) según reportan Peiffer et al., (2011). Estos investigadores identificaron dos acuíferos mediante el estudio de las composiciones isotópicas de estroncio en las distintas manifestaciones hidrotermales del volcán. Los manantiales termales AC y AT localizados en los flancos Sureste y Oeste del volcán son alimentados por un acuífero somero (Acuífero 1), mientras

que los manantiales localizados en las pendientes del Noroeste pertenecen a un acuífero más profundo (Acuífero 2).

A través de geotermómetros de Na/K y K/Mg, Peiffer et al., en 2011 identificaron las aguas del *acuífero 1* como inmaduras probablemente debido a la interacción de agua subterránea con los condensados de gas magmático dentro del edificio volcánico, mientras que el *acuífero 2* podría representar un fluido equilibrado profundo del manto a aproximadamente 230 °C. Concluyen con un modelo de 2 acuíferos aislados espacialmente, el acuífero 1 compuesto por rocas volcánicas se encuentra bajo el cráter y alimenta el manantial llamado *Soap Pool* ubicado al noreste del lago e indirectamente el lago. El *acuífero 2* se encuentra a una mayor profundidad al fondo del domo Noroeste y está constituido por rocas sedimentarias (calizas y evaporitas) probablemente mezcladas con rocas volcánicas relacionadas con las raíces del domo Noroeste y cuerpos intrusivos.

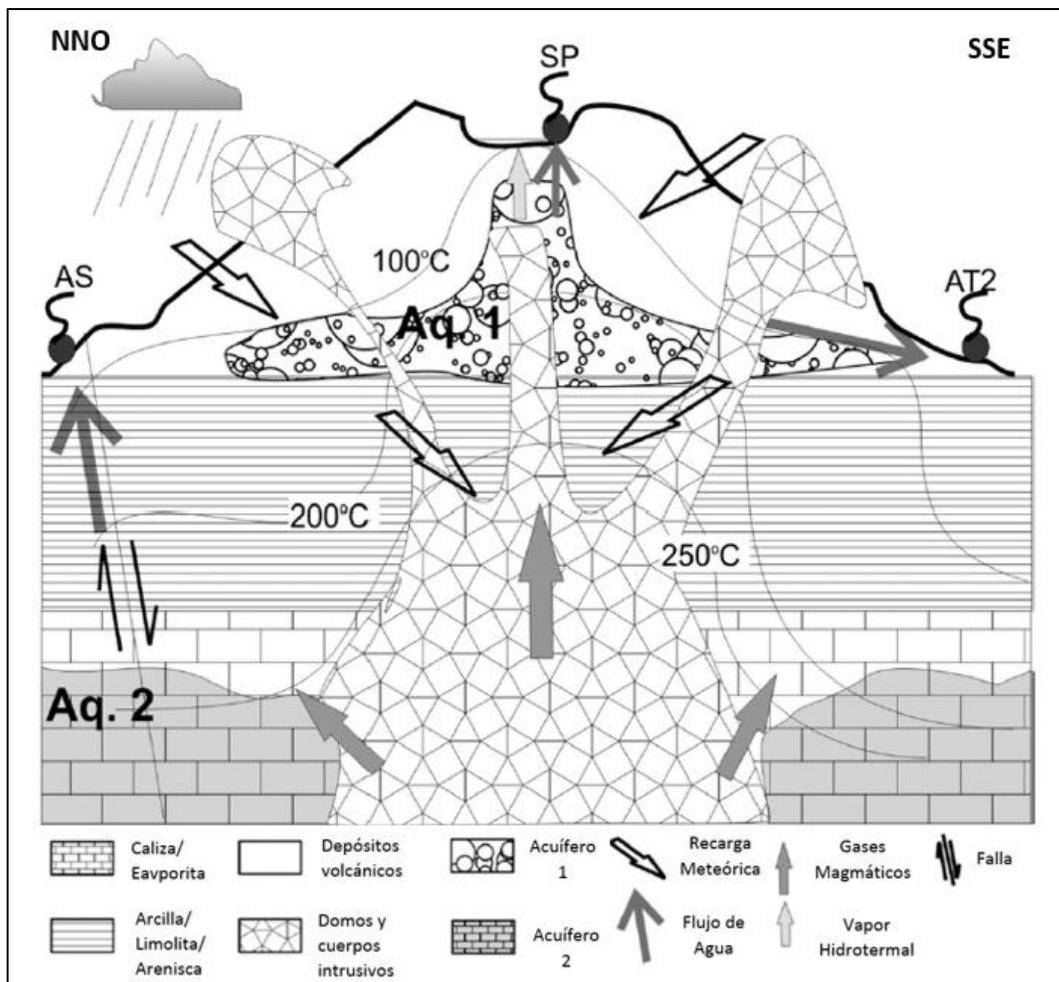


Figura 2.13. Sección transversal NNE-SSE del volcán El Chichón, en el que se observan los acuíferos 1 y 2. Modificado de Peiffer et al., en 2011

2.3 Monitoreo Actual



Figura 2.14. Localización de los sitios de muestreo del lago cratérico del volcán El Chichón. Tomada de Armienta et al.,

(UNICACH). En su trabajo Armienta et al.(2014) analizan el periodo de muestreo enero 2003-abril 2014, así como la interpretación general de las variaciones geoquímicas y fisicoquímicas del lago observadas durante ese tiempo respecto a la actividad volcánica. Estos análisis se llevaron a cabo en 6 sitios de muestreo en la orilla del lago en dirección Noreste-Este, en cada sitio se toman diferentes alícuotas para distintos análisis. Las variaciones observadas en estos sitios se resumen en la siguiente figura:

Recientemente Armienta et al.,(2014) sintetizaron parte del monitoreo geoquímico que se ha llevado a cabo en el lago desde su formación con el primer muestreo realizado en 1983 (Casadevall et al., 1985), y continuado a partir de 1985 por Armienta y colaboradores (Armienta y De la Cruz-Reyna 1995; Armienta et al., 2000). Posteriormente el monitoreo se ha realizado de manera más periódica gracias a una colaboración institucional entre el Laboratorio de Química Analítica del Instituto de Geofísica (UNAM) y la Universidad de Ciencias y Artes de Chiapas

Date	pH	T °C	A _μ S/cm	SO ₄	Cl	Na	K	Ca	Mg	B	SiO ₂
January 2003	2.5-2.57	31-35	1952-2080	327-357	24-32	25-28	5.6-7.1	22-32	13-17	<0.3	60-79
April 2003	2.18-2.24	29-35	3710-3950	702-759	45-58	42-52	10-12.3	42-49	16-17	1.5-1.9	92-123
May 2003	1.87-1.99	35-47	3980-4360	857-919	52-72	52-68	12.6-16.9	47-60	25-31	1.7-2.5	143-160
June 2003	2.11-2.12	ndat.	4170-4440	920-991	52-75	48-68	14.2-16.7	57-64	24-30	<0.3-1.8	169-172
July 2003	2.24-2.73	34-70	1188-2940	468-570	8-33	28-34	7.6-9.5	28-53	17-24	0.9-3.6	96-222
August 2003	2.21-2.25	31-41	2540-2640	429-538	16-18	20-24	5.4-5.6	26-28	13-16	1.2-1.9	77-95
November 2003	2.43-2.47	32-41	2010-2280	410-436	5-10	10-17	3.1-5.8	19-23	8-9	<0.3	52-78
May 2004	2.28-2.64	40-42.4	6350-7980	268-494	1645-1913	711-904	121-145	309-355	50-71	20.3-24.3	238-263
July 2004	1.97-2.71	38-50	5470-8100	395-541	1713-2068	710-824	119-142	327-342	75-87	18.5-19.5	218-230
October 2004	2.4-2.44	34-53	4080-4700	375-396	785-808	363-401	66.9-68.3	152-160	24-29	8.8-12.6	134-155
February 2005	2.31-2.4	34-50	3420-4550	560-639	325-400	240-322	41-47.3	92-120	22-24	6.3-8.7	154-191
October 2005	2.32-2.35	28-30	2420-2510	400-422	16-18	15-19	4.2-5.6	20-26	9-12	3.1-5.3	58-68
January 2006	2.13-2.23	30.4-36.0	3620-3800	688-763	17-18	30-31	7.9-9	35-77	23-24	1.7-2	102-103
October 2006	2.35-2.58	32.7-41.1	1458-2150	239-430	3-19	9-24	2.7-27.7	16-38	6-16	<0.3-1.7	67-103
May 2007	2.27-2.45	36-41.4	3040-6860	560-619	1275-1660	543-783	95-130.6	244-315	34-50	16.9-22.6	274-288
September 2007	2.34-2.59	34.4-54.2	4720-6140	558-710	933-1380	479-581	76.7-94.2	214-230	38-46	12.4-19.9	235-266
January 2008	2.46-2.64	31.8-38.2	2000-2780	344-436	165-283	77-110	15.7-21.6	43-69	14-26	3.5-5	90-127
March 2008	2.22-2.3	31.7-40.7	2990-3340	400-473	238-308	123-167	22.5-29.6	60-88	14-20	3.8-4.9	115-149
April 2008	2.38-2.51	32-38	2320-2800	341-500	188-381	115-202	21.7-36.3	70-108	13-22	1.6-3.2	124-192
January 2009	2.29-2.32	29.6-42.9	4100-4200	498-596	350-400	202-217	34.7-37.3	90-102	24-33	5.9-6.8	157-180
February 2009	2.34-2.43	26.2-39.8	3980-4390	485-536	495-600	215-298	37.3-53.3	89-114	19-27	7.7-9.3	156-187
March 2009	2.26-2.31	28.8-39.1	4450-4670	521-549	448-490	231-252	42-44.3	97-105	18-24	7.9-8.3	181-196
October 2009	2.09-2.18	34.8-45.8	2850-3160	505-558	76-88	63-65	12.3-13.1	46-65	25-30	<0.3-0.8	117-138
December 2009	2.4-2.48	32.1-36.9	3070-3390	455-474	160-204	95-117	13.7-20.8	54-60	13-24	3-4.3	130-145
January 2010	2.4-2.49	23.9-28.9	3030-3670	452-508	256-292	120-134	22.5-24.3	64-73	26-29	4-4.6	148-160
March 2010	2.2-2.26	28.4-46.1	4030-4760	593-685	329-395	187-212	34.1-37.6	86-95	21-25	5-6.4	185-204
May 2010	2.1-2.18	32.9-45.5	5150-5880	880-1017	321-410	229-278	44-49.7	111-122	29-36	7.9-9	222-235
October 2010	2.24-2.56	20.1-28.8	1509-2460	275-393	30-53	29-47	6.7-9.7	28-54	10-21	0.9-1.9	80-132
March 2011	2.23-2.28	38.6-40.6	3780-4810	469-529	647-914	349-435	60.4-73.1	147-167	21-24	11.1-15.2	216-233
December 2011	2.65-2.76	30.2-39.9	1930-2480	356-427	313-478	153-264	27-43	83-93	21-25	4.6-6.2	146-188
March 2012	2.38-2.55	31.4-40.1	4330-4550	522-547	940-1095	493-538	91.2-96	174-190	32-43	15.5-16.5	220-236
July 2012	2.27-2.51	32.6-40.7	4250-6140	450-681	725-1065	464-547	80-96	99-153	37-53	13.8-17.9	237-262
September 2012	2.30-2.40	32.9-40.6	3210-4120	454-610	335-495	214-312	39.7-55.9	91-105	17-22	6.6-10.5	142-185
March 2013	2.26-2.29	30.2-34.2	3170-3520	608-638	86-100	77-80	15.7-16.9	46-57	20-28	2.4-2.5	112-140
February 2014	2.38-2.47	38-42.5	4200-4880	482-540	832-927	395-459	65-70	187-214	41-54	12.5-15.1	159-192
March 2014	2.43-2.46	41.5-44	4830-5470	581-623	1185-1380	541-626	91.5-99.2	242-270	34-46	16.2-19.3	209-239
April 2014	2.38-2.56	39-44.2	5380-6680	519-608	935-1361	540-644	90-107.4	241-274	46-54	16-20	204-214

Figura 2.15. Rangos de concentración (mg/L), pH y conductividad (AS/cm) de los sitios de muestreo de 2003-2014 (muestras M2-M6). Tomada de Armienta et al., (2014)

El sitio M1 fue excluido de la tabla por ser el más cercano al campo fumarólico y al manantial *Soap Pool* en el lado Noreste y refleja un comportamiento no representativo del lago, mientras que los sitios de muestreo M2, M3, M4, M5 y M6 muestran un comportamiento similar que representa más satisfactoriamente el comportamiento del lago. La mayoría de las muestras variaron en pH en el intervalo de 1.9-2.8. Los sulfatos y cloruros son los aniones que más fluctuaciones mostraron, siendo a veces el sulfato el anión predominante y en otras el cloruro. Cationes principales también han mostrado fuertes variaciones.

Tabla 2.3. Valores máximos y mínimos de los iones mayoritarios

Especies	SO ₄	Cl	Na	Ca	Mg	B	SiO ₂
Concentración Mínima (mg/L)	239	3	9	16	6	nd	52
Concentración Máxima (mg/L)	1017	2068	904	355	87	24.3	288

Se ha analizado la relación entre las variaciones de estas especies con los regímenes meteorológicos a través de las mediciones de conductividad y se encontró que no hay una relación de ocurrencia entre la época de lluvias y dilución o concentración de estas especies.

El sitio M6 es el que tiene un mayor registro de muestreos y en el cual se han observado más claramente las variaciones en su composición, desde 1983 cuando era del tipo cálcica-clorurada hasta el 2012 que fue de tipo sódica-clorurada-sulfatada, pasando por diversos tipos de aguas. Para el análisis de estas variaciones se midió el grado de neutralización (DON, por sus siglas en inglés). En ese sitio de muestreo y se observó un comportamiento de *zigzag*, cuya amplitud entre las variaciones parece aumentar con el tiempo, en particular a partir del 2001. Además las muestras con un alto DON (>90%) en general tienen el sodio y cloruro como iones principales, lo que sugiere que estas muestras tienen una fuerte influencia hidrotermal, por lo que se denominan *Grupo H* (Armienta et al., 2014). Mientras que valores más bajos de DON (de 47% a 80%) tenían como ion principal al sulfato, lo que sugiere un aporte de gases SO₂ y/o H₂S que generan sulfatos al interactuar con el lago durante procesos de disolución y oxidación, por lo que a este tipo de muestras se les llama *Grupo G* (Armienta et al., 2014). Un posible factor que controla algunos cambios en el tipo de agua (*H* o *G*) es la actividad tectónica local, ya que varias fallas importantes atraviesan el cráter, como la falla Catedral (Garduño-Monroy et al., 2014). Las variaciones observadas pueden deberse a cambios en los regímenes de descarga del *acuífero 1* que interactúa con el lago, que produce aguas *tipo H*, probablemente inducidos por cambios, posiblemente de origen tectónico, en las condiciones de las fallas del piso del lago. Las aguas con mayor relación con la disolución de gases, de tipo *G*, pueden estar relacionadas con periodos de permeabilidad reducida o pequeñas grietas que permiten que el gas pase a través del piso y la descarga de aguas hidrotermales es relativamente poca o nula.

En el diagrama desarrollado por Varekamp et al., 2000 se distribuyeron muestras del sitio M6 en los periodos enero 1983 a julio 2001 (triángulos) y septiembre 2001 a abril 2014 (diamantes) como se muestra en la figura 2.14. Las muestras que están entre el límite del estado activo e inactivo pertenecen al grupo *H* (septiembre 2001; mayo y julio 2004; mayo y septiembre 2007), mientras que las que están del lado izquierdo de este límite pertenecen al grupo *G*, y la última muestra de abril del

2014 se encuentra también en la zona de inactividad. El hecho de que las muestras tipo G estén en la zona “inactiva” y las de tipo H en la zona “activa” en el diagrama de Varekamp se explica por el estado del volcán El Chichón cuya condición tras la erupción ha estado fuertemente controlada por el sistema hidrotermal y ambos tipos, el G y H, representan fluctuaciones alrededor de la frontera en el diagrama que representan contribuciones relativamente pequeñas y esporádicas de gas magmático.

Un precursor importante que puede señalar un incremento en la influencia magmática puede ser cuando las muestras tiendan a alejarse de la región actualmente definida y migrar hacia el punto A que corresponde a la muestra tomada 10 meses después de la erupción de El Chichón.

Además la presencia de aguas tipo H enriquecidas en cloruros en abril del 2014 (1021 mg/L) sugieren que puede haber otras fuentes de cloruro que alimenten al lago además del Soap Pool (Armienta et al., 2014). Finalmente Armienta et al., (2014) concluyen que el monitoreo es una actividad multitarea y que ningún parámetro por sí mismo puede confirmar una toma de decisión y las anomalías geoquímicas y fisicoquímicas observadas en el lago cratérico deben analizarse e interpretarse en el contexto de cambios geofísicos.

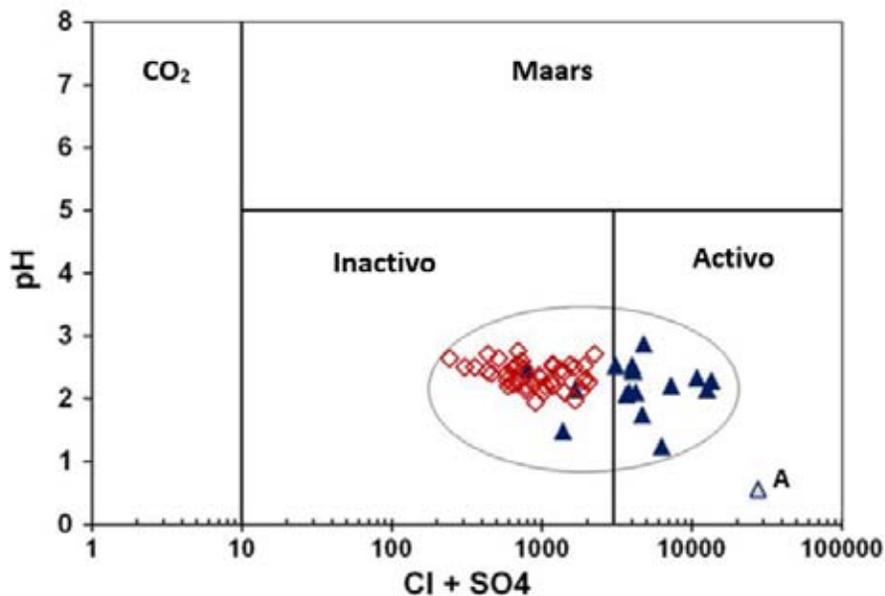


Figura 2.16. Diagrama de clasificación (Varekamp et al., 2000; Armienta et al., 2008) modificado de Armienta et al., 2014

2.4 Cromatografía Iónica

La cromatografía iónica es una técnica analítica para la separación y determinación de solutos iónicos. Es un método cromatográfico líquido-sólido, en el cual un líquido (llamado *eluyente* o *fase móvil*) pasa a través de un sólido (*fase estacionaria*) y fluye hasta un detector. La fase estacionaria en general son partículas uniformes de diámetro pequeño (micras) que se encuentran dentro de una columna cilíndrica. La columna está constituida de un material rígido (acero inoxidable o plástico) y tiene una longitud promedio de 5-30 cm de longitud, con un diámetro interno de 4-9 mm (Haddad y Jackson, 1990).

La cromatografía iónica es el mejor método para la determinación de aniones en solución, al poseer tanto sensibilidad como selectividad. En una sola muestra se pueden determinar hasta 10 aniones dentro de 10-20 minutos y en caso de emplear la elución por gradiente el número de aniones detectados se incrementa (Haddad y Jackson, 1990).

2.4.1 Breve Historia

La cromatografía líquida fue inventada por el botánico ruso Mikhail S. Tswett a principios de 1900, sus estudios pioneros se enfocaron en la separación de compuestos de hojas (pigmentos de planta), extraídas usando un solvente en una columna con partículas. Tswett llenó una columna abierta de vidrio con partículas de carbonato de calcio y alúmina e hizo pasar su muestra (extracto de hojas de plantas) por esta columna empacada, a continuación hizo pasar un solvente puro. Al pasar la muestra a través de la columna por gravedad, se podían observar bandas de colores separándose en los diferentes compuestos que contenía originalmente la muestra, creando así un método analítico de separación basándose en las diferencias en las fuerzas de atracción química de las partículas; aquellas que fueran más fuertemente atraídas a las partículas se movían más lentamente, mientras que las partículas más fuertemente atraídas al solvente se movían más rápido. Este proceso se lleva a cabo dado que los compuestos de la muestra se distribuyen de manera diferente entre el solvente en movimiento, llamado *fase móvil*, y las partículas, llamadas *fase estacionaria*, esto causa que cada compuesto se desplace a velocidades diferentes, creando una nueva técnica de separación fisicoquímica basada en la migración diferencial de cada compuesto de una muestra. Tswett acuñó el nombre de Cromatografía; del griego *Chroma*, que significa color, *graphos*, escribir (Beginners Guide to Liquid Chromatography, 2014).

2.4.2 HPLC

El acrónimo HPLC fue propuesto por el Prof. Csaba Horváth indicando inicialmente que se empleaban altas presiones para generar un flujo requerido en la separación por cromatografía de líquidos, al principio las bombas tenían una capacidad de 500 psi (35 bar), sin embargo a mediados de los años setentas se lograron avances cada vez mayores en las tecnologías de cromatografía; como mayores presiones, menores tamaños de partícula de las columnas, por lo que el acrónimo cambió de *High pressure* (alta presión) a *High performance* (alto rendimiento). Hoy en día se pueden separar y cuantificar distintos compuestos hasta en ppt (Beginners Guide to Liquid Chromatography, 2014).

2.4.3 Funcionamiento HPLC

El sistema HPLC se compone de un contenedor donde se encuentra la fase móvil (1), una bomba de alta presión (2) que genera un flujo específico de la fase móvil (típicamente en mL/min), un inyector (3) a través del cual se introduce la muestra al flujo de la fase móvil que la conduce a la columna empacada (4) con un material adecuado para llevar a cabo la separación. Cuenta también con un detector (5) para identificar los compuestos que se separan al eluir de la columna, este detector se conecta a una estación de datos (6) que registra la señal generada por cada compuesto en función del detector y las presenta en forma de cromatogramas que muestran las señales de los compuestos como “picos”, el sistema se indica en el siguiente esquema:

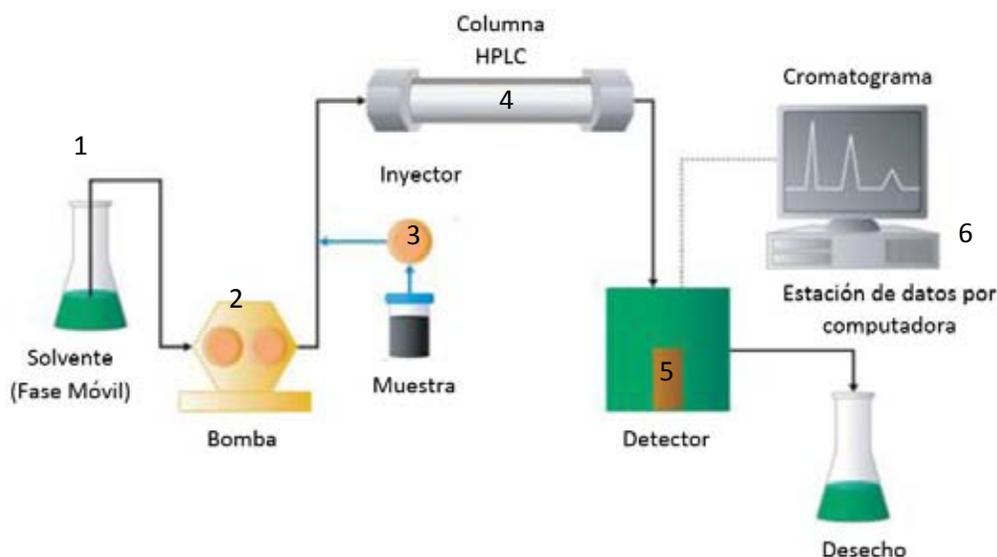


Figura 2.17. Esquema de un sistema cromatográfico. Tomada de http://www.waters.com/waters/en_US/HPLC---High-Performance-Liquid-Chromatography-Beginner%27s-Guide/nav.htm?cid=10048919

2.5 Proceso Cromatográfico

Existen dos características en las que se basa la separación cromatográfica: La primera es la migración diferencial o el movimiento de compuestos individuales a través de la columna (fase móvil), depende del equilibrio de distribución de cada compuesto entre las fases estacionaria y móvil. La migración diferencial está determinada por las variables experimentales que afectan la distribución: la composición de la fase móvil, la composición de la fase estacionaria y la temperatura de separación. Por lo que cuando se desea alterar la migración diferencial para mejorar la separación, se deben cambiar estas variables. La segunda característica es la difusión de moléculas por dentro y fuera de los poros de las partículas de la fase móvil a lo largo de la columna para un compuesto dado (Beginners Guide to Liquid Chromatography, 2014).

2.5.1 Métodos de Separación Cromatográfica

Existen 6 métodos de separación cromatográfica, basados en la interacción y migración diferencial de la muestra entre la fase móvil líquida y la fase estacionaria:

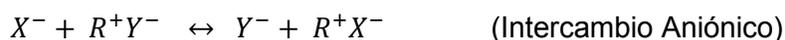
- I. Quiral
- II. Intercambio Iónico
- III. Par Iónico
- IV. Fase Normal
- V. Fase Reversa
- VI. Cromatografía por Exclusión de Tamaño

I. Quiral

Se emplea para llevar a cabo la separación de enantiómeros, a través de la formación de diastereómeros por la vía de agentes de derivatización o el empleo de aditivos en fases móviles que interaccionan con fases estacionarias no quirales.

II. De Intercambio Iónico

Se lleva a cabo a través de materiales de resinas que poseen grupos funcionales con carga eléctrica. El mecanismo más común de intercambio, es el intercambio iónico simple de iones **X** en una muestra, e iones de la fase móvil **Y** con los grupos funcionales cargados **R** de la fase estacionaria:



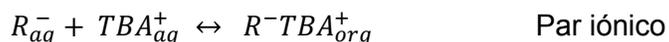
Para la cromatografía de intercambio aniónico, los aniones de la muestra X^- compiten con los de la fase móvil Y^- por sitios iónicos R^+ de la resina de la columna. De forma similar para la cromatografía de intercambio catiónico, los cationes de la muestra X^+ compiten con los de la fase móvil Y^+ por los sitios iónicos R^- de la resina de la columna (Haddad y Jackson, 1990).

Los iones de la muestra que interactúan débilmente con las partículas de la resina, tendrán poca retención en la columna y tendrán una elución más rápida en los cromatogramas; mientras que los iones de la muestra que tengan interacciones más fuertes con las partículas de la resina serán fuertemente retenidos y eluirán más tarde.

III. De Par-Iónico

El desarrollo de la cromatografía de par iónico surge principalmente por las limitaciones de la cromatografía de intercambio iónico y de la dificultad en el manejo de ciertas muestras por otros métodos de cromatografía de líquidos (e.g. compuestos muy polares, que poseen ionización múltiple y/o fuertemente básicos). Si se lleva a cabo en fase reversa, la fase estacionaria consiste generalmente en un empaque de sílice silanizado o de materiales similares, mientras que la fase móvil

consiste de un buffer acuoso (más un co-solvente orgánico como metanol o acetonitrilo) y un contra-ion de carga opuesta a la del analito. El contra-ion en general es un ion de tetrabutilamonio (TBA^+). En el caso más común de cromatografía, se asume que los iones de la muestra y los contra-iones son solubles únicamente en la fase móvil y que el par-iónico formado por estos iones es soluble en la fase estacionaria orgánica (Haddad y Jackson, 1990) en este caso:



IV. En Fase Normal.

Es un procedimiento de elución en el que la fase estacionaria tiene una polaridad mayor que la fase móvil (no polar).

V. En Fase Reversa.

Es el procedimiento inverso de elución en fase Normal, en el cual la fase móvil es significativamente más polar que la fase estacionaria.

VI. Por Exclusión de Tamaño

Es el mecanismo de cromatografía de líquidos más sencillo de comprender y aplicar, y el más predecible. Se emplea preferentemente para llevar a cabo la separación de componentes de gran peso molecular ($PM > 2000$). La separación se realiza de acuerdo al tamaño efectivo de las moléculas en solución, empleando una columna empacada con partículas con poros de un tamaño promedio. Si alguna de las moléculas de la muestra es demasiado grande para introducirse en los poros, es excluida de las partículas; estas moléculas grandes se mueven directamente a través de la columna y aparecen al principio de los cromatogramas.

Las partículas que son muy pequeñas y pueden penetrar casi toda la partícula son mayormente retenidas y se mueven a través de la columna más lentamente y aparecen al final del cromatograma. La separación que ocurre a través de esta técnica está basada estrictamente en base al tamaño molecular, sin embargo la retención de los solutos se da a veces por otros mecanismos (e.g. adsorción) lo cual no es deseable (Beginners Guide to Liquid Chromatography, 2014).

2.5.2 Identificación y cuantificación de compuestos

A través de los cromatogramas se pueden observar los tiempos a los que cada especie eluye de la columna, llamados tiempos de retención, a partir de un tiempo cero, éste es el elemento cualitativo del análisis, ya que cada especie tiene un tiempo de retención específico y en base a eso se determina el analito. Al comparar el tiempo de retención de los compuestos de una muestra con los de los estándares de referencia inyectados, se puede identificar el compuesto.

Una vez identificado el compuesto, la cuantificación se realiza con la información del cromatograma y del detector, ya que éste responde a la concentración del compuesto que pasa por la celda de detección, de tal modo que al estar más concentrado un compuesto, mayor será la señal que emita y

registre el detector y se observará un pico más grande. Al inyectar soluciones del compuesto a analizar, con concentraciones conocidas y elaborar una curva de calibración se puede cuantificar la cantidad del analito presente en la muestra.

2.5.3 Métodos de Detección

Después de la elección de las condiciones de elución, considerando las características fisicoquímicas de la muestra, de las fases móvil y estacionaria, se debe seleccionar un detector sensible que sea capaz de diferenciar la señal de la fase móvil de la producida por la muestra. En general se considera que un detector para cromatografía debe tener las siguientes propiedades:

- Tener alta sensibilidad y respuesta reproducible
- Responder de manera independiente a la fase móvil
- Proveer información cualitativa del pico detectado
- No ser destructivo con la muestra
- Tener una respuesta rápida

Sin embargo hasta ahora ningún detector posee tanta versatilidad, aunque los hay con características que permiten un amplio rango de aplicaciones (Haddad y Jackson, 1990).

a) Conductividad

La detección por conductividad posee 2 grandes ventajas para el análisis de iones inorgánicos, la primera es que todos los iones conducen la electricidad, así que la detección por conductividad debe ser universal en su respuesta y en segundo lugar este tipo de detectores son relativamente simples de construir y operar (Haddad y Jackson, 1990).

Una solución de un electrolito conducirá una corriente eléctrica si 2 electrodos están insertados en la solución y se aplica un potencial a través de los electrodos (Waters 432 Conductivity Detector Operator's Guide. 2010). Si se mantiene fijo el potencial, la conductividad de la solución (corriente) será inversamente proporcional a la resistencia, lo cual está descrito por la ley de Ohm en la ecuación 2.1:

$$V=RI \tag{2.1}$$

Donde V es el potencial aplicado (Volts), I es la corriente (Amperes), y R es la resistencia (Ohm). La resistencia de la solución será determinada por varios factores incluyendo la concentración, el tipo de especies iónicas en la solución y la temperatura. La conductancia de la solución, G, está dada por el inverso de la resistencia y se calcula según la ecuación 2.2:

$$G = \frac{\lambda C}{10^{-3}} \tag{2.2}$$

Donde:

G= la conductancia medida de la solución en Siemens (1S= 1ohm⁻¹)

C= concentración en equivalentes por 1000 cm³
 λ = equivalencia de la conductancia en S cm² equiv⁻¹

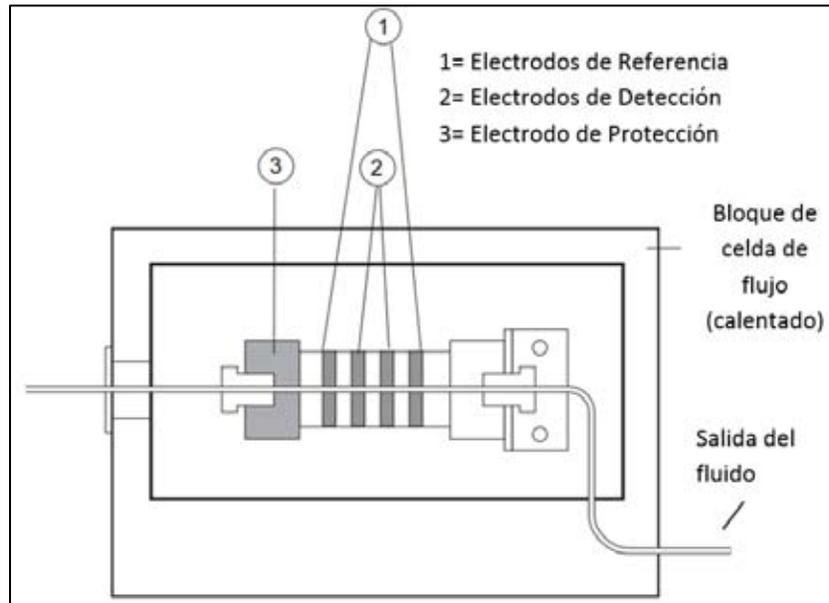


Figura 2.18. Diagrama del funcionamiento del detector de conductividad Waters 432. Modificado de La guía del operador

b) Espectroscopía

Después de la detección por conductividad, los métodos espectroscópicos son los más usados. Estos se dividen en dos categorías; las técnicas espectroscópicas moleculares y las técnicas espectroscópicas atómicas. La primera incluye la espectrofotometría UV-Visible, mediciones del índice de refracción y técnica de fotoluminiscencia (fluorescencia y fosforescencia), mientras que la segunda incluye la espectroscopia de emisión atómica (empleando varias fuentes de excitación) y espectroscopía de absorción atómica (Haddad y Jackson, 1990).

Los detectores más usados son los basados en la absorción Ultravioleta (uv) y de luz visible. Estos dispositivos tienen una alta sensibilidad para muchos analitos, pero para ser detectados y analizados deben absorber la luz en la región UV o visible (de 190-600 nm). La concentración medida de los analitos se relaciona con la fracción de luz transmitida a través de la celda, por medio de la ley de Beer, ecuación 2.3:

$$\log \frac{I_0}{I} = ebc \quad (2.3)$$

Donde:

I_0 = la intensidad de la luz incidente,

I = la intensidad de la luz transmitida,

e = la absorptividad molar (o coeficiente de extinción molar) de la muestra

b =la longitud de la trayectoria de la celda en centímetros y

c =la concentración de la muestra en moles/L

Los detectores de absorción de luz para cromatografía de iones usualmente se diseñan para proporcionar una respuesta en absorbancia, que es linealmente proporcional a la concentración de la muestra presente en la celda de flujo, según la ecuación 2.4:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = ebc \quad (2.4)$$

Donde A es la absorbancia.

Los detectores UV en general no son sensibles a los cambios de flujo o de temperatura.

A continuación se describe el mecanismo de operación del detector UV-Visible:

1. El espejo elipsoidal reúne la luz de la lámpara y lo enfoca a través de la rueda de filtro en la rendija de entrada. El espejo esférico dirige la luz hacia la rejilla, una porción diferente del espejo esférico enfoca la luz dispersa de una banda de longitud de onda particular, determinado por el ángulo de la reja en la entrada de la celda de flujo. La luz que sale del flujo pasa a través de la localización de la cubeta al fotodiodo de la muestra.
2. El divisor de haz localizado justo en frente de la celda de flujo divide una porción de la luz hacia un fotodiodo de referencia.
3. Cuando se introduce una nueva longitud de onda a través del panel frontal del detector, este rota la reja hacia la posición apropiada (Waters 2489 UV/Visible Detector Operator's Guide. 2007-2009).

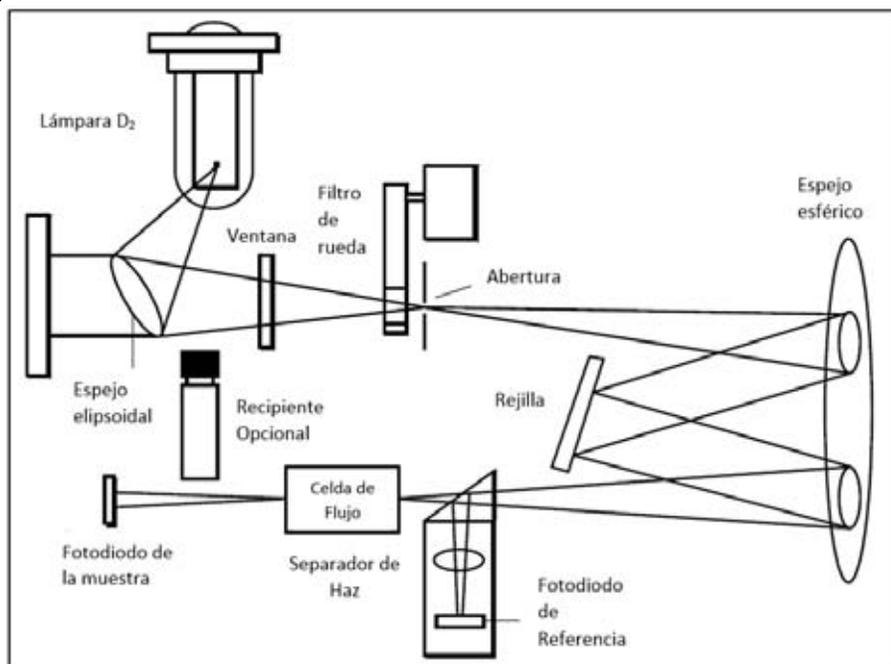


Figura 2.19. Esquema de funcionamiento del detector UV-visible Waters.
Modificado de Waters 2489 UV/Visible Detector Operator's Guide

c) Potenciometría

La potenciometría es el proceso en el que los cambios de potencial en un electrodo indicador son medidos con respecto a un electrodo de referencia, bajo condiciones de corriente constante de flujo (usualmente cero). El potencial del electrodo indicador varía con la concentración de un ion (o iones) particular, presente en una solución que se encuentre en contacto con el electrodo y de esta manera proporciona un medio para determinar las concentraciones de los iones. Este tipo de detección ha sido ampliamente aplicado para el análisis de especies iónicas (particularmente aniones inorgánicos) en solución acuosa, generalmente a través del uso de electrodos selectivos de iones.

La instrumentación requerida para potenciometría consiste en una celda de medición que comprende el indicador (potencial variable) y electrodos de referencia (potencial constante), junto con la electrónica adecuada para la determinación precisa del potencial de la celda (Haddad y Jackson, 1990).

d) Electroquímico

La detección electroquímica comprende aquellos métodos que involucran la aplicación de un cambio de potencial (medido respecto a un electrodo de referencia) a una muestra en solución, seguido por la medición de la corriente resultante, este método es similar a la detección por conductividad y por potenciometría, pero posee características distintas. Se determina que la detección electroquímica comprende las técnicas: voltamperometría, amperometría y coulombimetría. La característica en común de estas técnicas es que se lleva a cabo una reacción química durante la medición (Haddad y Jackson, 1990).

CAPITULO 3. METODOLOGÍA

3.1 Recolección y tratamiento de muestras

La constante variación del volumen del lago cratérico impide un muestreo completamente reproducible en puntos fijos en cada campaña, sin embargo, como se señaló en los antecedentes, se han muestreado 6 puntos con periodicidad en el borde del lado Este de la laguna desde enero del 2003 hasta octubre del 2014.

Las muestras tienen la clave de *M3*, *M4*, *M5*, etc., según el número de sitios de muestreo considerados, el muestreo inicia en la parte Este del borde del lago con el sitio *M3*, y continúa (dependiendo de la accesibilidad) hasta el Sur de la laguna. Previamente se tomaban las muestras *M1* y *M2* que se ubican hacia el Noreste del lago cerca del campo fumarólico y zonas de descarga de aguas hirvientes, sin embargo el aumento en el tamaño del lago ha impedido la recolección de dichas muestras.

En particular para este trabajo se realizaron 3 Muestreos durante el año 2014;

- El 29 de marzo donde se muestrearon 6 sitios (M3-M8),
- El 11 de julio donde se muestrearon 9 sitios (M3-M11),
- El 3 de octubre donde se muestrearon 8 sitios (M3-M10).



Figura 3.1. Localización aproximada de los sitios de muestreo

3.1.1 Alícuotas

Para el presente trabajo se tomaron 2 tipos de alícuotas en cada sitio de muestreo:

- *Tipo 1. De agua sola*, es decir que no fueron filtradas, ni alteradas con ninguna sustancia ajena al agua del lago.
- *Tipo 2. Para Politiónatos*, las cuales fueron filtradas por medio de una jeringa de 15 mL conectada a membrana de 0.45 μm y a las cuales se les adicionó 2 g de clorhidrato de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) por cada 100 mL de muestra, con el fin de preservar las especies politiónicas presentes en el agua.

Las alícuotas del *Tipo 1* fueron tomadas en botellas polietileno de 1 L y las del *Tipo 2* en botellas de 125 mL, en ambos casos las botellas, contratapas y tapas fueron pre-lavadas con ácido clorhídrico (HCl) al 10%, y en los sitios de muestreo se procedió a enjuagarlas 4 veces con agua del lago antes de tomar la alícuota definitiva llenando la botella para evitar que contuvieran aire y se les colocó su contratapa y tapa.

3.2 Caracterización Físicoquímica de muestras

En cada sitio de muestreo se midieron los parámetros básicos de pH y temperatura. En el caso del pH, se calibró el potenciómetro con un buffer de pH=4 y a la temperatura de cada sitio de muestreo.



Figura 3.2. Medición de pH en el sitio M3

Una vez tomadas las muestras se procedió a su transporte desde el Volcán El Chichón hasta el Laboratorio de Química Analítica del Instituto de Geofísica de la UNAM.

En el primer muestreo (29 de marzo) las muestras fueron transportadas por vía terrestre para lo cual fueron colocadas en una hielera para tratar de preservar los analitos de interés.

En el segundo y tercer muestreo (11 de julio y 3 de octubre) el transporte fue por vía aérea sin refrigeración alguna.

3. 3 Análisis Cromatográficos

3.3.1 Instrumentación

Cromatógrafo

El sistema cromatográfico que se empleó es parte del equipo Instrumental del Laboratorio de Química Analítica del Instituto de Geofísica, el cual se compuso de los siguientes elementos:

A. Bomba

La bomba instalada en el equipo es de la marca *Waters*, de tipo binaria, modelo 1525.

B. Columnas cromatográficas

Para los análisis realizados se emplearon 2 tipos de columnas, ambas de la marca *Waters*:

- Ic-Pak A HR, con un tamaño de partícula de $6\mu\text{m}$ una dimensión de $4.6\text{mm} \times 75\text{mm}$., fue empleada para el análisis de sulfuro, sulfito, tiosulfato y sulfatos (S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_4^{2-}).
- X Select HSS C18, con un tamaño de partícula de $5\mu\text{m}$ y una dimensión de $4.6 \times 150\text{mm}$., fue empleada para el análisis de tetratoato ($\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$).

C. Detectores

1. UV-visible

Este detector es de la marca *Waters*, del modelo 2489 y se empleó para la determinación de sulfuro, sulfito, tiosulfato y tetratoato (S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ y $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$), bajo las longitudes de onda: 214 y 220 nm.

2. Conductividad

El detector fue también de la marca *Waters*, del modelo 432, y se empleó para la determinación de sulfato (SO_4^{2-}).

D. Transductor

En el caso de la detección por Conductividad, se necesitó convertir la señal análoga de conductividad en una señal digital, lo que se logró con el módulo A/D busSAT/IN (Satellite Interface) también de la marca *Waters*.

E. Software

La aplicación de software empleada para la adquisición, procesamiento, análisis y manejo de datos Cromatográficos fue *Breeze 2*, instalado en computadora de escritorio marca *Lenovo* con la paquetería de servicio *Windows Vista Business*.

F. Desgasificador Ultrasónico

Este equipo fue empleado para asegurar que los eluentes no contuvieran macropartículas de gas que al momento de realizar los análisis, alteraran la presión de operación y por tanto la eficiencia de la separación cromatográfica. Este equipo es de la marca *Cole-Parmer Instrument*, y es el modelo 8893.



Figuras 3.3. Sistema cromatográfico empleado: (A) bomba bimodal, (B) columnas cromatográficas, (C1) detector de conductividad, (C2) detector UV-visible, (D) transductor, (E) software, (F) desgasificador ultrasónico.

3.4 Desarrollo del Método

3.4.1 Pruebas de Elución, Detección y Resolución

Sulfuro (S^{2-}), sulfito (SO_3^{2-}), tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$) y sulfato (SO_4^{2-})

Columna cromatográfica: Ic-Pak A HR, 6 μ m, 4.6mm x 75 mm.

I. Detección por Conductividad

Para estos aniones inicialmente se probaron varias concentraciones del Eluente que se trató de una solución de fosfato dibásico de sodio (Na_2HPO_4) e inicialmente los estándares también se preparaban con ésta solución, con diferente concentración, sin embargo estas condiciones se modificaron según los resultados obtenidos en el orden siguiente:

25 de agosto

- Eluente: Na_2HPO_4 5 mM, Solución para la preparación de estándares: Na_2HPO_4 25 mM, flujo: 1mL/min y concentración de los estándares de 5 mg/L para sulfuro, sulfito y sulfato y tiosulfato. Se obtuvo un cromatograma con 2 picos de poca resolución (sulfuro y sulfato) y muy baja respuesta de las demás especies, por lo que se intentó aumentar las concentraciones de los estándares. La poca definición impidió siquiera determinar los tiempos de retención de las especies.

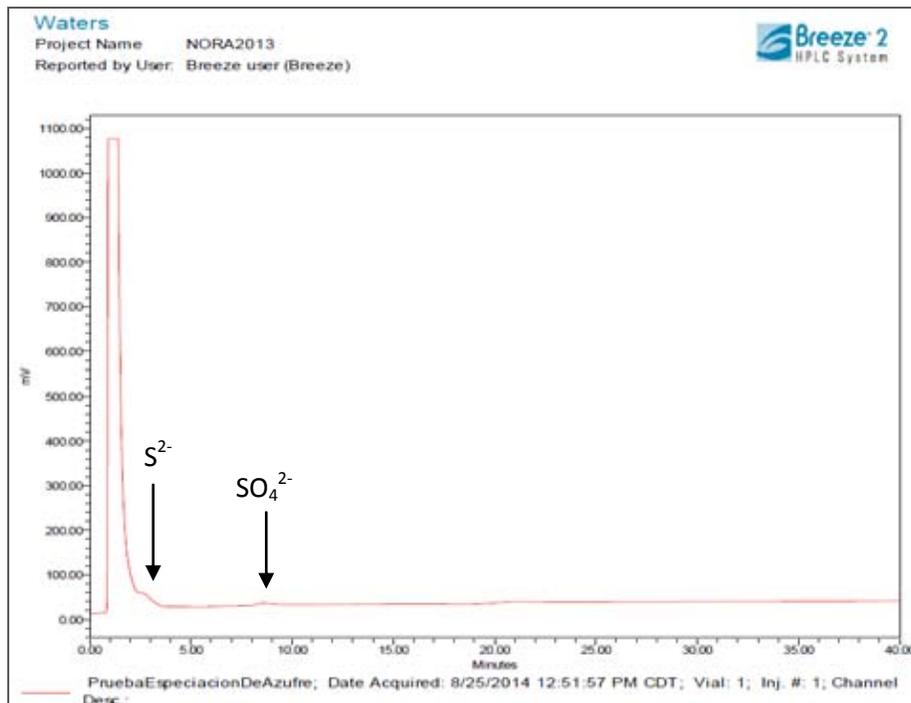


Figura 3.4. Cromatograma del estándar de sulfuro y sulfato, ambos de 5 mg/L.

- Eluente: Na_2HPO_4 5 mM, Solución para la preparación de estándares: Na_2HPO_4 25 mM, flujo: 1mL/min y concentración de los estándares de 50 mg/L para sulfuro, sulfito y sulfato y de 100 mg/L para tiosulfato. Se observaron los picos de las especies, aunque el del sulfuro estaba muy cerca del frente del eluyente, por lo que se propuso disminuir la velocidad de flujo.

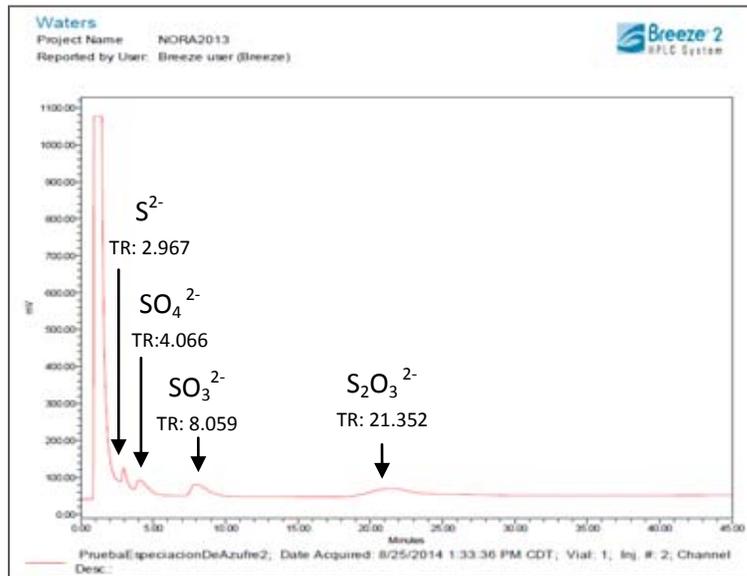


Figura 3.5. Cromatograma del estándar de sulfuro, sulfato, sulfito y tiosulfato.

- Eluente: Na_2HPO_4 5 mM, Solución para la preparación de estándares: Na_2HPO_4 25 mM, flujo: 0.6 mL/min y concentración de los estándares de 50 mg/L para sulfuro, sulfito y sulfato y de 100 mg/L para tiosulfato. A pesar de la disminución del flujo el sulfuro seguía muy cerca del frente del eluyente.

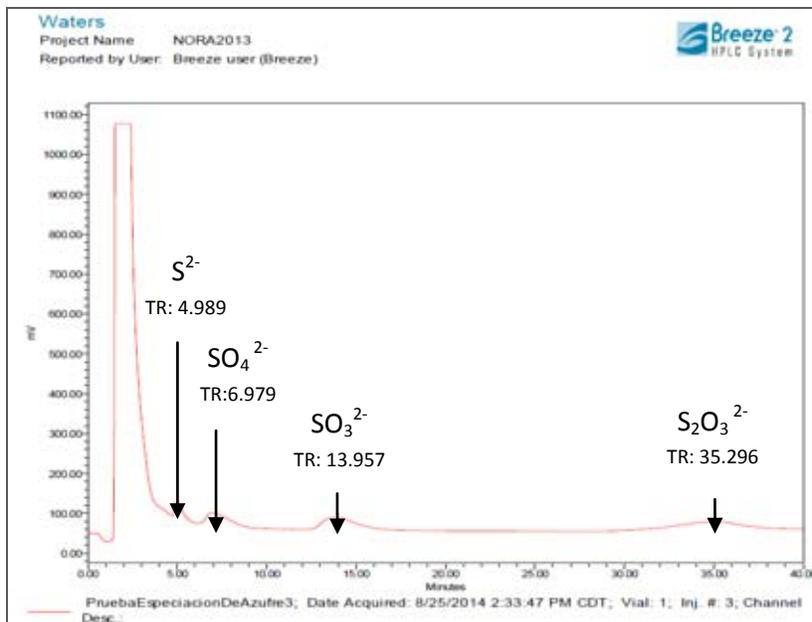


Figura 3.6. Cromatograma del estándar de sulfuro, sulfato, sulfito y tiosulfato.

26 de agosto

- Eluente: Na_2HPO_4 3 mM, Solución para la preparación de estándares: Na_2HPO_4 25 mM, flujo: 0.8 mL/min y concentración de los estándares de 50 mg/L para sulfuro, sulfito y sulfato y de 100 mg/L para tiosulfato. Los resultados mostraron la detección de los aniones, pero con muy baja respuesta a pesar de ser estándares altos; por lo que se optó en disminuir la concentración de la solución de Na_2HPO_4 para preparar estándares.

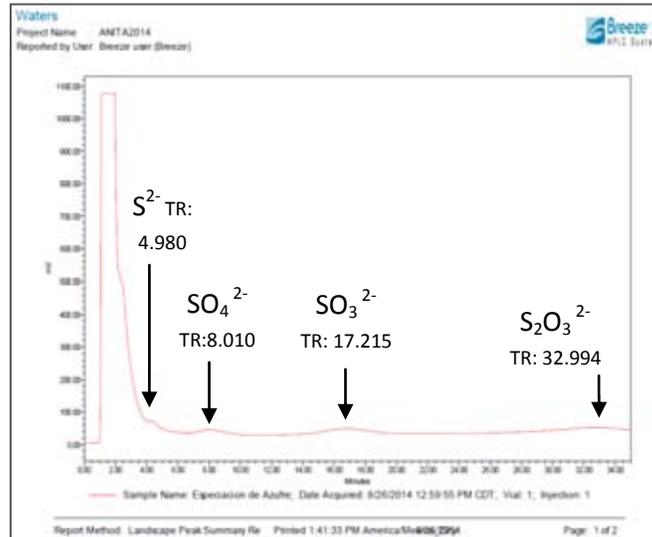


Figura 3.7. Cromatograma del estándar de sulfuro, sulfato, sulfito y tiosulfato.

- Eluente: Na_2HPO_4 3 mM, Solución para la preparación de estándares: Na_2HPO_4 10 mM, flujo: 0.8 mL/min y concentración de los estándares de 50 mg/L para sulfuro, sulfito y sulfato y de 100 mg/L para tiosulfato. Los picos mostraron una definición un poco mayor, pero insuficiente para ser correctamente cuantificados. El pico de sulfato tenía una forma asimétrica por lo que se propuso aumentar la velocidad de flujo.

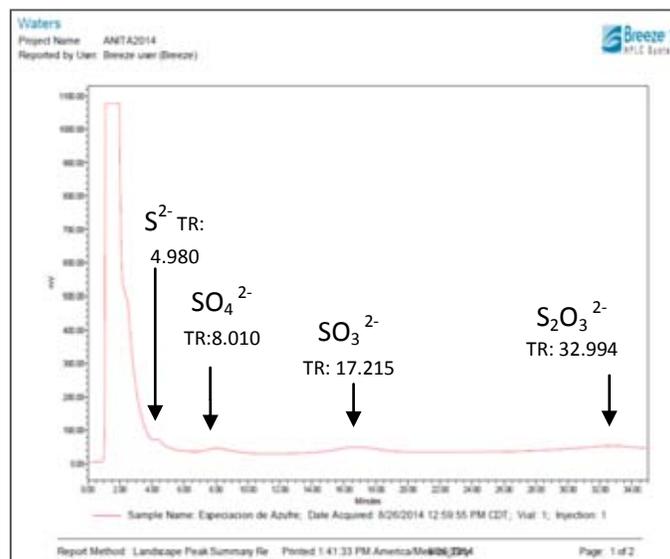


Figura 3.8. Cromatograma del estándar de sulfuro, sulfato, sulfito y tiosulfato.

- Eluyente: Na_2HPO_4 3 mM, Solución para la preparación de estándares: Na_2HPO_4 10 mM, flujo: 1 mL/min y concentración de los estándares de 50 mg/L para sulfuro, sulfito y sulfato y de 100 mg/L para tiosulfato. Los picos mostraron una definición un poco mejor en forma pero su falta de resolución impedía su cuantificación.

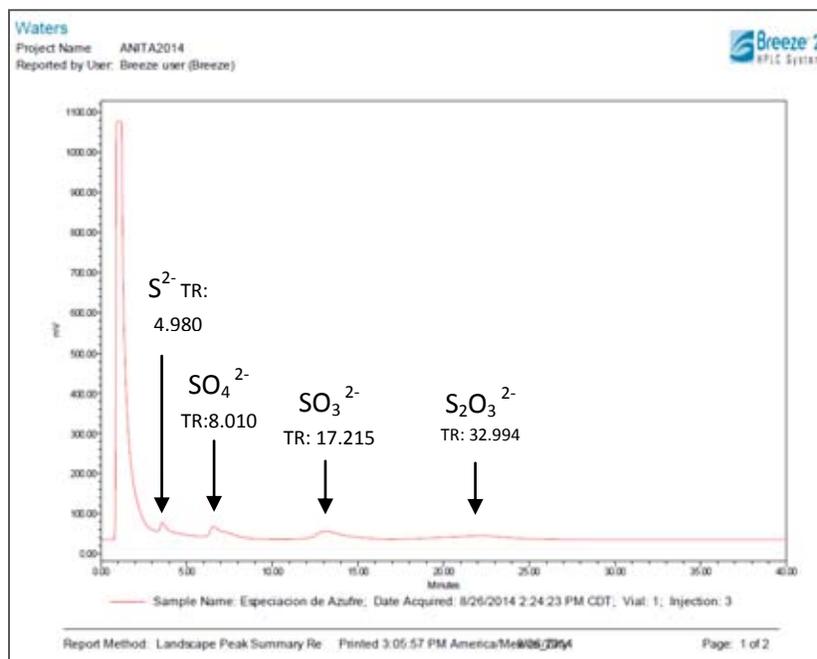


Figura 3.9. Cromatograma del estándar de sulfuro, sulfato, sulfito y tiosulfato.

A pesar de las pruebas realizadas para mejorar la calidad de la separación, por medio de cambios en las concentraciones del eluyente, los estándares y el flujo, no fue posible lograr una resolución suficiente para poder cuantificar ningún estándar. Por lo que se procedió a comenzar con las pruebas de detección UV, aunque sólo para los aniones sulfuro, sulfito y tiosulfato, ya que por medio de la detección UV-Visible no es posible detectar el sulfato.

II. Detección por UV-visible,

Se llevaron a cabo pruebas de longitudes de onda de 214 y 220 nm para evaluar cuál tenía mayor sensibilidad para los iones analizados. La fase móvil consistió en fosfato dibásico de sodio (Na_2HPO_4) 3 mM. Inicialmente también los estándares se prepararon con ésta fosfato dibásico de sodio (Na_2HPO_4) 10 mM, pero después se prepararon sólo con agua Milli-Q. Las pruebas realizadas fueron las siguientes:

27 de agosto

- Eluyente: Na_2HPO_4 3 mM, Solución para la preparación de estándares: Na_2HPO_4 10 mM, flujo: 0.6 mL/min, longitud de onda: 214 nm y concentración de los estándares de 50 mg/L para sulfuro, sulfito y sulfato y de 100 mg/L para tiosulfato. El resultado fue un cromatograma con 2 picos; el frente del eluyente y luego probablemente el sulfuro, pero con muy poca definición, no se observaron los otros picos. Se propuso entonces aumentar la velocidad de flujo y cambiar la longitud de onda a 220 nm.

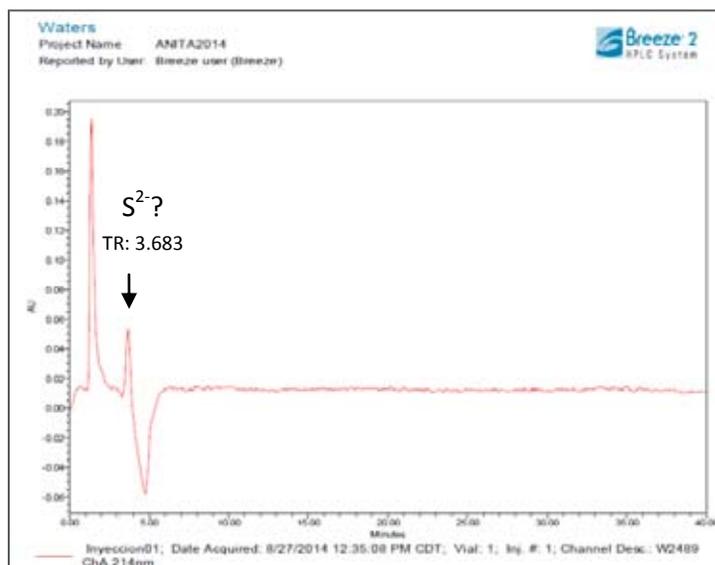


Figura 3.10. Cromatograma del estándar de sulfuro, sulfito y tiosulfato.

- Eluyente: Na_2HPO_4 3 mM, Solución para la preparación de estándares: Na_2HPO_4 10 mM, flujo: 0.8 mL/min, longitud de onda: 220 nm y concentración de los estándares de 50 mg/L para sulfuro, sulfito y de 100 mg/L para tiosulfato. Los picos resultantes fueron similares al análisis anterior pero con menores tiempos de retención.

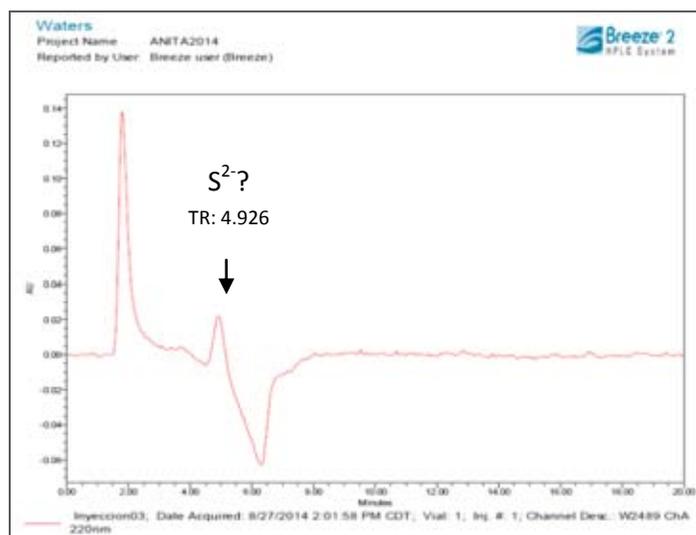


Figura 3.11. Cromatograma del estándar de sulfuro, sulfito y tiosulfato.

10 de septiembre

- Eluente: Na_2HPO_4 3 mM, Solución para la preparación de estándares: Na_2HPO_4 10 mM, flujo: 0.6 mL/min, longitud de onda: 214 nm. Se procedió a inyectar 1 estándar que contenía distintas concentraciones de sulfuro, sulfito y tiosulfato; el primero contenía 1 mg/L de sulfuro y 10 mg/L de sulfito y tiosulfato. El cromatograma resultante mostraba la separación de los 3 analitos pero los picos de estas especies tenían una forma poco simétrica.

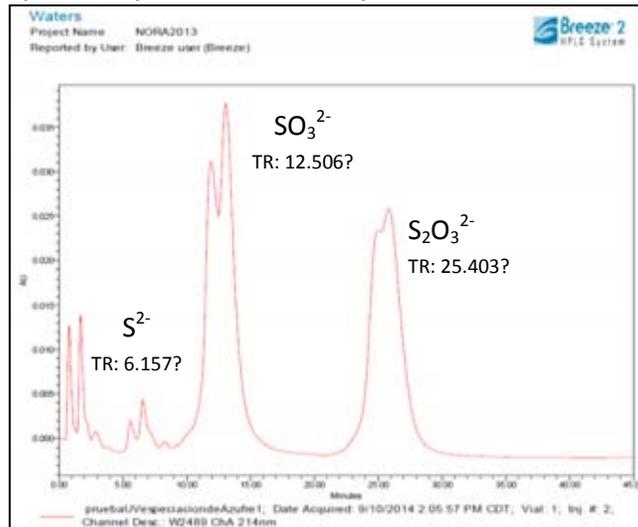


Figura 3.12. Cromatograma del estándar de sulfuro, sulfito y tiosulfato.

- Eluente: Na_2HPO_4 3 mM, Solución para la preparación de estándares: se probó prepararlos sólo con agua Milli-Q, flujo: 0.6 mL/min, longitud de onda: 214 nm. Se procedió a inyectar 3 estándares con distintas concentraciones de sulfuro, sulfito y tiosulfato; el primero contenía 10 mg/L de sulfuro y 100 mg/L de sulfito y tiosulfato. A continuación se muestra el cromatograma resultante, con los tiempos de retención de cada especie (TR) tuvo una mejor separación de los aniones, y mayor simetría en los picos.

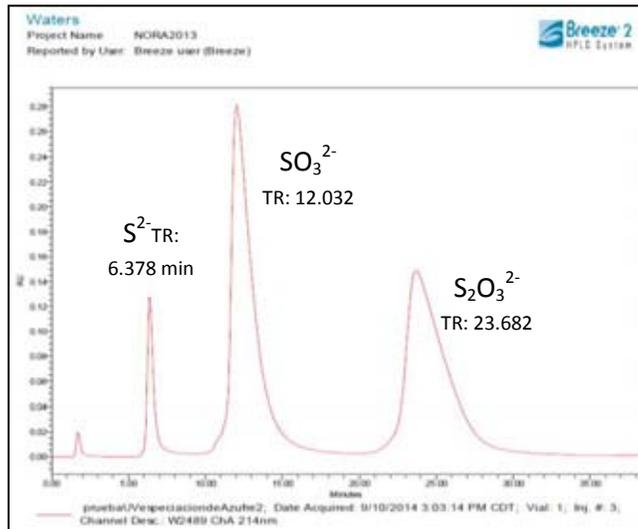


Figura 3.13. Cromatograma del estándar de sulfuro, sulfito y tiosulfato.

En el cromatograma anterior se tuvo una separación suficiente de los analitos, con simetría y resolución en cada pico, por lo que se establecieron como condiciones de elución para el análisis de sulfuro, sulfito y tiosulfato con detección UV-Visible: Eluente: Na_2HPO_4 3 mM, Solución para la preparación de estándares: agua Milli Q, flujo: 0.6 mL/min, longitud de onda: 214 nm* y se procedió a hacer las curvas de calibración de cada especie.

3.4.2 Pruebas de Estándares

Sulfuro (S^{2-})

Columna cromatográfica: Ic-Pak A HR, 6 μm , 4.6mm x 75 mm.

I. Detección por UV-visible

1 de septiembre del 2014. Inyección de estándares de 0.5, 1, 3, 5, 10 mg/L

- Eluente: Na_2HPO_4 3 mM, Solución para la preparación de estándares: Na_2HPO_4 10 mM, flujo: 0.6 mL/min, longitud de onda: 214 nm. Se inyectó el estándar y concentración de sulfuro de 0.5 mg/L. El cromatograma muestra un pico de ruido a los 2 minutos y un pequeño pico a los 7 minutos (sulfuro).

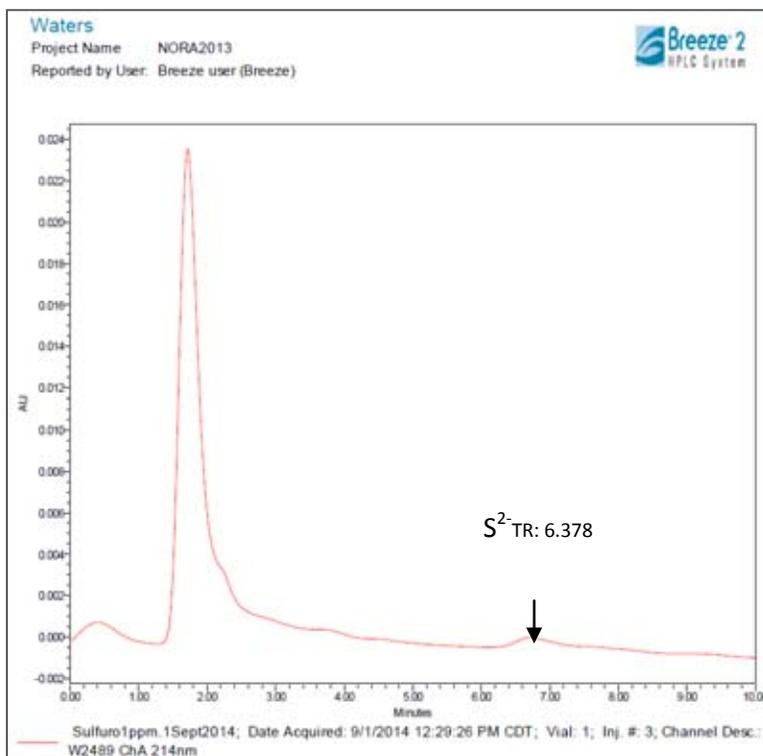


Figura 3.14. Cromatograma del estándar de sulfuro: 0.5 mg/L

* Para el sulfuro se hicieron pruebas adicionales por detección por UV-Visible, para determinar que longitud de onda que brindaba una mayor respuesta 214 o 220 nm.

- Eluente: Na_2HPO_4 3 mM, Solución para la preparación de estándares: Na_2HPO_4 10 mM, flujo: 0.6 mL/min, longitud de onda: 214 nm y concentración de sulfuro de 1 mg/L. El pico tenía poca resolución.

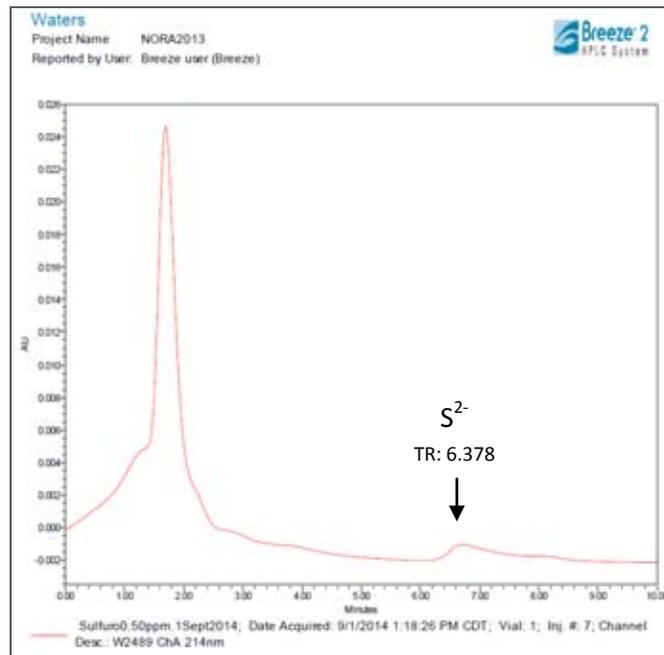


Figura 3.15. Cromatograma del estándar de sulfuro: 1 mg/L

- Eluente: Na_2HPO_4 3 mM, Solución para la preparación de estándares: Na_2HPO_4 10 mM, flujo: 0.6 mL/min, longitud de onda: 214 nm y concentración de sulfuro de 3 mg/L. El pico mostró una mejor forma y mayor simetría.

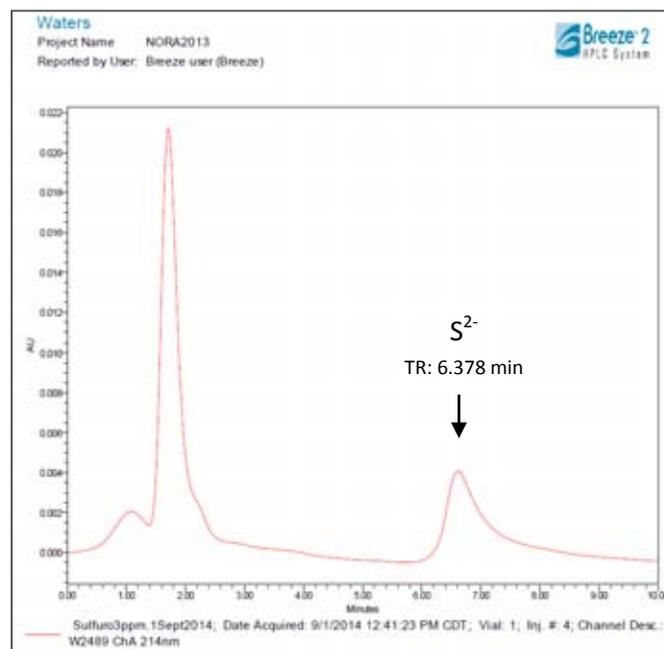


Figura 3.16. Cromatograma del estándar de sulfuro: 3 mg/L

- Eluente: Na_2HPO_4 3 mM, Solución para la preparación de estándares: Na_2HPO_4 10 mM, flujo: 0.6 mL/min, longitud de onda: 214 nm y concentración de sulfuro de 5 mg/L. El pico mostró una mejor forma y mayor simetría.

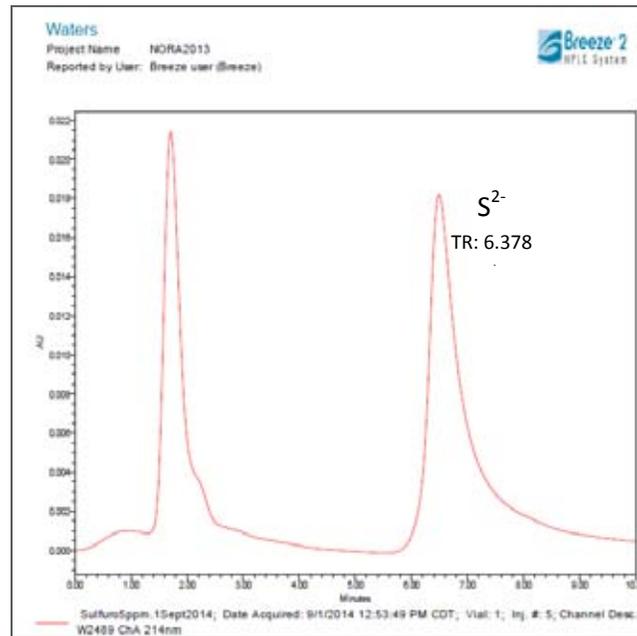


Figura 3.17. Cromatograma del estándar de sulfuro: 5 mg/L

- Eluente: Na_2HPO_4 3 mM, Solución para la preparación de estándares: Na_2HPO_4 10 mM, flujo: 0.6 mL/min, longitud de onda: 214 nm y concentración de sulfuro de 10 mg/L. El pico mostró una mejor forma y mayor simetría.

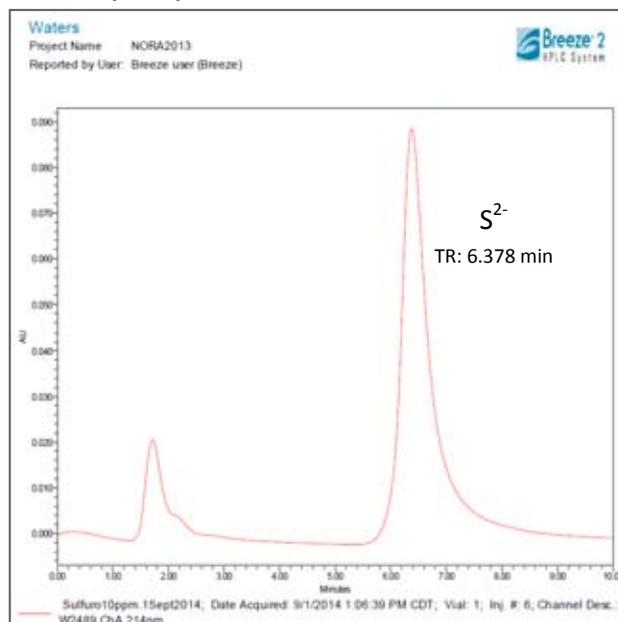


Figura 3.18. Cromatograma del estándar de sulfuro: 10 mg/L

Se observó una buena definición de picos a partir del estándar de 3 mg/L, así como simetría en los picos. No se realizó una curva de calibración ya que solo se probaba la definición de picos con distintas concentraciones y se concluyó que el estándar de 0.5 mg/L daba una señal muy baja y se excluyó de las siguientes curvas de calibración. A continuación se muestran los picos de los estándares inyectados de sulfuro:

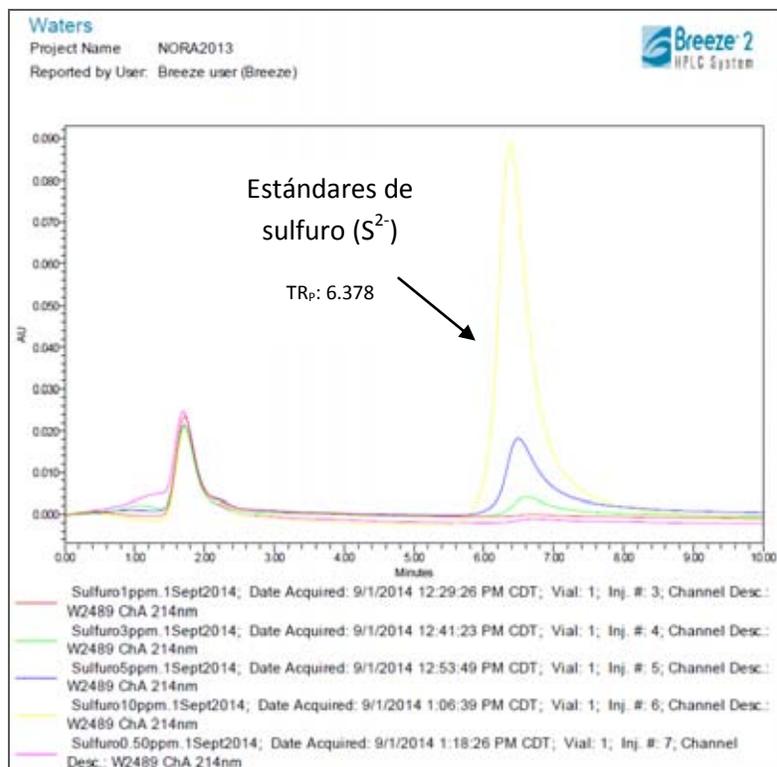


Figura 3.19. Cromatograma del estándar de sulfuro: 0.5, 1, 3, 5, 10 mg/L

Tetracionato ($S_4O_6^{2-}$)

Columna Cromatográfica: X Select HSS C18, 5 μ m, 4.6 x 150 mm.

I. Detección por Conductividad

Para éste anión se estableció una metodología de análisis independiente de las otras especies. Los estándares se prepararon con la sal tetracionato de potasio ($K_2S_4O_6$) de la marca *Sigma-Aldrich*. Se realizaron varias pruebas, con el fin de determinar las condiciones óptimas para lograr la separación de la especie y simetría en los picos de los estándares.

16 de mayo

- Se realizó la primera prueba de separación cromatográfica del tetracionato, sin embargo en ese momento no se contaba con la fase móvil correcta (hacía falta el bromuro de tetrabutilamonio) y sólo estuvo compuesta por acetonitrilo/agua (20-80) con un flujo de 0.8 ml/min. Se obtuvo una señal del analito con un tiempo de retención de 1.311 min. Se inyectaron 5 estándares: de 0.5, 1, 2, 5 y 10 mg/L. El tiempo de análisis fue de 10 minutos.

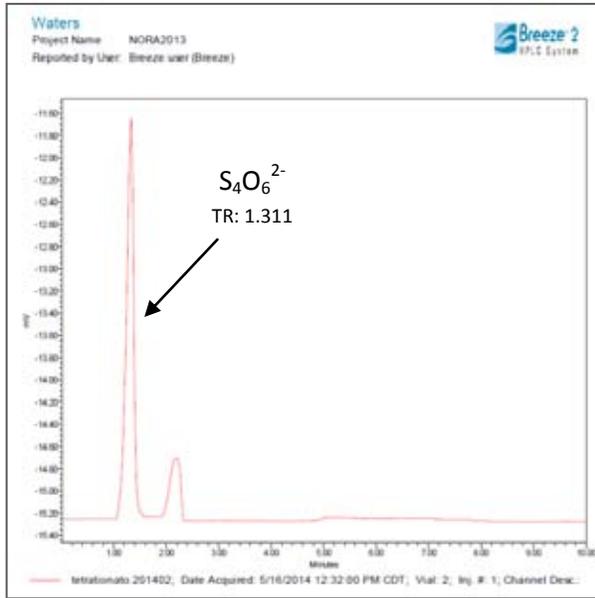


Figura 3.20. Cromatograma del estándar de tetrionato: 1 mg/L

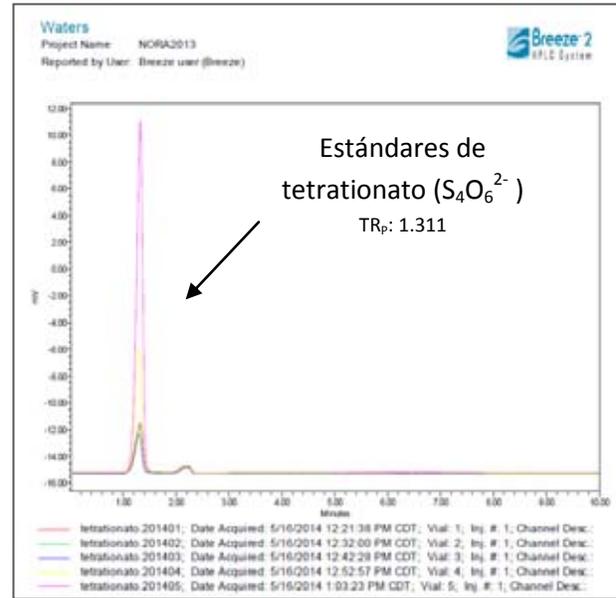


Figura 3.21. Cromatograma de estándares de tetrionato: 0.5, 1, 2, 5 y 10 mg/L

10 de junio

- Se repitió la metodología de análisis del 16 de mayo, con un tiempo de análisis de 5 minutos, ya que el tiempo de retención del tetrionato observado en la prueba anterior fue muy corto (<2 minutos).

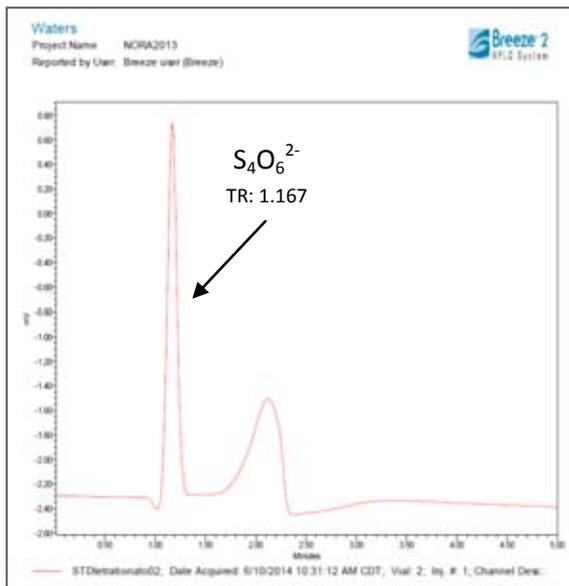


Figura 3.22. Cromatograma de estándar de tetrionato: 1 mg/L

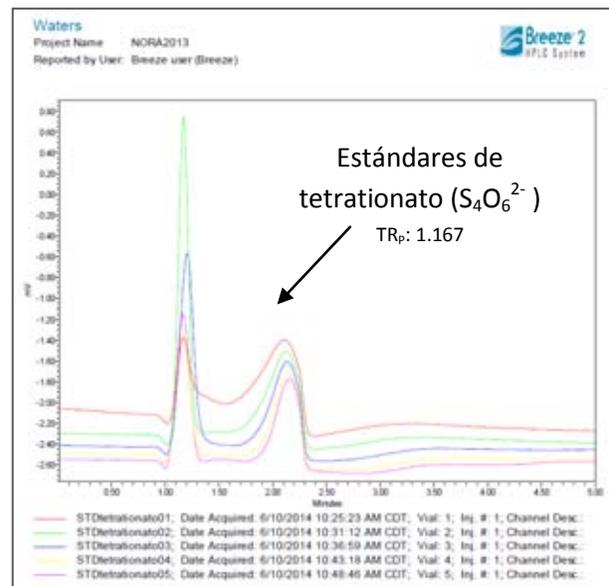


Figura 3.23. Cromatograma estándares de tetrionato: 0.5, 1, 2, 5 y 10 mg/L

11 de junio

- Se repitió la metodología de análisis del 16 de mayo con un tiempo de análisis de 3 minutos.

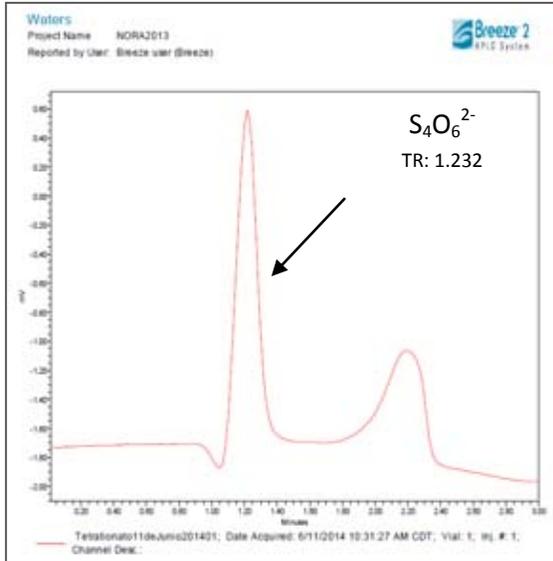


Figura 3.24. Cromatograma del estándar de tetrionato: 1 mg/L

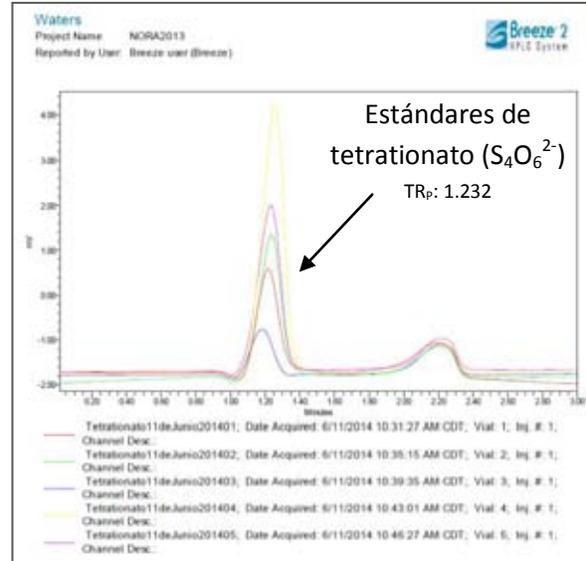


Figura 3.25. Cromatograma de estándares de tetrionato: 0.5, 1, 2, 5 y 10 mg/L

Se pudo detectar el ion tetrionato bajo las condiciones anteriores por conductividad, sin embargo los estándares tenían poca reproducibilidad por lo que se decidió comenzar con las pruebas de detección UV-visible.

II. Detección por UV-visible

La columna empleada fue la XSelect HSS C18, con un tamaño de partícula de 5µm y una dimensión de 4.6 x 150 mm, la fase móvil se elaboró con: 200 ml de acetonitrilo, 10 ml de ácido ftálico 0.02 M, 14 mL de bromuro de tetrabutilamonio 0.5 M y aforando a 1 litro y la longitud de onda que brindara la mayor respuesta posible. Los estándares se prepararon con la sal tetrionato de potasio ($K_2S_4O_6$) de la marca *Sigma-Aldrich*. Se realizaron varias pruebas, con el fin de determinar las condiciones óptimas para la detección del anión y para tener simetría en los picos.

18 de noviembre

- Se probó el análisis bajo la longitud de onda: 214 nm y 6 estándares (elaborados a partir del stock de 100 mg/L): 1, 2, 3, 4, 5 y 6 mg/L. La señal fue muy baja y los picos (tiempo de retención: 1.347 min) muy poco definidos.

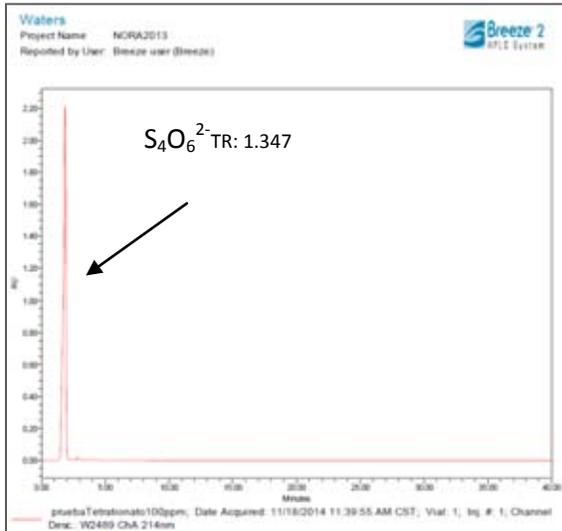


Figura 3.26. Cromatograma del estándar de tetrionato: 100 mg/L



Figura 3.27. Cromatograma de estándares de tetrionato: 1, 2, 3, 4, 5 y 6 mg/L

19 de Noviembre

- Se probó el análisis bajo la longitud de onda: 214 nm con 7 estándares (elaborados a partir del stock de 100 mg/L): 1, 2, 3, 4, 5, 7 y 6 mg/L. Sin embargo los estándares seguían dando una señal con muy poca resolución.

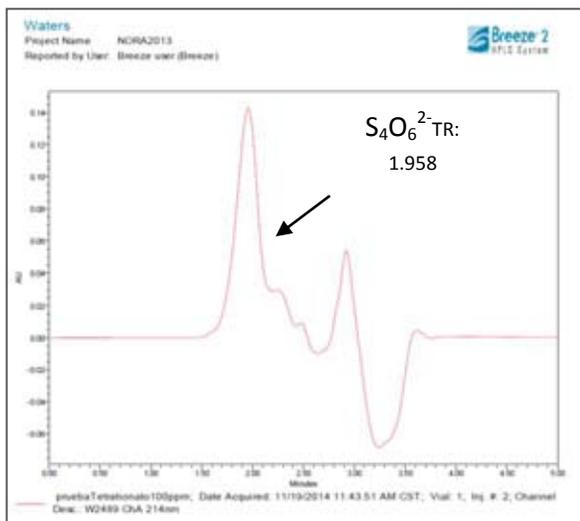


Figura 3.28. Cromatograma del estándar de tetrionato: 100 mg/L

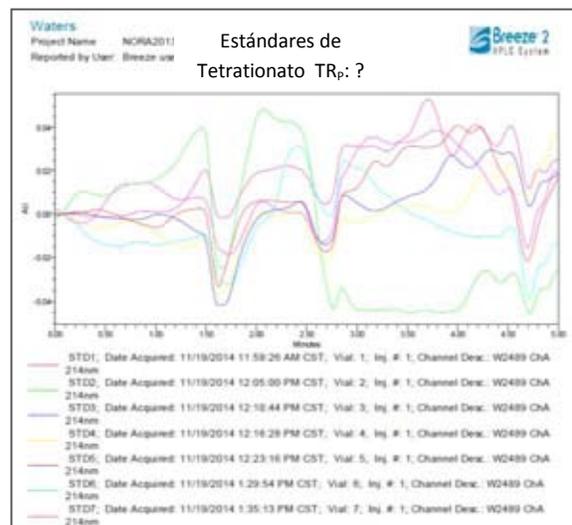


Figura 3.29. Cromatograma estándares de tetrionato: 1, 2, 3, 4, 5 y 6 mg/L

3.4.3. Pruebas de Curvas de Calibración

**Sulfato (SO_4^{2-}) Columna cromatográfica: Ic-Pak A HR, 6 μm , 4.6mm x 75 mm.
Detección por Conductividad**

Este fue el único anión para el cual ya se había establecido la metodología del análisis cromatográfico en el Laboratorio de Química Analítica, sin embargo se propusieron 2 curvas de calibración diferentes a la utilizada para tratar de mejorar la cuantificación. El eluente para el análisis de sulfatos y cloruros (entre otros aniones) se elaboró de la siguiente manera (Para 1 litro de eluente):

- 20 mL de concentrado borato/gluconato, preparado a partir de:
 - Agua Milli-Q
 - Ácido Bórico
 - Ácido glucónico
 - Glicerina
 - 120 mL de acetonitrilo
 - Y aforar con agua Milli-Q en un matraz volumétrico
- Todos los eluentes fueron filtrados por vacío con membrana Millipore de 0.22 μm y desgasificados por 15 min.

18 de agosto.

- La curva de calibración establecida inicialmente para el análisis de sulfatos se componía de 5 Estándares de concentraciones: 8, 16, 40, 80 y 160 mg/L. Los estándares se prepararon a partir de 2 soluciones stock: de 4000 mg/L y de 400 mg/L. La primera solución se preparó pesando 0.592 g de NaSO_4 (previamente deshidratado en la estufa a 100 °C por 15 min) y disolviendo en 100 ml de agua Milli-Q. La segunda solución (400 mg/L) se preparó a partir del stock 1, tomando 10 ml de éste y aforando a 100 mL. El análisis se llevó a cabo con un flujo de 1ml/min y el tiempo de retención del sulfato fue de 8.2 min.

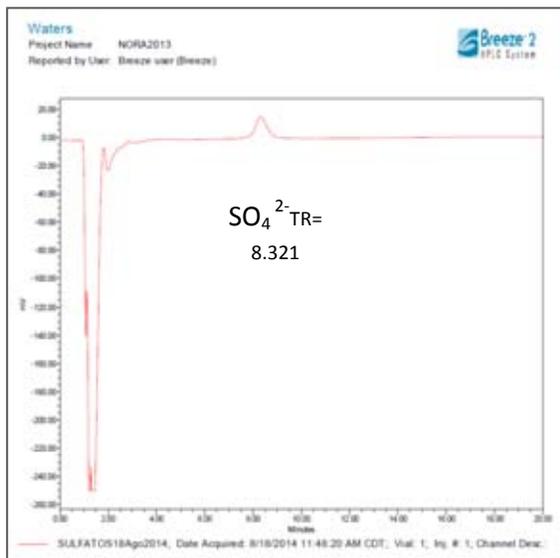


Figura 3.30. Cromatograma del estándar de sulfato: 40 mg/L



Figura 3.31. Cromatograma de estándares de sulfato: 8, 16, 40, 80 y 160 mg/L

19 de agosto

- Se probó una nueva curva de calibración con concentraciones de estándares: 10, 20, 40, 80 y 100 mg/L. Bajo las mismas condiciones de elución anteriores.

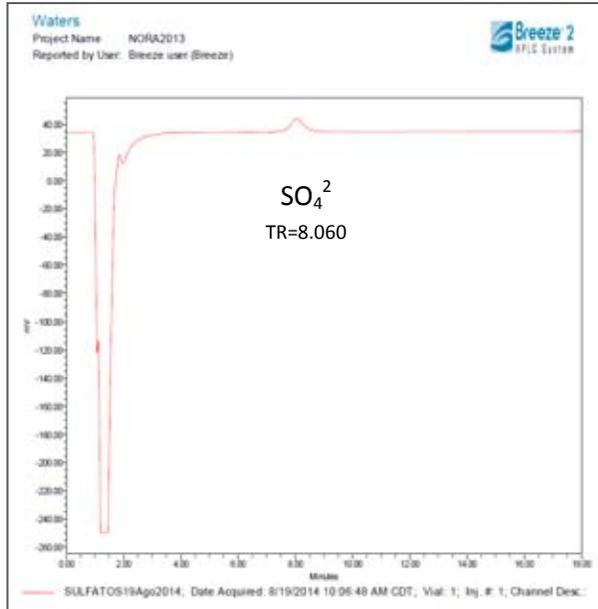


Figura 3.32. Cromatograma del estándar de sulfato: 40 mg/L

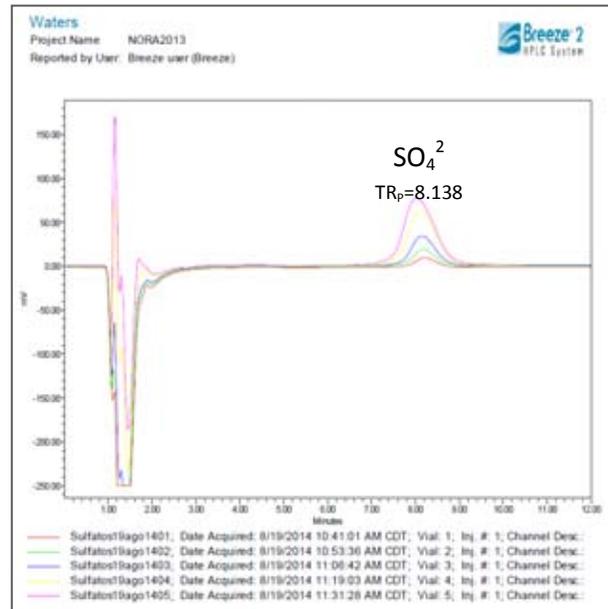


Figura 3.33. Cromatograma de estándares de sulfato: 10, 20, 40, 80 y 100 mg/L

20 de agosto

- Se probó una nueva curva de calibración, con estándares de concentraciones: 20, 40, 60, 80 y 100 mg/L.

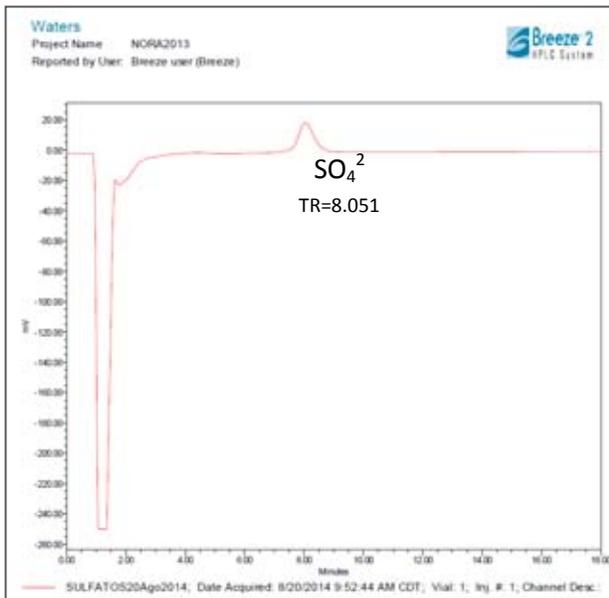


Figura 3.34. Cromatograma del estándar de sulfato: 40 mg/L

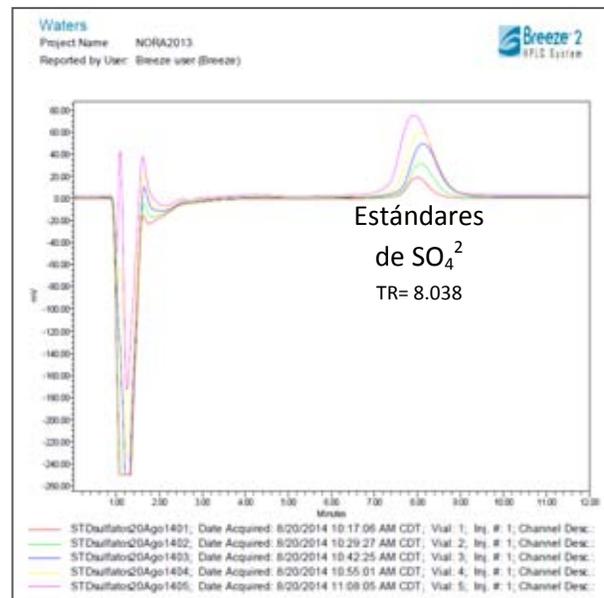


Figura 3.35. Cromatograma de estándares de sulfato: 20, 40, 60, 80 y 100 mg/L

Sulfuro (S^{2-})

Columna cromatográfica: Ic-Pak A HR, 6 μ m, 4.6mm x 75 mm. Detección por UV-visible

2 de septiembre

- Eluente: Na_2HPO_4 3 mM, Solución para la preparación de estándares: Na_2HPO_4 10 mM, flujo: 0.6 mL/min, longitud de onda: 214 nm. Con concentraciones de: 0.8, 1, 3, 5 y 10 mg/L.

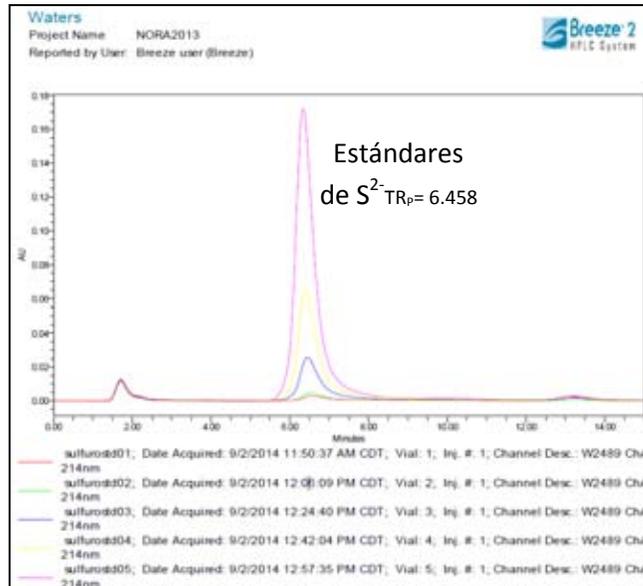


Figura 3.36. Cromatograma de estándares de sulfuro: 0.8, 1, 3, 5 y 10mg/L

- Eluente: Na_2HPO_4 3 mM, Solución para la preparación de estándares: Na_2HPO_4 10 mM, flujo: 0.6 mL/min, longitud de onda: 214 nm. Con concentraciones de 1, 2, 3, 5 y 10 ppm, los picos resultantes tuvieron buena forma y definición ($R^2=0.992$).

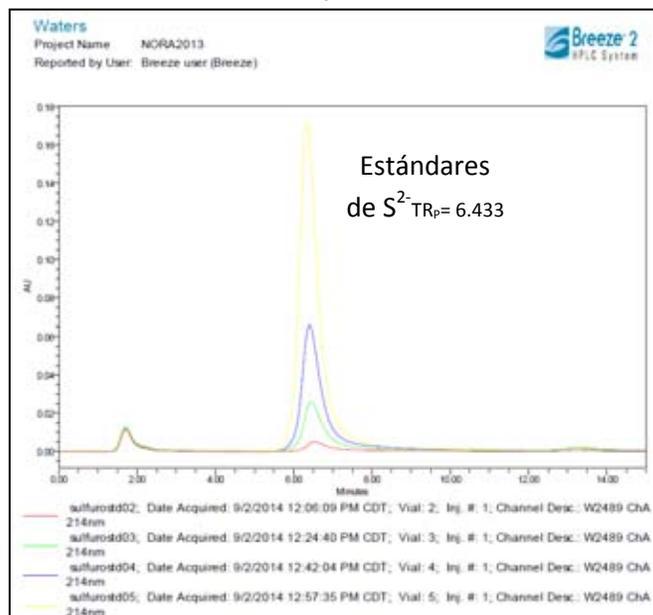


Figura 3.37. Cromatograma de estándares de sulfuro: 1, 2, 3, 5 y 10 mg/L

Multiestándar: Sulfuro (S^{2-}), sulfito (SO_3^{2-}) y tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$)
Columna cromatográfica: Ic-Pak A HR, 6 μ m, 4.6mm x 75 mm.

12 de septiembre del 2014

- Eluente: Na_2HPO_4 3 mM, Solución para la preparación de estándares: agua Milli-Q, flujo: 0.6 mL/min, longitud de onda: 214 nm. Se prepararon 5 estándares. Se inyectó primero el estándar más alto de cada especie individualmente para identificar sus tiempos de retención y fijar el tiempo de análisis de cada inyección, véase Figura 3.38. Luego se inyectaron los 5 estándares que contenían sulfuro (1, 2, 4, 5 y 10 mg/L), sulfito y tiosulfato (20, 40, 60, 80 y 100 mg/L), véase figura 3.39:

Tabla 3.1 Concentraciones del multiestándar del 12 de septiembre del 2014

Estándar	S^{2-} (mg/L)	SO_3^{2-} (mg/L)	$S_2O_3^{2-}$ (mg/L)
1	1	20	20
2	2	40	40
3	4	60	60
4	5	80	80
5	10	100	100

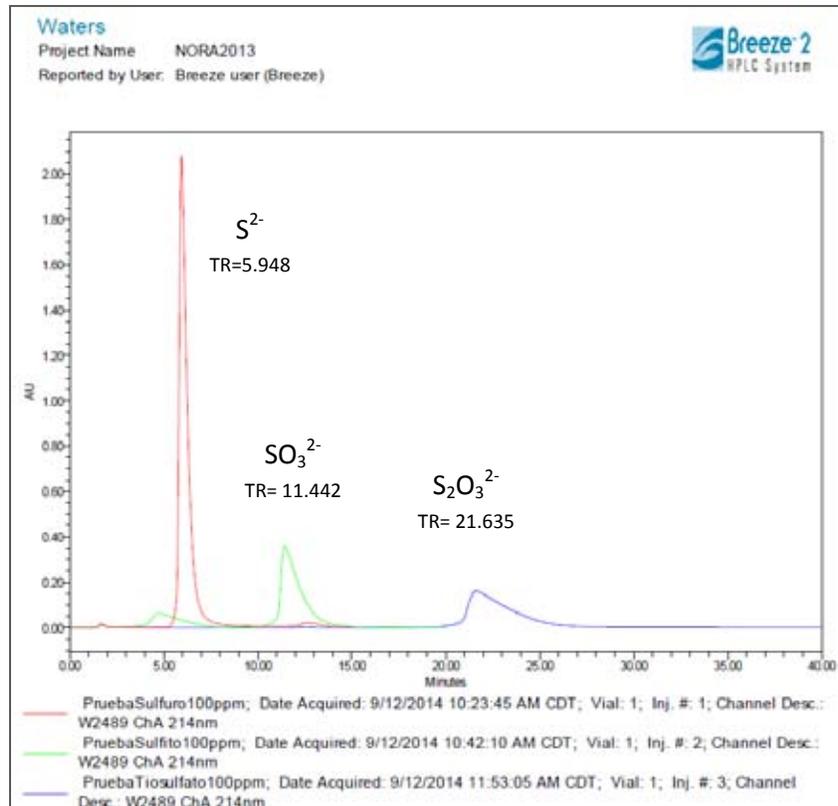


Figura 3.38. Cromatograma de estándares de sulfuro, sulfito y tiosulfato, todos de 100 mg/L.

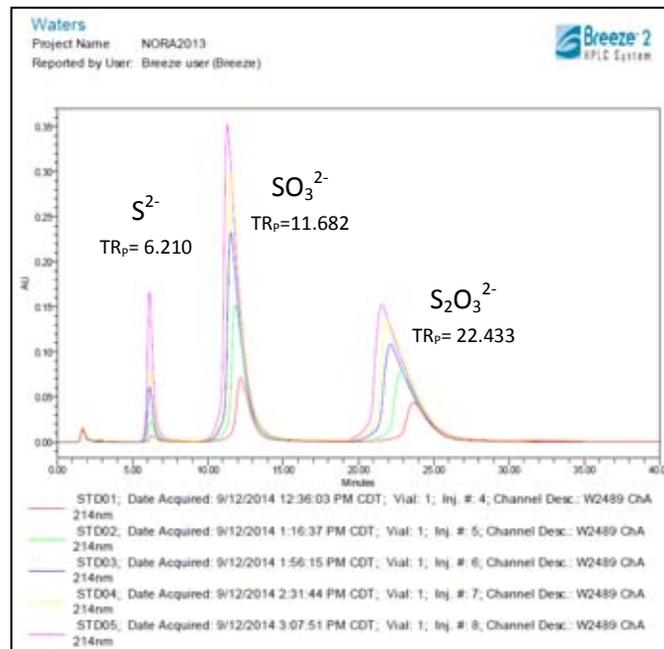


Figura 3.39. Cromatograma de estándares de sulfuro, sulfito y tiosulfato

22 de septiembre

- Eluyente: Na_2HPO_4 3 mM, Solución para la preparación de estándares: agua Milli-Q, flujo: 0.6 mL/min, longitud de onda: 214 nm. Se probaron 5 estándares con concentraciones de 1, 2, 4, 5 y 10 mg/L de cada especie. Se inyectó primero el stock (100 mg/L) de cada especie individualmente para identificar sus tiempos de retención y fijar el tiempo de análisis de cada inyección, véase Figura 3.40. Posteriormente se inyectaron los 5 estándares que contenían sulfuro, sulfito y tetrationato (1, 2, 4, 5 y 10 mg/L), véase Figura 3.41:

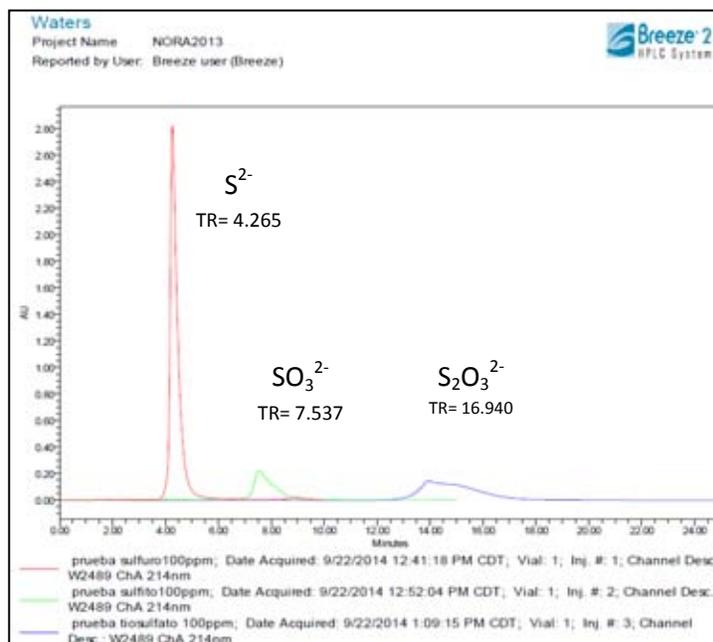


Figura 3.40. Cromatograma de estándares de sulfuro, sulfito y tiosulfato, todos de 100 mg/L.

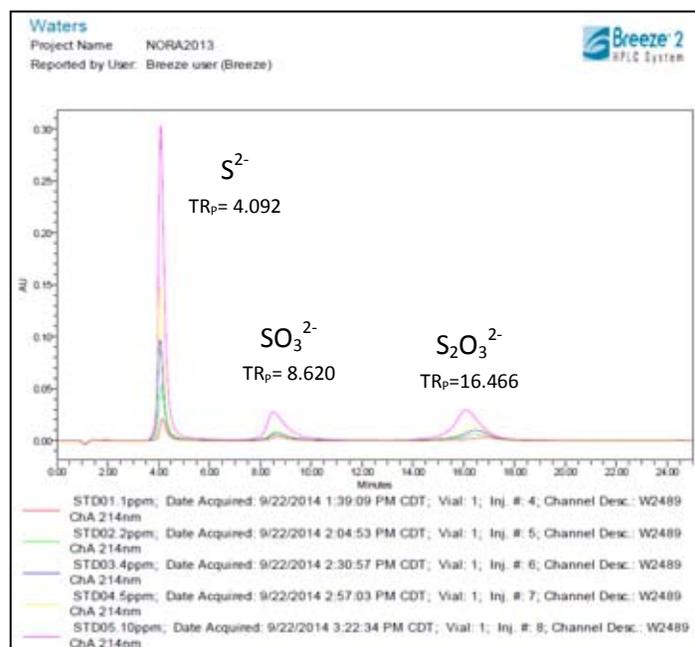


Figura 3.41. Cromatograma de estándares de sulfuro, sulfito y tiosulfato, todos de 100 mg/L.

23 de septiembre

- Eluyente: Na_2HPO_4 3 mM, Solución para la preparación de estándares: agua Milli-Q, flujo: 1 mL/min, longitud de onda: 214 nm. Se probó aumentar el flujo para tener una mayor definición de picos y se inyectaron 5 estándares con concentraciones de 1, 2, 4, 5 y 10 mg/L de cada especie. Se inyectó primero el stock (100 mg/L) de cada especie individualmente para identificar sus tiempos de retención y fijar el tiempo de análisis de cada inyección, véase Figura3.42. Luego se inyectaron los 5 estándares que contenían los 3 analitos, véase figura 3.43. En ella se aprecia que el tiempo de elución se redujo.

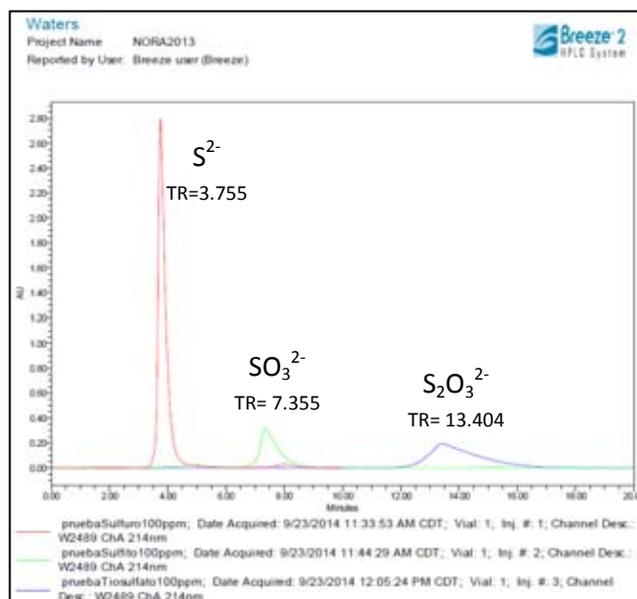


Figura 3.42. Cromatograma de estándares de sulfuro, sulfito y tiosulfato, todos de 100 mg/L.

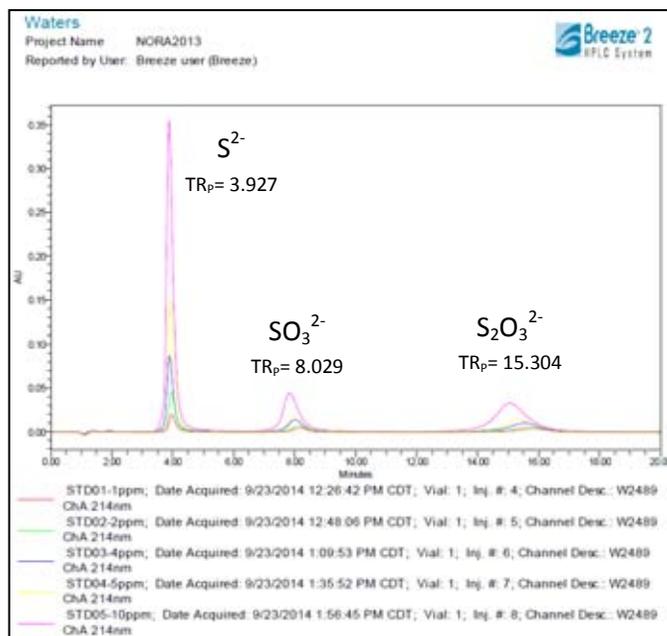


Figura 3.43. Cromatograma de estándares de sulfuro, sulfito y tiosulfato: 1, 2, 4, 5, 10 mg/L.

24 de septiembre

- Eluyente: Na_2HPO_4 3 mM, Solución para la preparación de estándares: agua Milli-Q, flujo: 1 mL/min, longitud de onda: 214 nm. Se probó una nueva curva de calibración con 5 Estándares: 1, 2, 3, 5, 8 y 10 mg/L de cada especie. Se inyectó primero el stock (100 mg/L) de cada especie individualmente para identificar sus tiempos de retención y fijar el tiempo de análisis de cada inyección, véase Figura 3.44. Posteriormente se inyectaron los 6 estándares de sulfuro, sulfito y tiosulfato (1, 2, 3, 5, 8 y 10 mg/L), véase Figura 3.45:

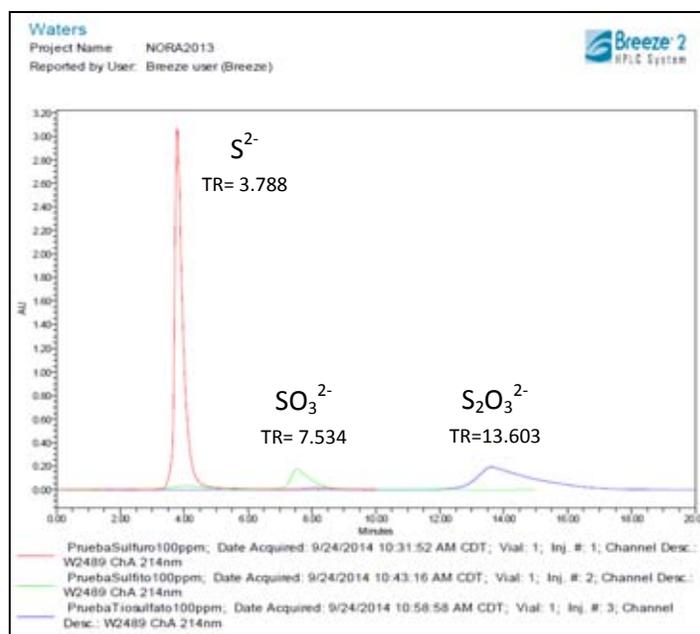


Figura 3.44. Cromatograma de estándares de sulfuro, sulfito y tiosulfato, todos de 100 mg/L.

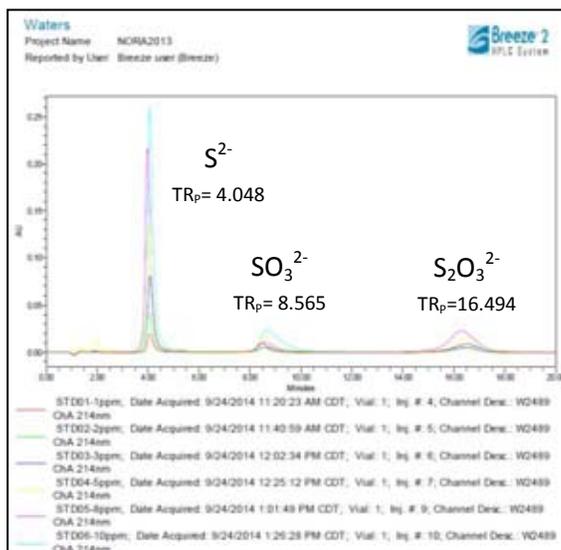


Figura 3.45. Cromatograma de estándares de sulfuro, sulfito y tiosulfato: 1, 2, 3, 5, 8 y 10 mg/L.

5 de septiembre

- Eluyente: Na_2HPO_4 3 mM, Solución para la preparación de estándares: agua Milli-Q, flujo: 1 mL/min, longitud de onda: 214 nm. Se probó una nueva curva de calibración con 5 estándares:

Tabla 3.2 Concentraciones del multi estándar del 5 de septiembre del 2014

Estándar	S^{2-} (mg/L)	SO_3^{2-} (mg/L)	$S_2O_3^{2-}$ (mg/L)
1	1	1	2
2	2	2	3
3	3	3	5
4	5	5	7

Se inyectó primero el stock (100 mg/L) de cada especie individualmente para fijar el tiempo de análisis de cada inyección, véase figura 3.46, luego se inyectaron los 5 estándares de sulfuro, sulfito, ambos de 1, 2, 3, 5 y 7 mg/L, y tiosulfato: 2, 3, 5, 7 y 8 mg/L, véase figura 3.47.

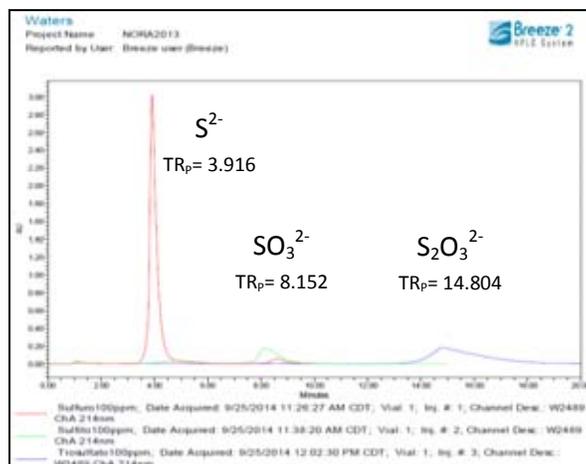


Figura 3.46. Cromatograma de estándares de sulfuro, sulfito y tiosulfato, todos de 100 mg/L.

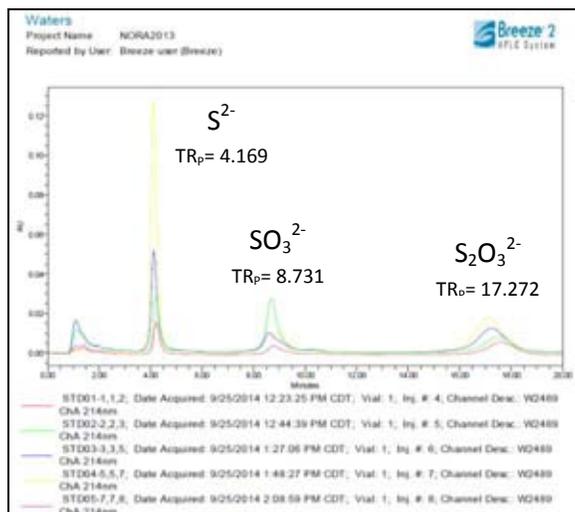


Figura 3.47. Cromatograma de estándares de sulfuro, sulfito y tiosulfato.

29 de septiembre

- Eluente: Na_2HPO_4 3 mM, Solución para la preparación de estándares: agua Milli-Q, flujo: 1 mL/min, longitud de onda: 214 nm. Se probó una nueva curva de calibración con 6 estándares, inyectándose primero el estándar de 100 mg/L de cada uno para identificar sus tiempos de retención, véase figura 3.48.

Tabla 3.3 Concentraciones del multi estándar del 29 de septiembre del 2014

Estándar	S^{2-} (mg/L)	SO_3^{2-} (mg/L)	$S_2O_3^{2-}$ (mg/L)
1	1	1	2
2	2	2	3
3	3	3	5
4	5	5	7
5	7	7	8
6	10	8	10

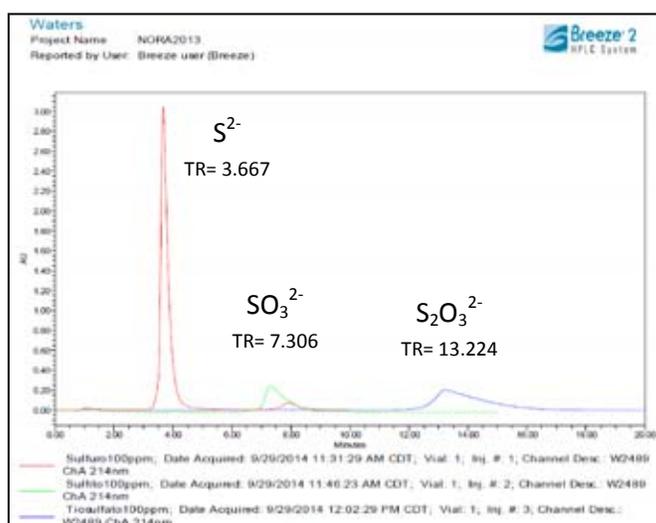


Figura 3.48. Cromatograma de estándares de sulfuro, sulfito y tiosulfato, todos de 100 mg/L.

Luego se inyectaron 6 estándares de sulfuro (1, 2, 3, 5, 7 y 10 mg/L), de sulfito (1, 2, 3, 5, 7 y 8 mg/L) y tiosulfato (2, 3, 5, 7, 8 y 10 mg/L), véase Figura 3.49:

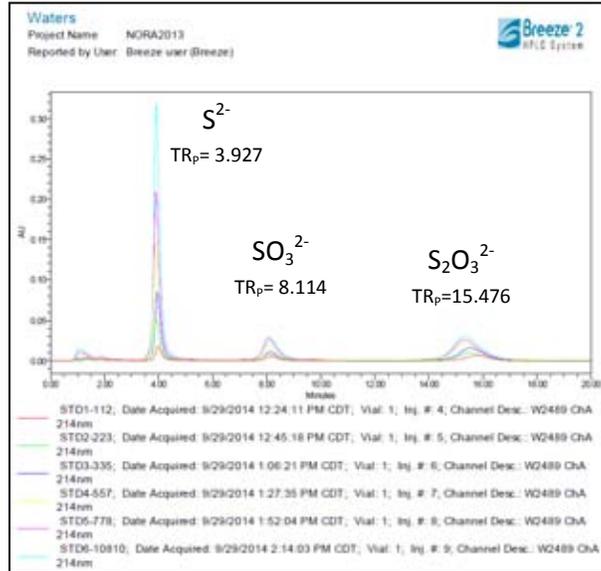


Figura 3.49. Cromatograma de estándares de sulfuro, sulfito y tiosulfato.

Tetrionato ($S_4O_6^{2-}$)

Columna Cromatográfica: X Select HSS C18, 5 μ m, 4.6 x 150 mm. Detección UV-Visible

20 de noviembre

- Eluyente: 200 ml de acetonitrilo, 10 ml de ácido ftálico 0.02 M, 14 mL de bromuro de tetrabutilamonio 0.5 M, aforando a 1 litro. Se probó una nueva curva de calibración: 200, 400, 600, 800, 1000, 2000 mg/L a una longitud de onda de $\lambda = 214$ nm.

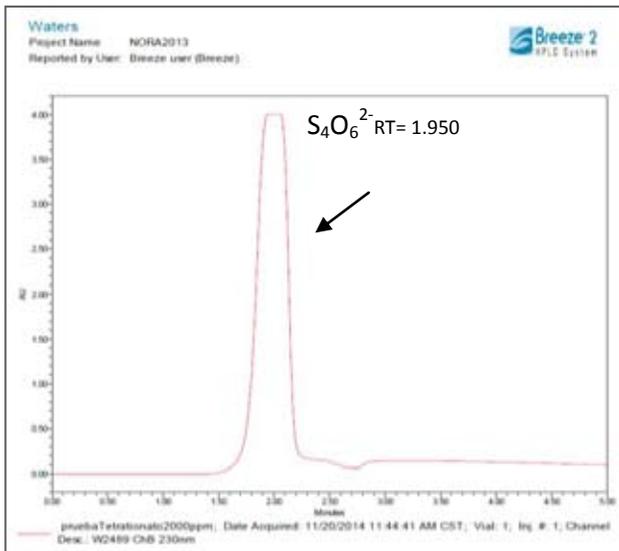


Figura 3.50. Cromatograma del estándar de tetrionato de 2000 mg/L

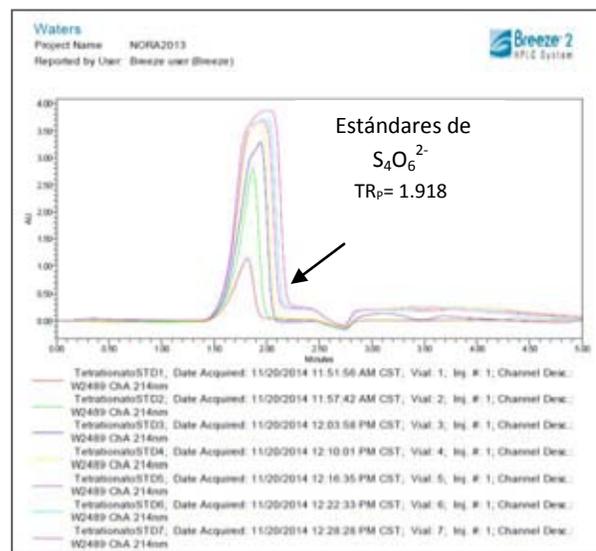


Figura 3.51. Cromatograma de estándares tetrionato: 200, 400, 600, 800, 1000, 2000 mg/L

- Se probó esa misma curva para la longitud de onda $\lambda = 230$ nm, con el eluyente empleado el 20 de noviembre. La respuesta de los estándares fue más baja, respecto a longitud de onda $\lambda = 214$

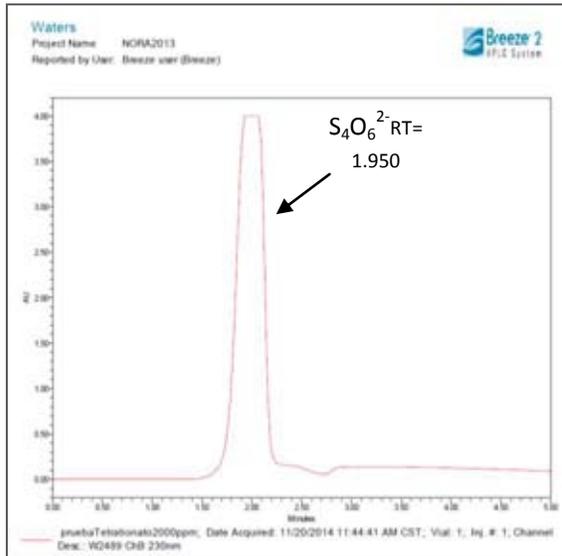


Figura 3.52. Cromatograma del estándar de tetrionato de 2000 mg/L

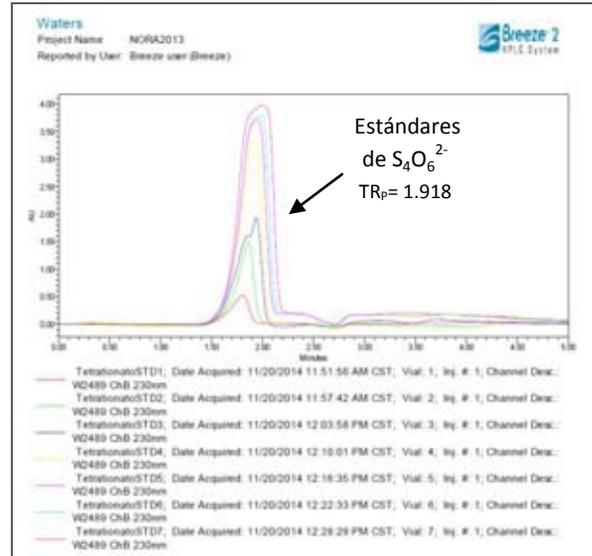


Figura 3.53. Cromatograma de estándares tetrionato: 200, 400, 600, 800, 1000, 2000 mg/L

En ambos casos ($\lambda = 214$ y 230) se observa una saturación de la señal a partir de 400-600 mg/L

21 de noviembre

- Se probó una nueva curva de calibración con 7 estándares: 50, 100, 150, 200, 300, 400 y 500 mg/L con el eluyente empleado el 20 de noviembre a una longitud de onda $\lambda = 214$ nm.

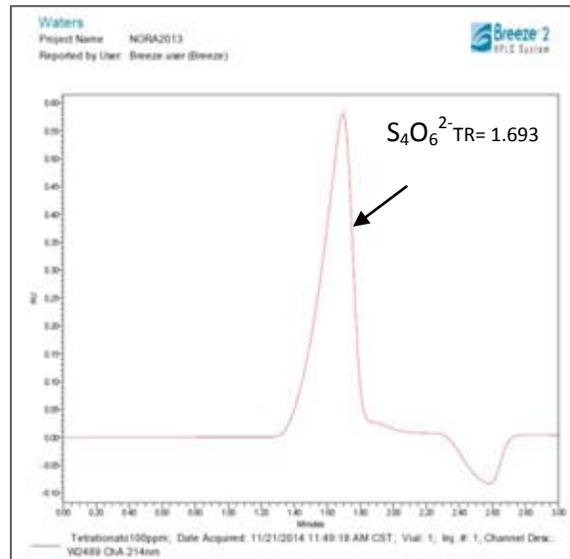


Figura 3.54. Cromatograma del estándar de tetrionato de 1000 mg/L

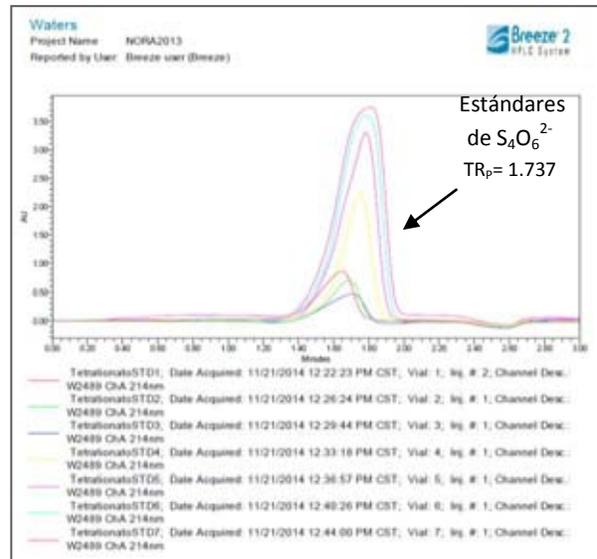


Figura 3.55. Cromatograma de estándares de tetrionato: de 50, 100, 150, 200, 300, 400 y 500 mg/L

24 de noviembre

- Se probó una nueva curva de calibración con el eluente empleado el 20 de noviembre, con 10 estándares, para evaluar mejor el rango lineal: 50, 80, 100, 130, 150, 200, 250, 300, 400, 500 mg/L, y se hicieron 3 repeticiones a 214 nm.

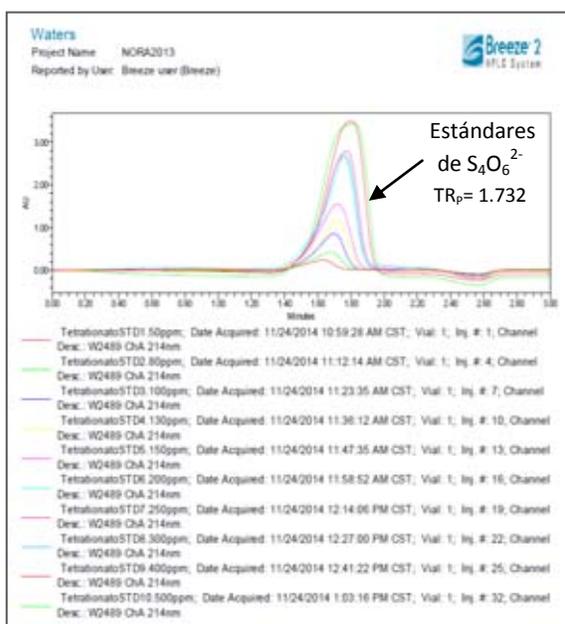


Figura 3.56. Cromatograma de estándares de tetrionato. Repetición 1

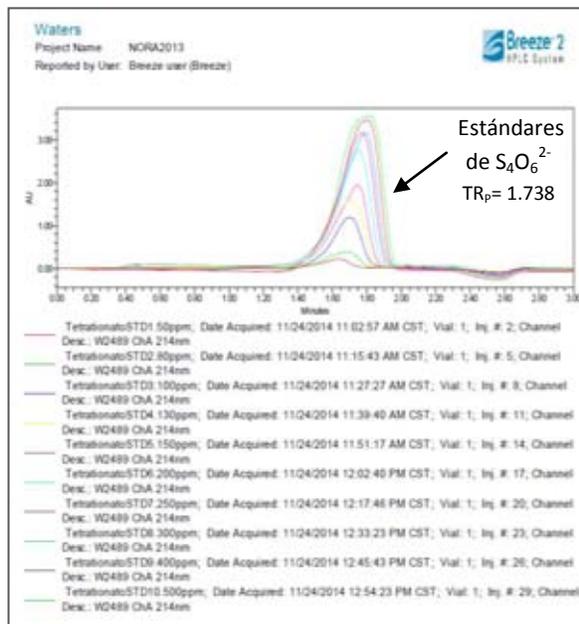


Figura 3.57. Cromatograma de estándares de tetrionato Repetición 2.

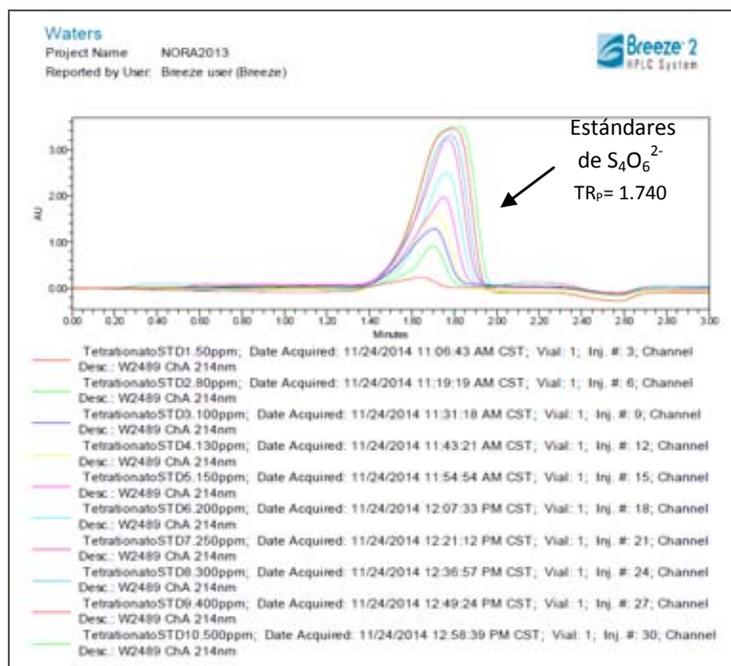


Figura 3.58. Cromatograma de estándares de tetrionato Repetición 3.

25 de noviembre

- Se probó una nueva curva de calibración con 8 estándares (excluyendo los de 50, 400 y 500 mg/L que alteraban el rango lineal): 80, 100, 120, 130, 150, 200, 250, 300, mg/L, y se hicieron 3 repeticiones a 214 nm.

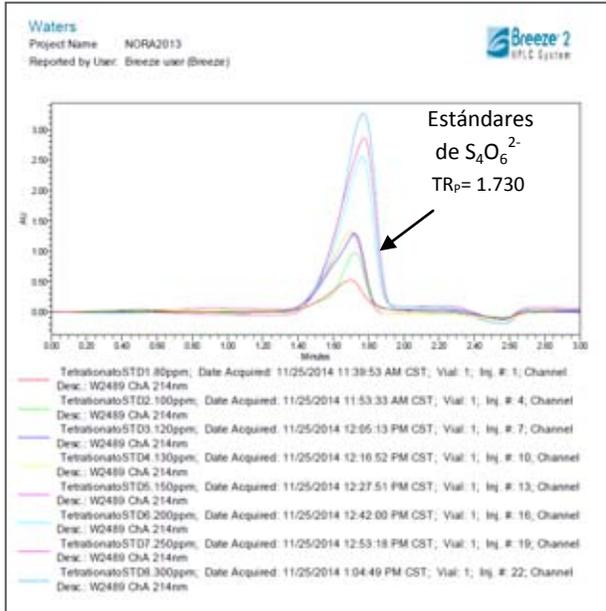


Figura 3.59. Cromatograma de estándares de tetrionato Repetición 1.

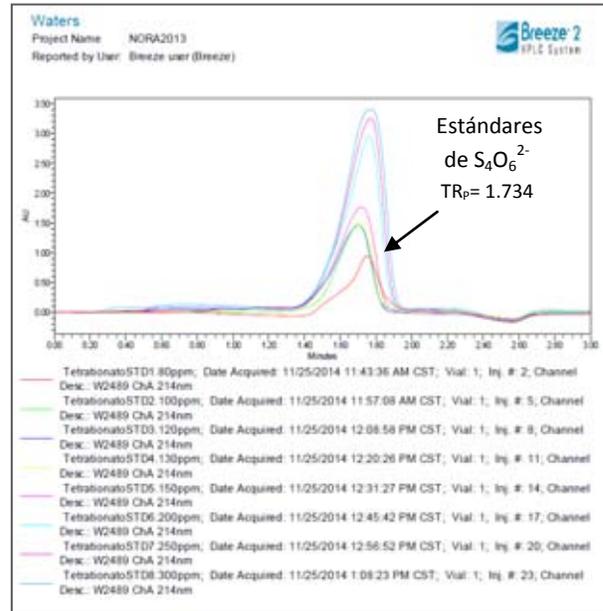


Figura 3.60. Cromatograma de estándares de tetrionato Repetición 2.

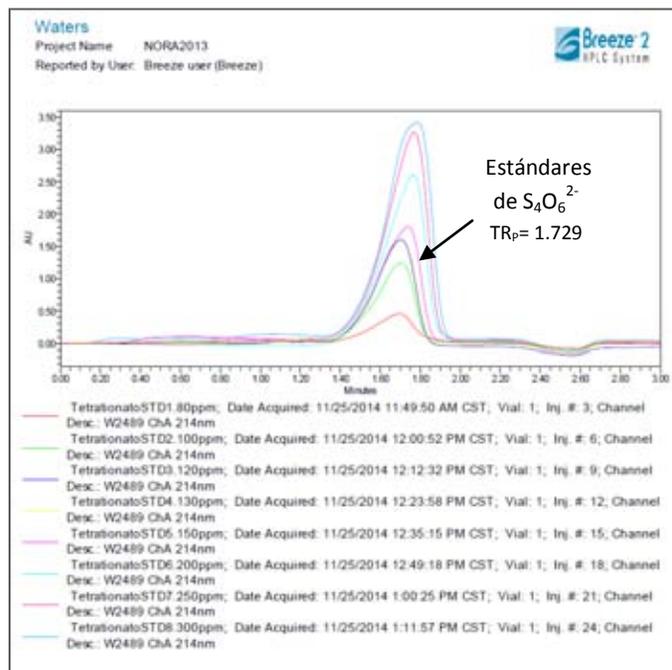


Figura 3.61. Cromatograma de estándares de tetrionato Repetición 3.

26 de noviembre

- Se probó una nueva curva de calibración con 7 estándares (excluyendo el de 300 mg/L que alteraba el rango lineal): 80, 100, 120, 130, 150, 200, 250 mg/L, y se hicieron 3 repeticiones a 214 nm.

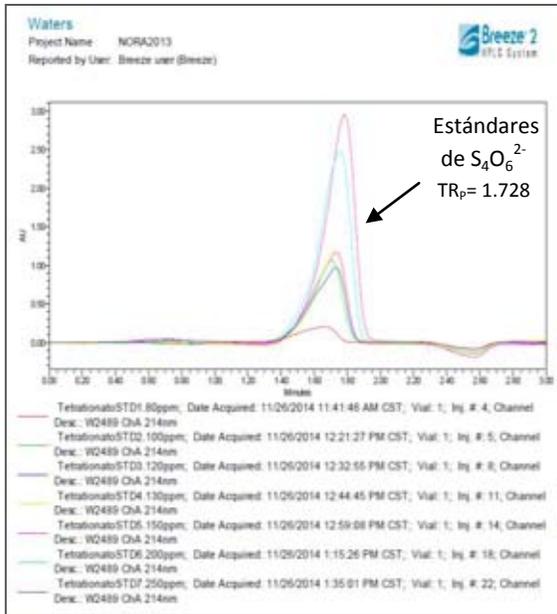


Figura 3.62. Cromatograma de estándares de tetrionato Repetición 1.

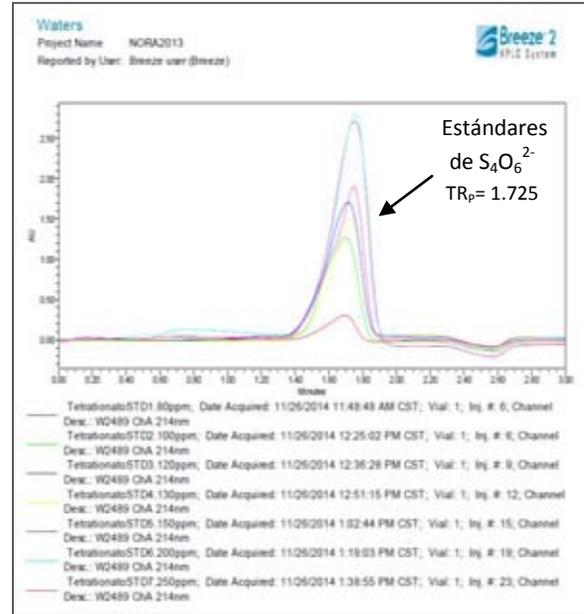


Figura 3.63. Cromatograma de estándares de tetrionato Repetición 2.

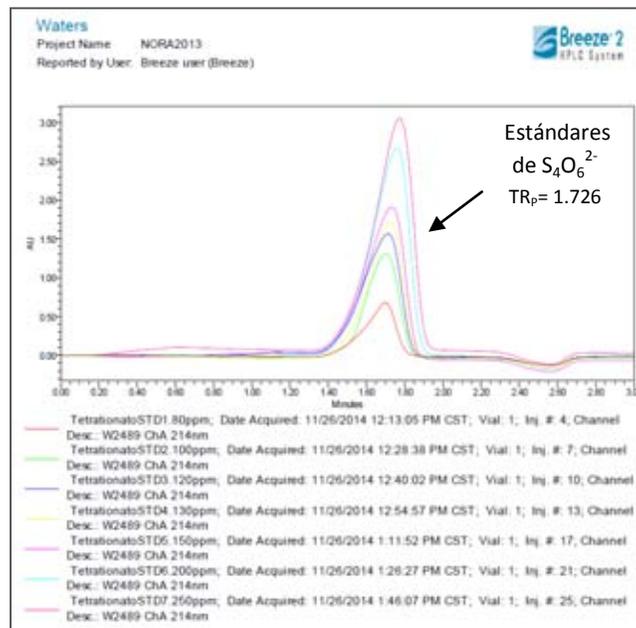


Figura 3.64. Cromatograma de estándares de tetrionato Repetición 3.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS

4.1 Resultados del Método

A continuación se presentan las curvas de calibración obtenidas para cada anión.

a) Sulfatos (SO_4^{2-})

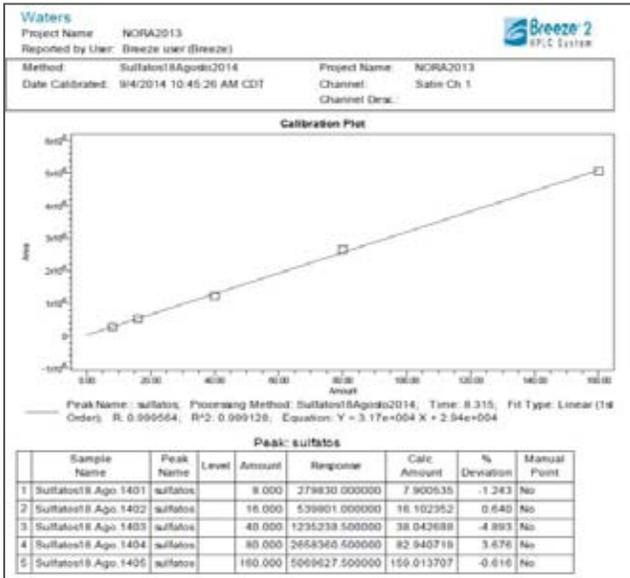


Figura 4.1. Curva de Calibración del 18 de agosto. Concentraciones: 8, 16, 40, 80, 100 mg/L. $R^2 = 0.999$

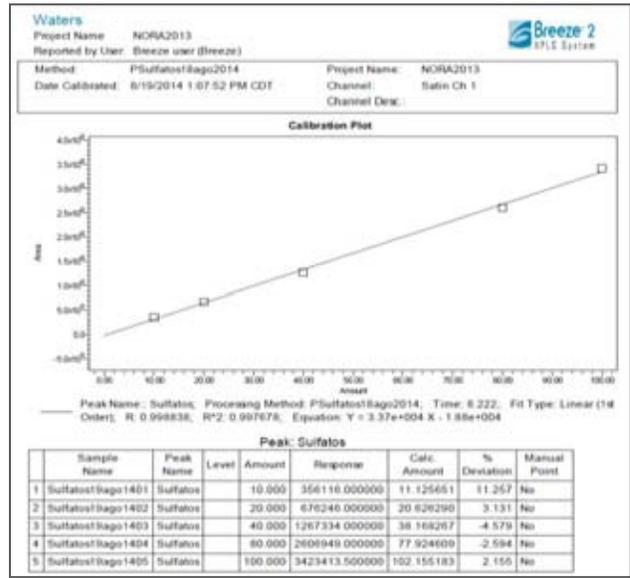


Figura 4.2. Curva de Calibración del 19 de agosto. Concentraciones: 10, 20, 40, 80, 100 mg/L. $R^2 = 0.997$

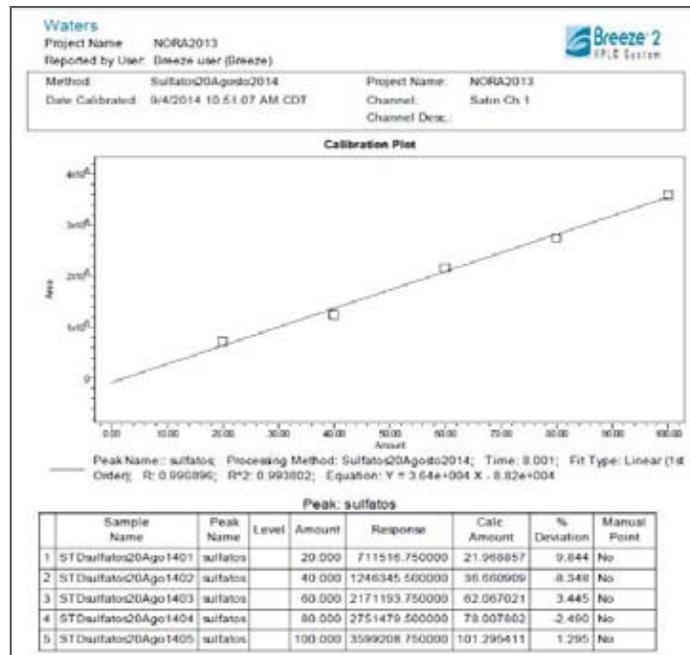


Figura 4.3. Curva de calibración del 20 de agosto. Concentraciones: 10, 20, 40, 80, 100 mg/L. $R^2 = 0.993$

b) Sulfuros (S²⁻)

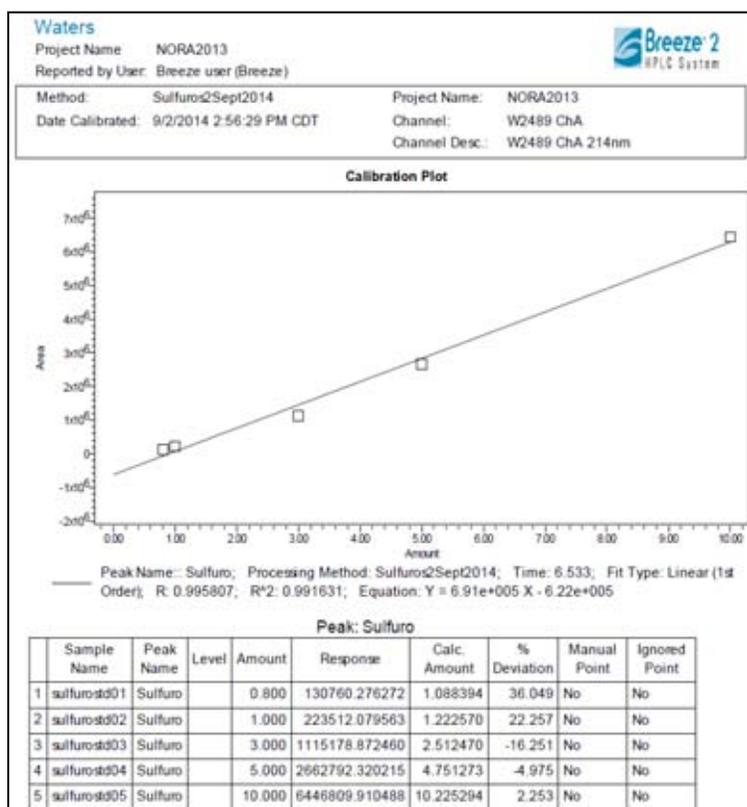


Figura 4.4. Curva de calibración del 2 de septiembre. Concentraciones: 0.8, 1, 3, 5 y 10 mg/L.
 $R^2 = 0.991$

En ambos casos las curvas de calibración mostraron una tendencia lineal, pero la curva de 1, 2, 3, 5 y 10 mg/L tuvo un mejor ajuste lineal, que la que contenía el estándar de 0.8 mg/L. Por lo que se decidió emplear este rango (1-10 mg/L) para la posterior cuantificación de las muestras.

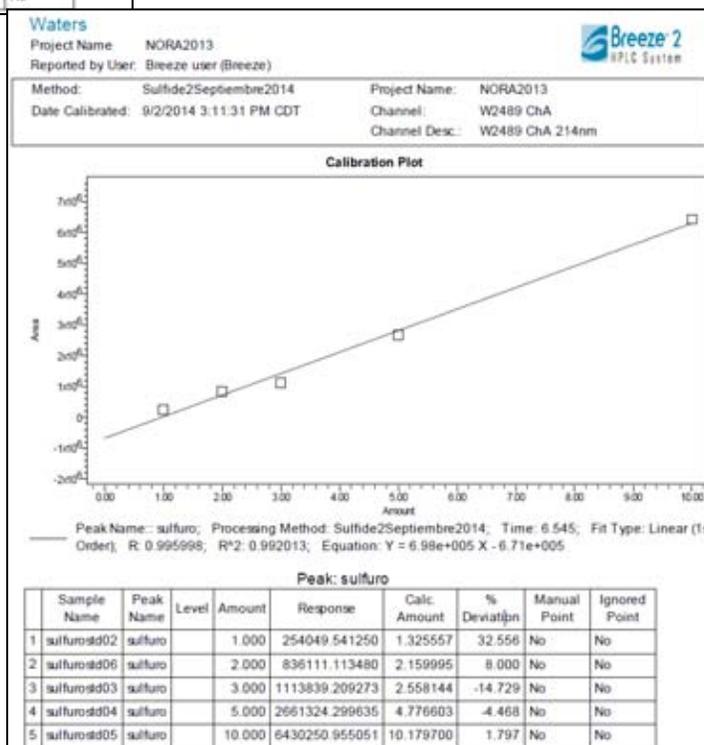


Figura 4.5. Curva de calibración del 2 de septiembre. Concentraciones: 1, 2, 3, 5 y 10 mg/L.
 $R^2 = 0.992$

c) Multi estándar (S^{2-} , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$)

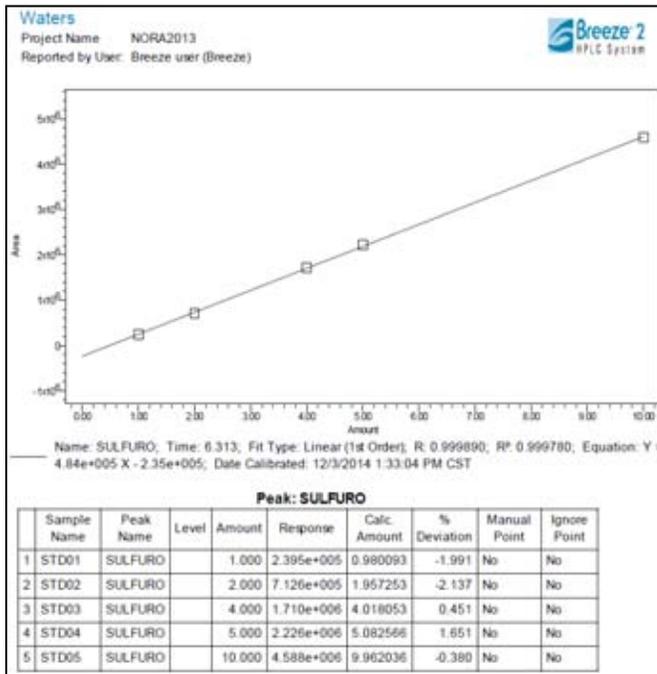


Figura 4.6. Curva de calibración del 12 de septiembre de sulfuro. Concentraciones: 1, 2, 4, 5 y 10 mg/L.

$$R^2 = 0.999$$

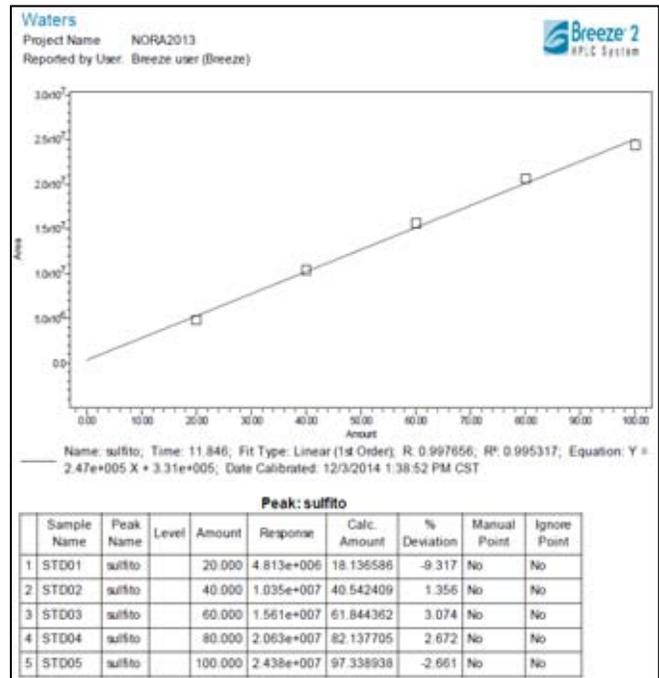


Figura 4.7. Curva de calibración del 12 de septiembre del sulfito. Concentraciones: 20, 40, 60, 80 y 100 mg/L.

$$R^2 = 0.995$$

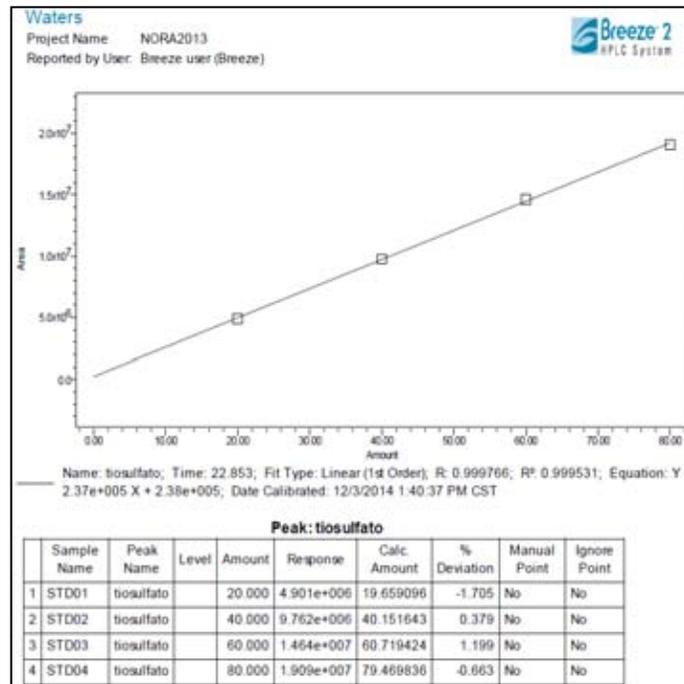


Figura 4.8. Curva de calibración del 12 de septiembre del tiosulfato. Concentraciones: 20, 40, 60 y 80 mg/L. $R^2 = 0.999$

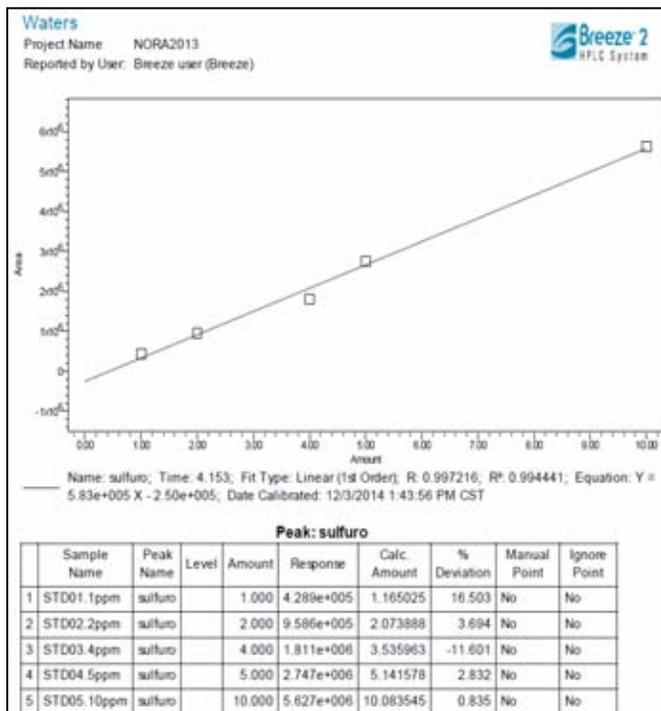


Figura 4.9. Curva de calibración de 22 de septiembre de sulfuro. Concentraciones: 1, 2, 4, 5 y 10 mg/L. R² = 0.994

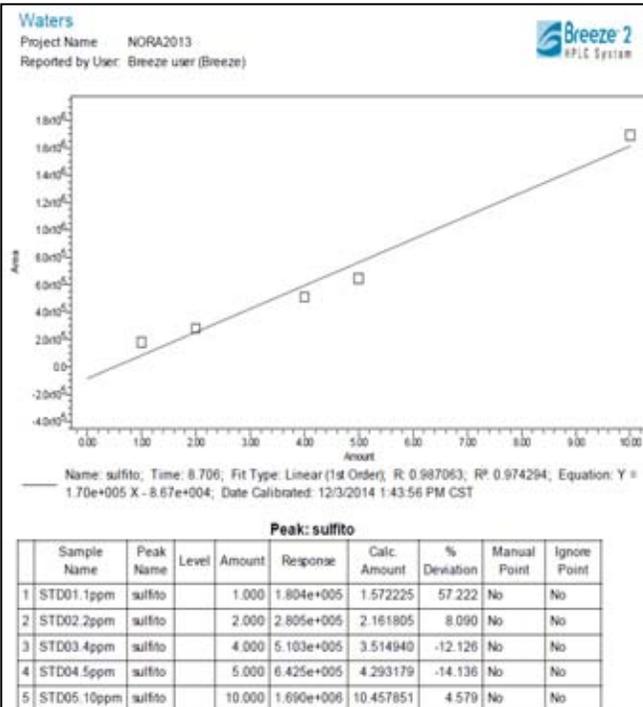


Figura 4.10. Curva de calibración del 22 de septiembre de Sulfito. Concentraciones: 1, 2, 4, 5 y 10 mg/L. R² = 0.974

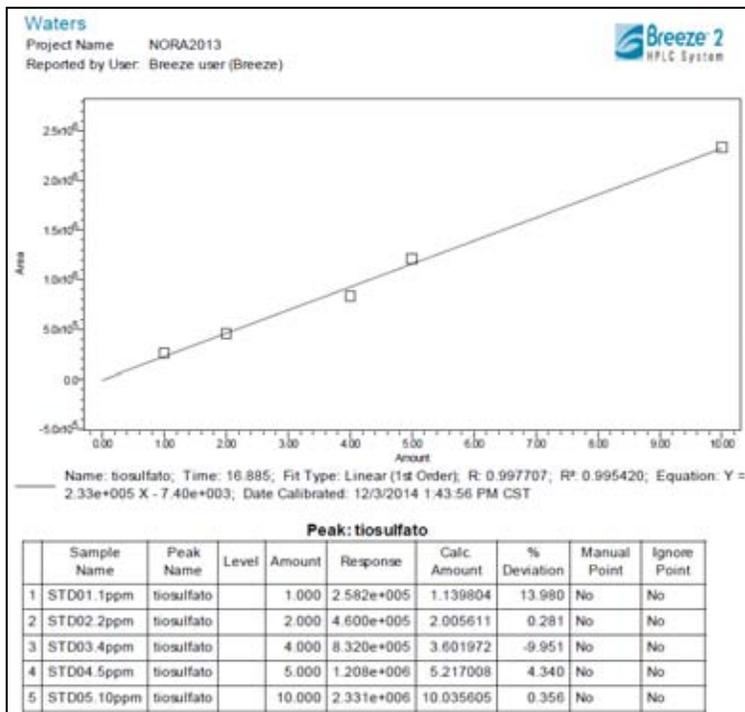


Figura 4.11 Curva de calibración del 22 de septiembre de tiosulfato. Concentraciones: 1, 2, 4, 5 y 10 mg/L. R² = 0.995

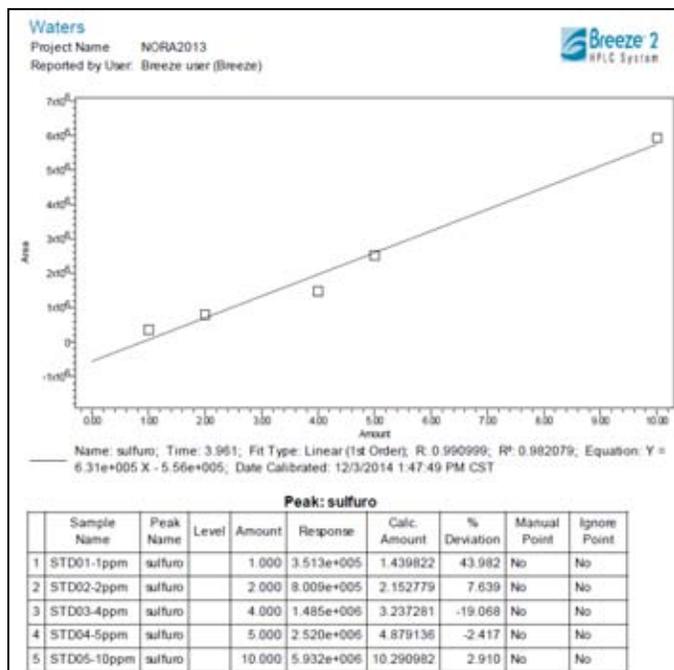


Figura 4.12. Curva de calibración del 23 de septiembre de sulfuro. Concentraciones: 1, 2, 4, 5 y 10 mg/L. $R^2 = 0.982$

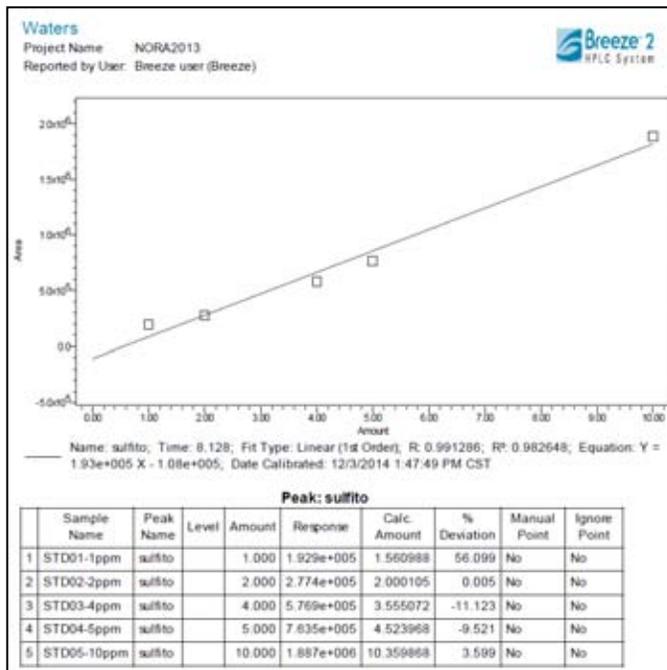


Figura 4.13. Curva de calibración del 23 de septiembre de sulfito. Concentraciones: 1, 2, 4, 5 y 10 mg/L. $R^2 = 0.982$

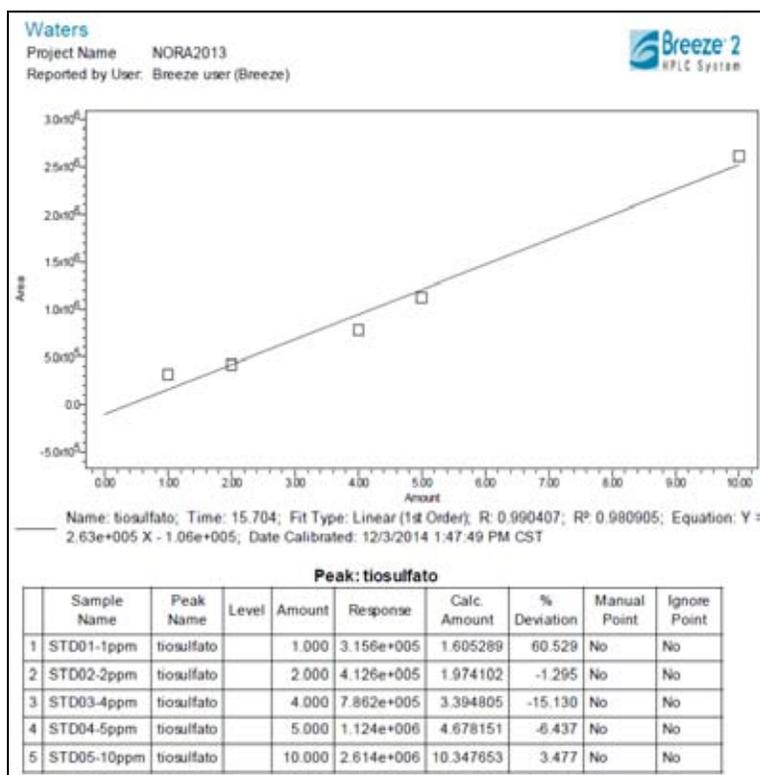


Figura 4.14. Curva de calibración del 23 de septiembre de tiosulfato. Concentraciones: 1, 2, 4, 5 y 10 mg/L. $R^2 = 0.980$

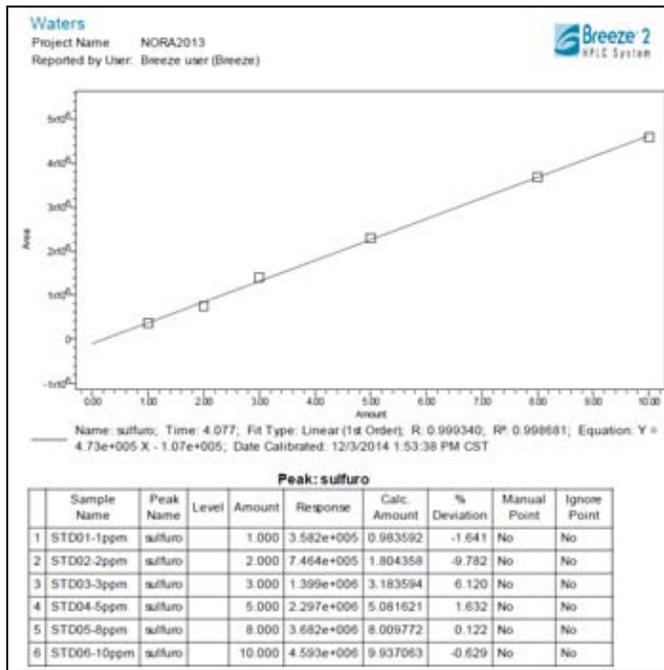


Figura 4.15. Curva de calibración del 24 de septiembre de sulfuro. Concentraciones: 1, 2, 3, 5, 8 y 10 mg/L. $R^2 = 0.998$

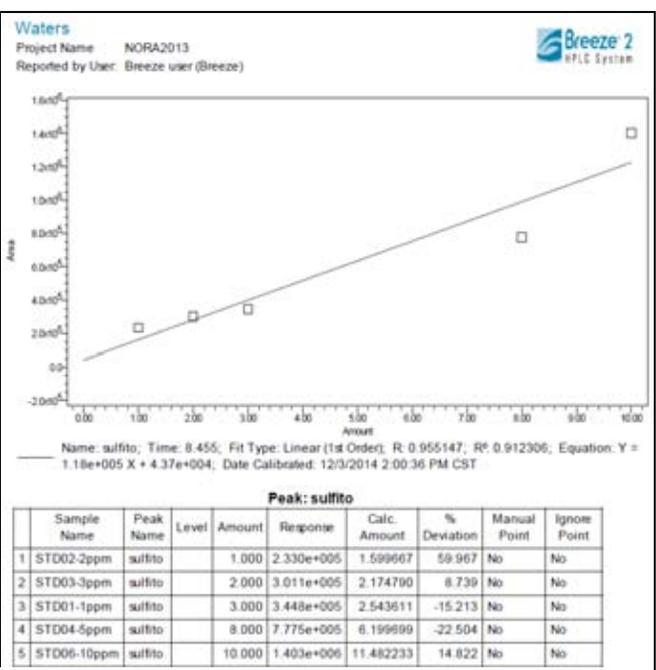


Figura 4.16. Curva de calibración del 24 de septiembre de sulfito. Concentraciones: 1, 2, 3, 5, 8 y 10 mg/L. $R^2 = 0.912$

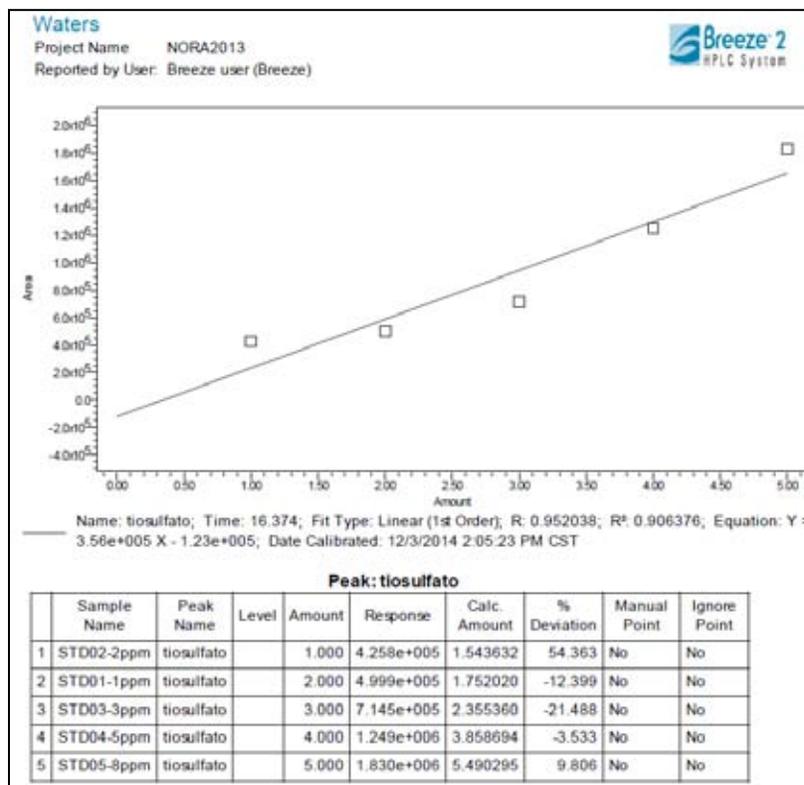


Figura 4.17. Curva de calibración del 24 de septiembre de tiosulfato. Concentraciones: 1, 2, 3, 4 y 5 mg/L. $R^2 = 0.906$

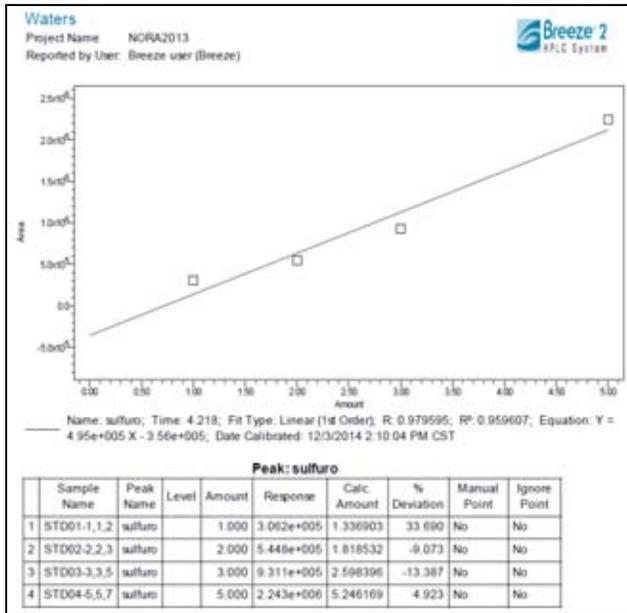


Figura 4.18. Curva de calibración del 25 de septiembre de sulfuro. Concentraciones: 1, 2, 3 y 5 mg/L.

$$R^2 = 0.959$$

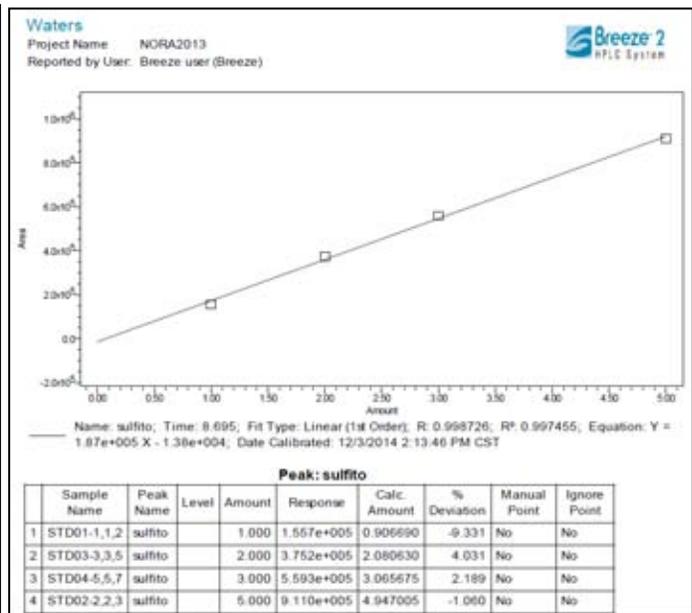


Figura 4.19. Curva de calibración del 25 de septiembre de sulfito. Concentraciones: 1, 2, 3 y 5 mg/L. R² = 0.997

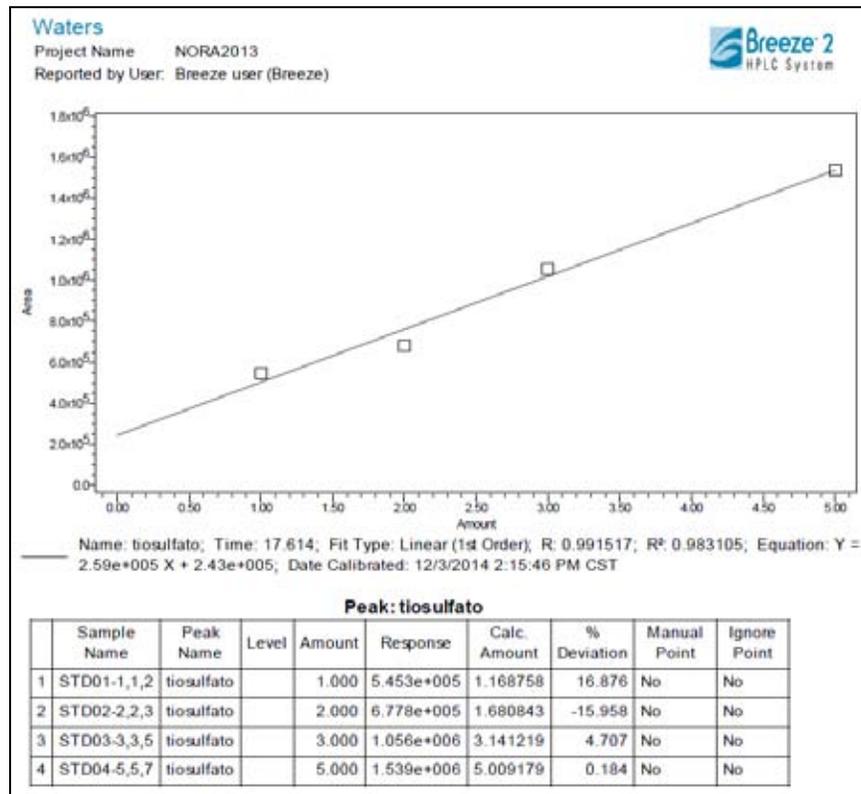


Figura 4.20. Curva de calibración del 25 de septiembre de tiosulfato. Concentraciones: 1, 2, 3 y 5 mg/L. R² = 0.983

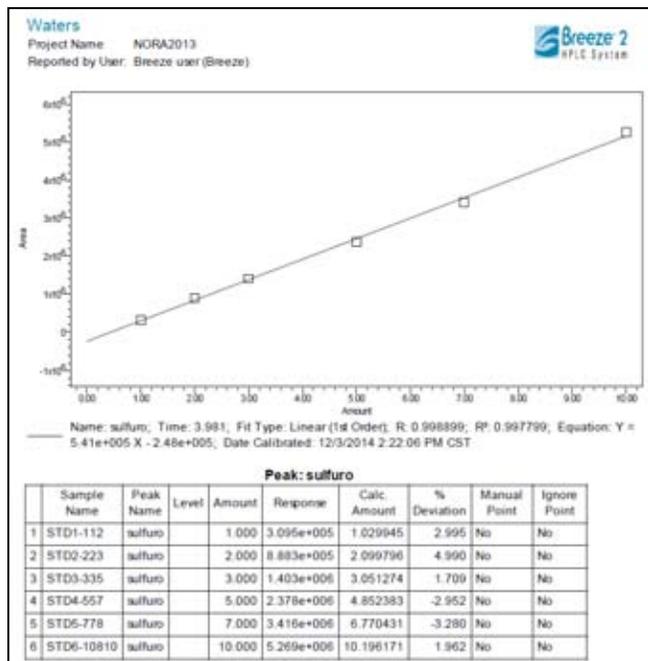


Figura 4.21. Curva de calibración del 29 de septiembre de sulfuro. Concentraciones: 1, 2, 3, 5, 7 y 10 mg/L. R² = 0.997

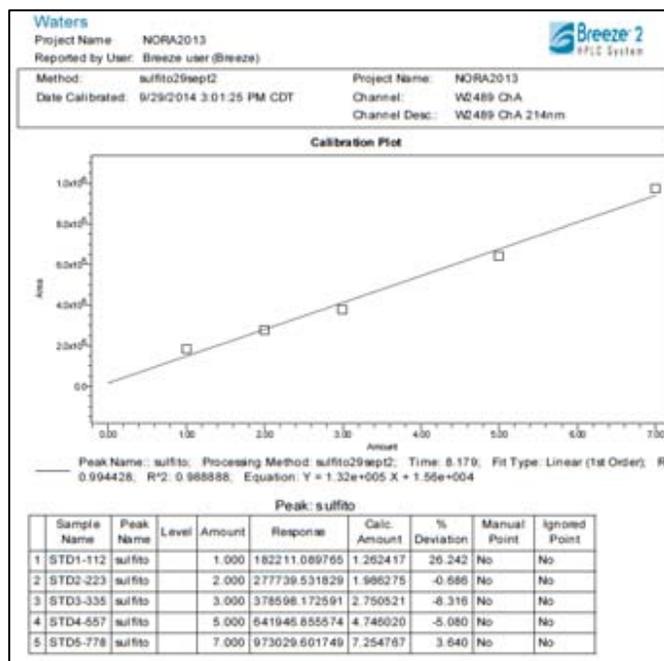


Figura 4.22. Curva de calibración del 29 de septiembre de sulfito. Concentraciones: 1, 2, 3, 5 y 7 mg/L. R² = 0.987

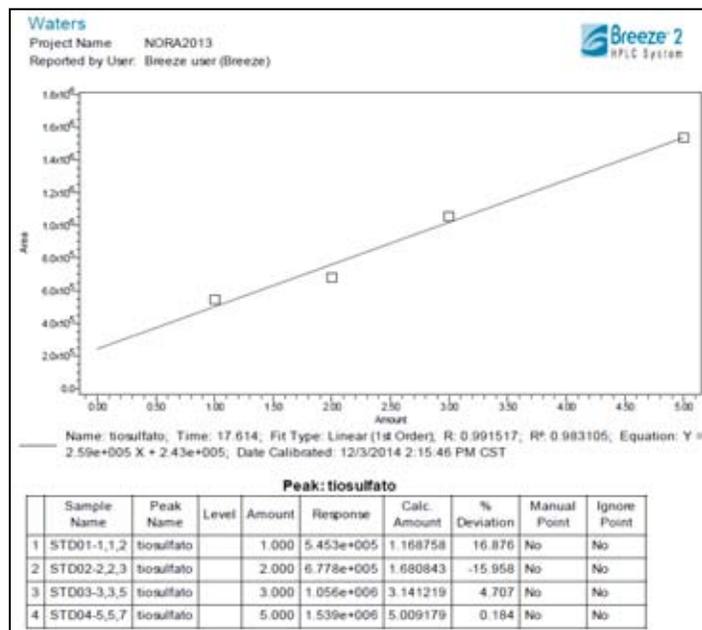


Figura 4.23. Curva de calibración del 29 de septiembre de tiosulfato. Concentraciones: 1, 2, 3 y 5 mg/L. R² = 0.983

Éstos últimos resultados satisficieron un rango de concentraciones bajo el cual se podrían encontrar las muestras y tuvieron un ajuste lineal muy bueno, por lo cual los análisis posteriores de los analitos de las muestras se llevaron a cabo estableciendo las curvas de calibración con estas concentraciones.

d) Tetratonato

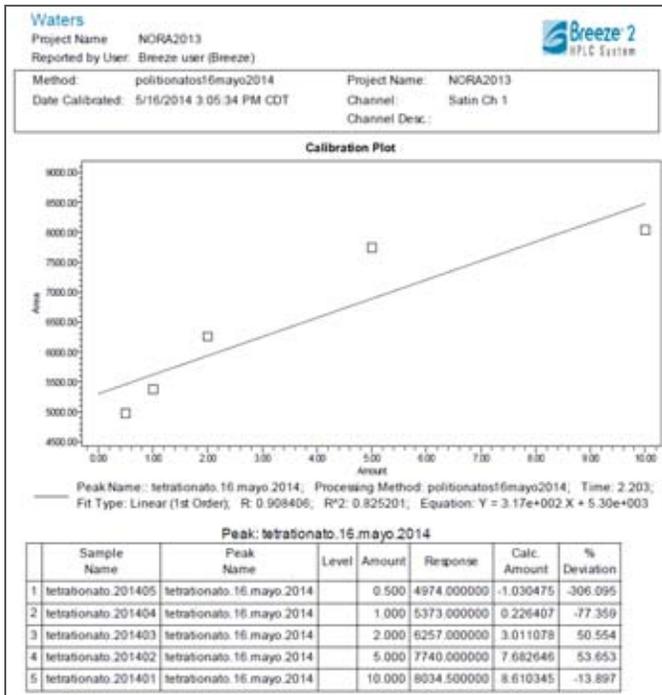


Figura 4.24. Curva de calibración del 16 de mayo. Concentraciones: 0.5, 1, 2, 5 y 10 mg/L. $R^2 = 0.825$

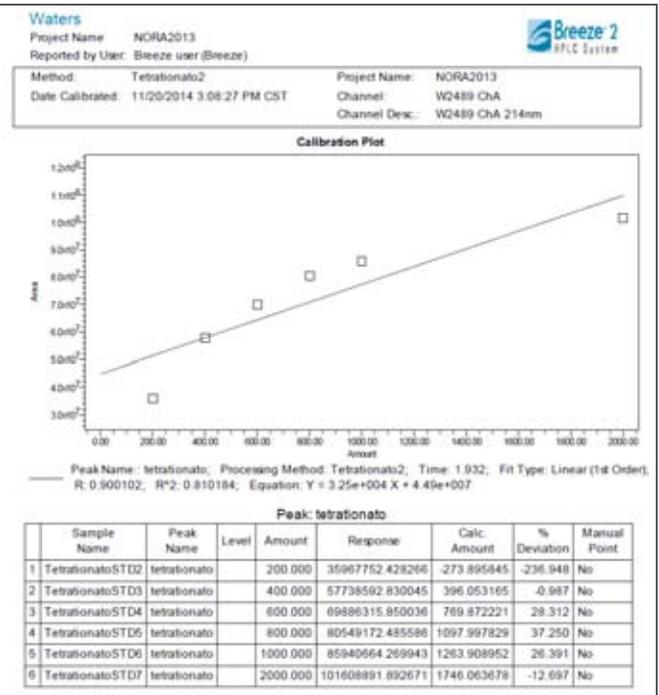


Figura 4.25. Curva de Calibración del 20 de noviembre. Concentraciones: 200, 400, 600, 800, 1000 y 2000 mg/L. $R^2 = 0.810$

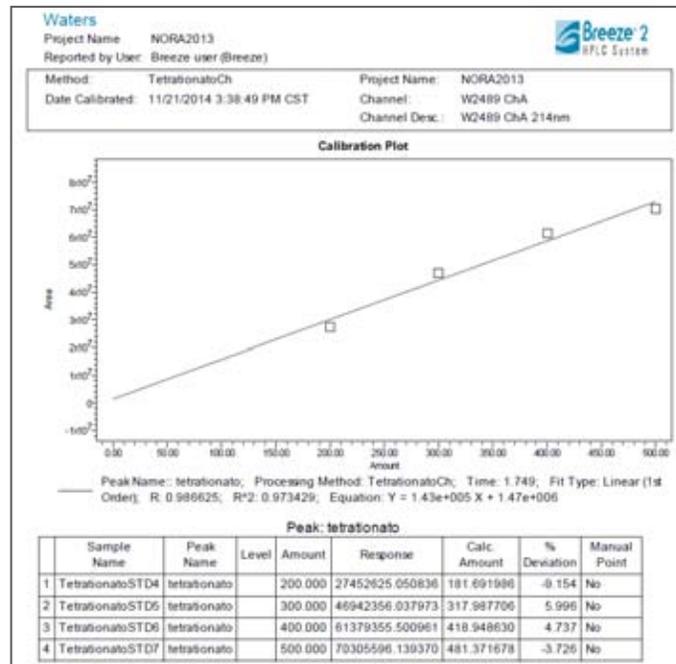


Figura 4.26. Curva de calibración del 21 de noviembre. Concentraciones: 200, 300, 400 y 500 mg/L. $R^2 = 0.973$

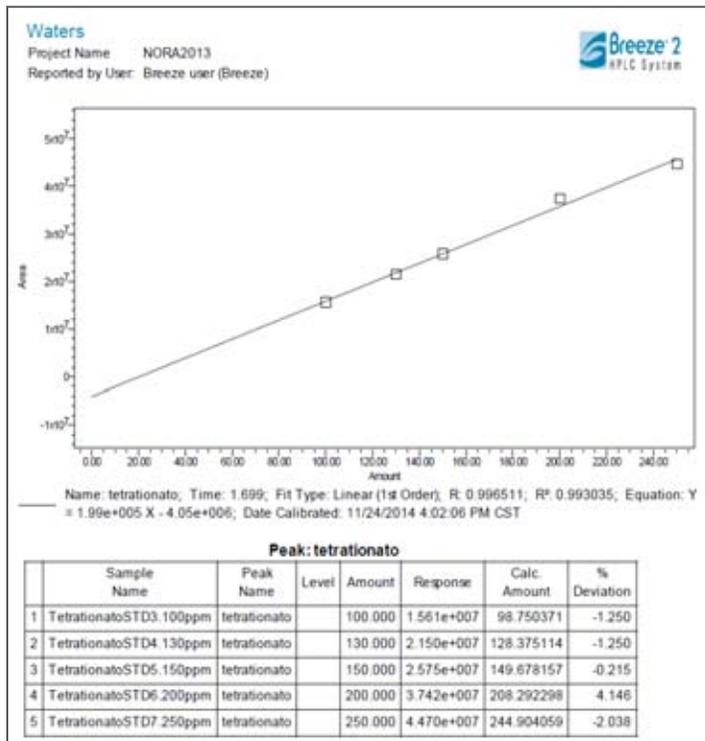


Figura 4.27. Curva de calibración del 24 de noviembre. Concentraciones: 100, 130, 150, 200 y 250 mg/L. $R^2=0.993$

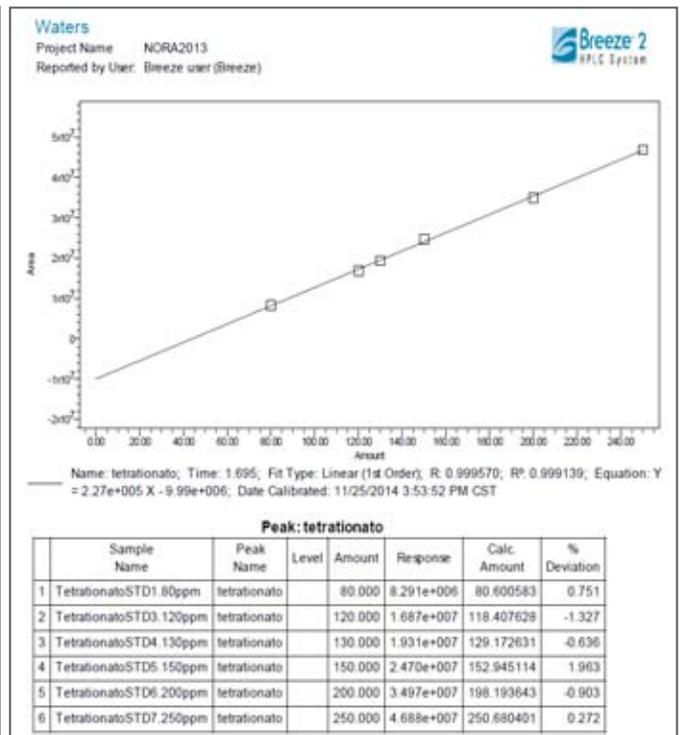


Figura 4.28. Curva de calibración del 25 de noviembre. Concentraciones: 80, 120, 130, 150, 200 y 250 mg/L. $R^2=0.999$

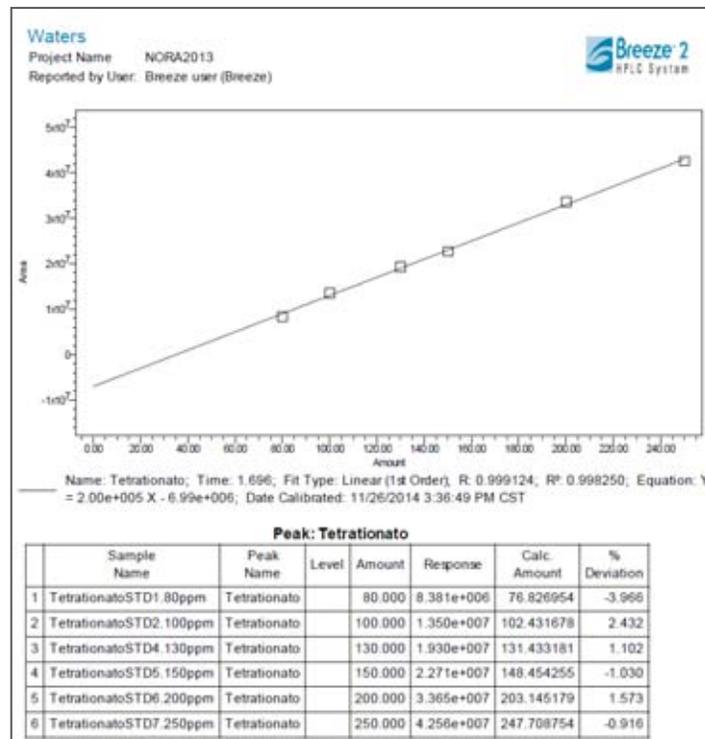


Figura 4.29. Curva de calibración del 26 de noviembre. Concentraciones: 80, 100, 130, 150, 200 y 250 mg/L. $R^2=0.998$

4.1.2 Rango Lineal

a) Sulfato (SO_4^{2-})

Se encontró el mejor rango lineal con las concentraciones (8, 16, 40, 80, 100 ppm) con el que se tuvo un coeficiente de determinación (R^2) de 0.999 que fue el mayor de las demás pruebas realizadas.

Tabla 4.1 Concentraciones de los estándares y coeficiente de determinación (R^2) de los estándares probados de sulfato.

Fecha	Estándares (mg/L)	R^2
18 de agosto	8, 16, 40, 80, 100	0.999
19 de agosto	10, 20, 40, 80, 100	0.997
20 de agosto	10, 20, 40, 80, 100	0.993

b) Sulfuro (S^{2-})

Se encontró el mejor rango lineal con las concentraciones 1, 2, 4, 5, y 10 mg/L con el que se tuvo un coeficiente de determinación (R^2) de 0.999 que fue el mayor de las demás pruebas realizadas.

Tabla 4.2 Concentraciones de los estándares y coeficiente de determinación (R^2) de los estándares probados de sulfuro

Fecha	Estándares (mg/L)	R^2
2 de septiembre	0.8, 1, 3, 5, y 10	0.991
	1, 2, 3, 5 y 10	0.992
12 de septiembre	1, 2, 4, 5 y 10	0.999
22 de septiembre	1, 2, 4, 5 y 10	0.994
23 de septiembre	1, 2, 4, 5 y 10	0.982
24 de septiembre	1, 2, 3, 5, 8 y 10	0.998
25 de septiembre	1, 2, 3 y 5	0.959
29 de septiembre	1, 2, 3, 5, 7 y 10	0.997

c) Sulfito (SO_3^{2-})

Se encontró el mejor rango lineal con las concentraciones 1, 2, 3 y 5 mg/L con el que se tuvo un coeficiente de determinación (R^2) de 0.997 que fue el mayor de las demás pruebas realizadas.

Tabla 4.3 Concentraciones de los estándares y coeficiente de determinación (R^2) de los estándares probados de sulfito

Fecha	Estándares (mg/mL)	R^2
12 de septiembre	20, 40, 60, 80 y 100	0.995
22 de septiembre	1, 2, 4, 5 y 10	0.974
23 de septiembre	1, 2, 4, 5 y 10	0.982
24 de septiembre	1, 2, 3, 5, 8 y 10	0.912
25 de septiembre	1, 2, 3 y 5	0.997
29 de septiembre	1, 2, 3, 5 y 7	0.987

d) Tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)

Se encontró el mejor rango lineal con las concentraciones 1, 2, 4, 5 y 10 mg/L con el que se tuvo un coeficiente de determinación (R^2) de 0.995 que a pesar de no ser el mayor, fue el más adecuado para realizar la cuantificación de las muestras, dado el rango de concentraciones encontrado en las muestras de marzo, julio y octubre.

Tabla 4.4. Concentraciones de los estándares y coeficiente de determinación (R^2) de los estándares probados de tiosulfato

Fecha	Estándares (mg/L)	R^2
12 de septiembre	20, 40, 60, 80 y 100	0.999
22 de septiembre	1, 2, 4, 5 y 10	0.995
23 de septiembre	1, 2, 4,5 y 10	0.980
24 de septiembre	1, 2, 3, 4 y 5	0.906
25 de septiembre	1, 2, 3 y 5	0.983
29 de septiembre	1, 2, 3 y 5	0.983

e) Tetrionato ($S_4O_6^{2-}$)

Se encontró el mejor rango lineal con las concentraciones 80, 120, 130, 150, 200 y 250 mg/L con el que se tuvo un coeficiente de determinación (R^2) de 0.999 que fue el mayor de las demás pruebas realizadas.

Tabla 4.5 Concentraciones de los estándares y coeficiente de determinación (R^2) de los estándares probados de tetrionato

Fecha	Estándares (mg/L)	R^2
16 de mayo	0.5, 1, 2, 5 y 10	0.825
20 de noviembre	200, 400, 600, 800, 1000 y 2000	0.810
21 de noviembre	200, 300, 400 y 500	0.973
24 de noviembre	100, 130, 150, 200 y 250	0.993
25 de noviembre	80, 120, 130, 150, 200 y 250	0.999
26 de noviembre	80, 100, 130, 150, 200 y 250	0.998

4.1.2 Límites de Detección

Los límites de detección se obtuvieron a través de la inyección de 20 blancos, bajo las condiciones de análisis de cada especie (Fase móvil, columna cromatográfica, longitud de onda), y se cuantificó la respuesta de los blancos en los tiempos de retención de cada especie, obteniendo concentraciones en mg/L de la respuesta de cada blanco, a partir de las cuales se hizo la determinación de los distintos límites de detección, según el *Standard Methods for the examination of water and wastewater 21st Edition* (pág. 1-17), de la siguiente manera:

1. *Desviación estándar/Standard Deviation (s)*. Es una medida de cuanta diferencia hay entre los valores y la media. Se calcula de la siguiente manera:

$$\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{(n - 1)}}$$

Donde:

n = numero total de variables,

x_i = cada valor individual empleado para calcular la media

\bar{x} = media de n valores

2. *Límite de detección instrumental/Instrument Detection Level (IDL)*. Es la concentración del constituyente que produce una señal mayor que cinco veces la relación señal/ruido del instrumento. Se calcula de la siguiente manera:

$$IDL = 1.645s$$

3. *Nivel mínimo de detección/Lower Level of Detection (LLD)*. La concentración del constituyente en el agua que produce una señal $2(1.645)s$ sobre la media del análisis de los blancos. Se calcula de la siguiente manera:

$$LLD = 2(1.645)s$$

4. *Límite de detección del método/Method Detection Level (MDL)*. La concentración del constituyente que, cuando es procesada a través de todo el método, produce una señal con un 99% de probabilidad de ser diferente a la del blanco. Se calcula de la siguiente manera:

$$MDL = 3.14s$$

5. *Nivel de Cuantificación/Level of Quantitation (LOQ)*. La concentración del constituyente que produce una señal suficientemente mayor que la del blanco que puede ser detectada dentro de niveles específicos. Se calcula de la siguiente manera:

$$LOQ = 10s$$

Tabla 4.6. Niveles de Cuantificación de las especies

Especie	Standard Deviation s	Instrument Detection Level IDL	Lower Level of Detection LLD	Method Detection Level MDL	Level of Quantitation LOQ (mg/L)
sulfuro (S²⁻)	0.852459083	1.40229519	2.804590383	2.6767215	0.8524591
sulfito (SO₃²⁻)	0.277146572	0.45590611	0.911812221	0.8702402	2.7714657
tiosulfato (S₂O₃²⁻)	0.774414187	1.27391134	2.547822676	2.4316605	7.7441419
tetrionato (S₄O₆²⁻)	0.717945153	1.18101978	2.362039553	2.2543478	7.1794515
sulfato (SO₄²⁻)	0.9144851	1.50432799	3.008655979	2.8714832	9.144851

4.2. Resultados de las Muestras

4.2.1 Sulfuro, sulfito y tiosulfato

a) Marzo

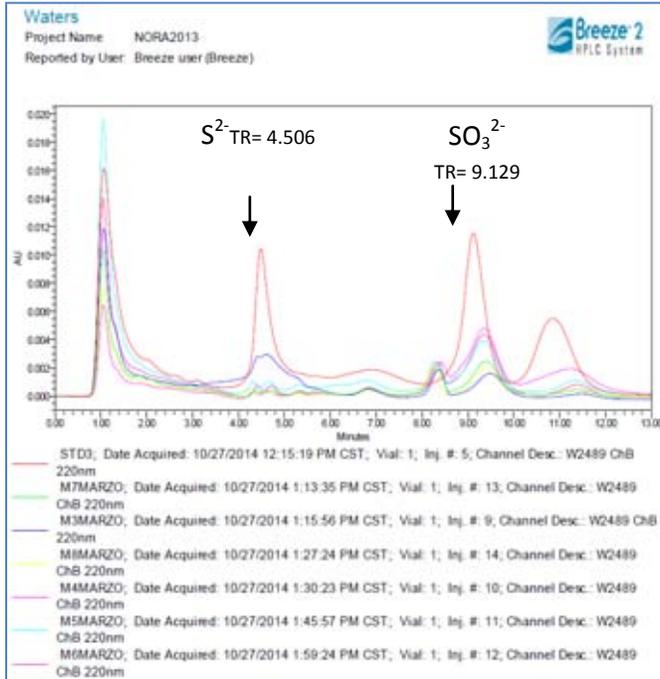


Figura 4.30. Cromatograma de las muestras de marzo con el estándar de 5 mg/L de sulfuro y sulfito

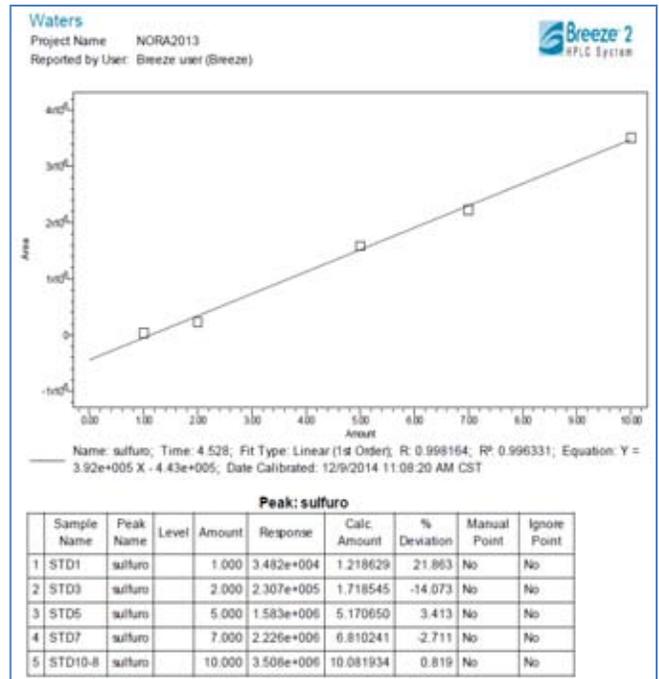


Figura 4.31. Curva de calibración de sulfuro. $R^2 = 0.996$

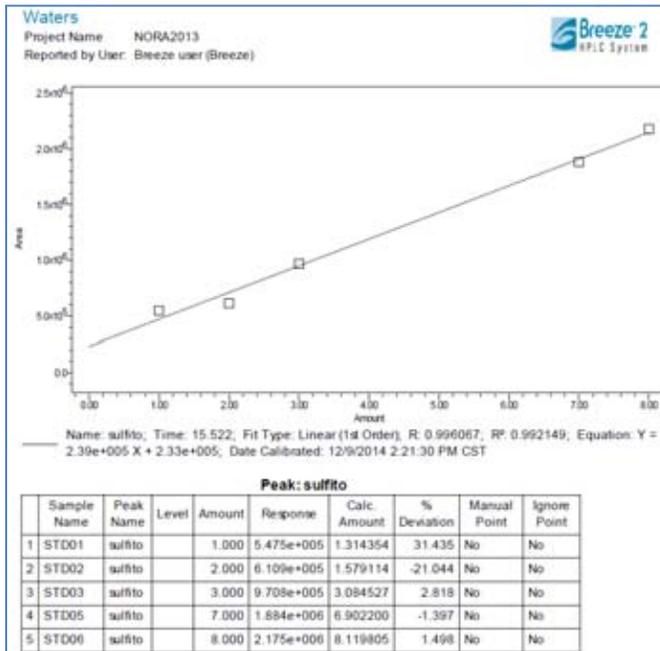


Figura 4.32. Curva de Calibración de sulfito. $R^2=0.992$

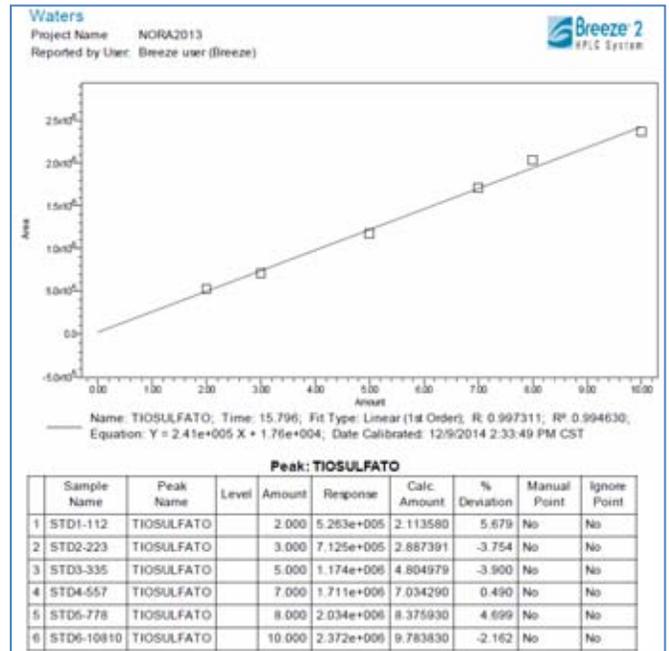


Figura 4.33. Curva de Calibración de tiosulfato. $R^2=0.994$

b) Julio

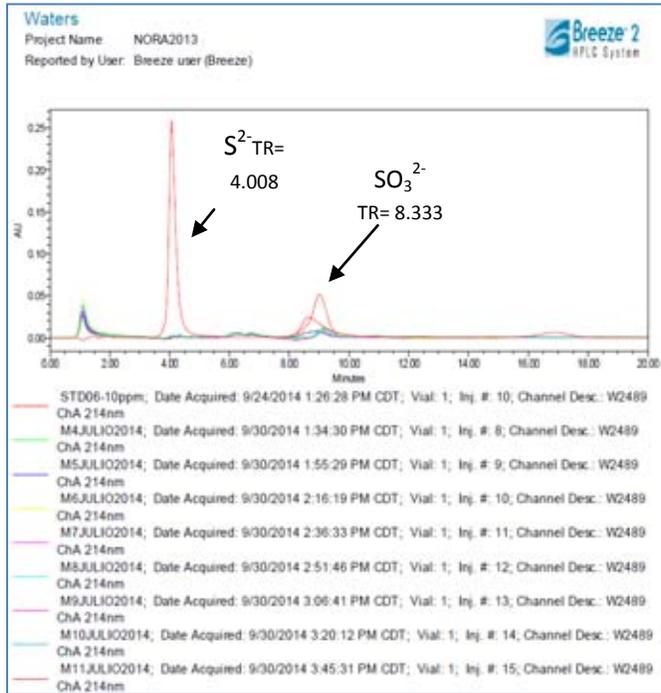


Figura 4.34. Cromatograma de muestras de julio con el estándar de sulfuro, sulfito, tiosulfato de 10 mg/L

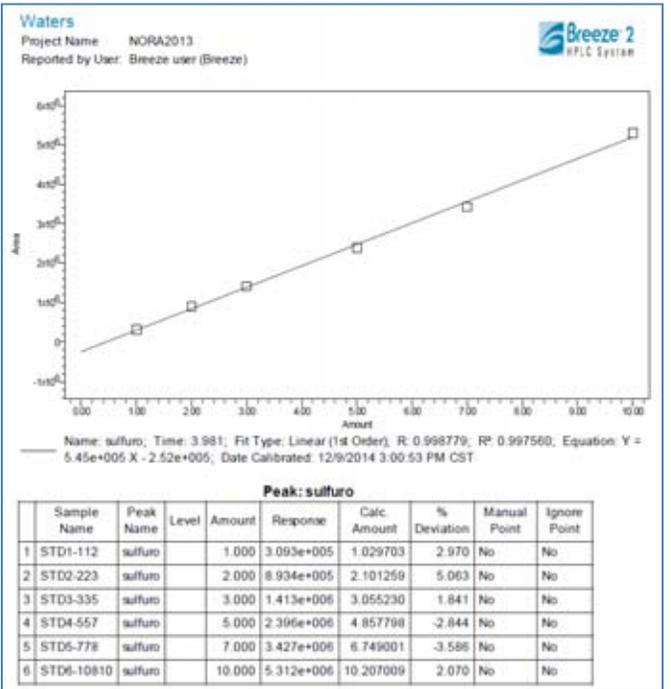


Figura 4.35. Curva de calibración de sulfuro. R²=0.997

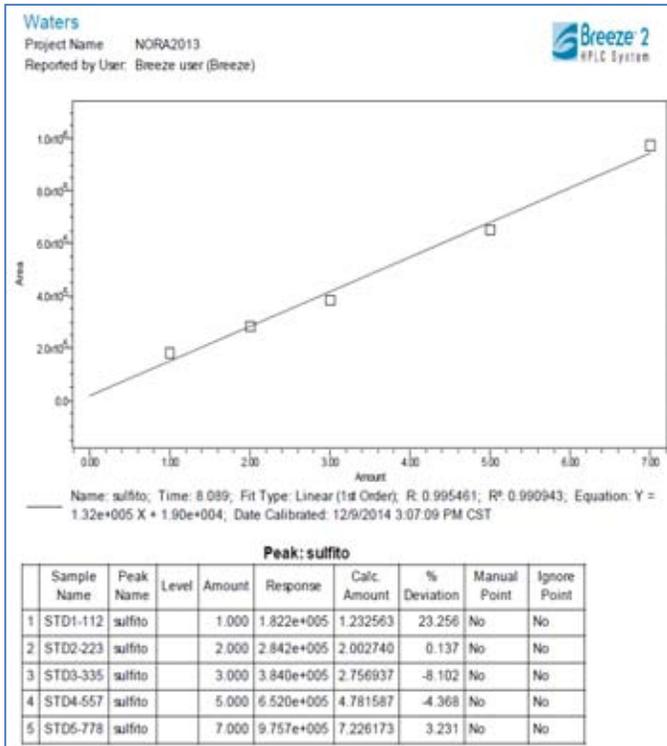


Figura 4.36. Curva de calibración de sulfito. R²=0.990

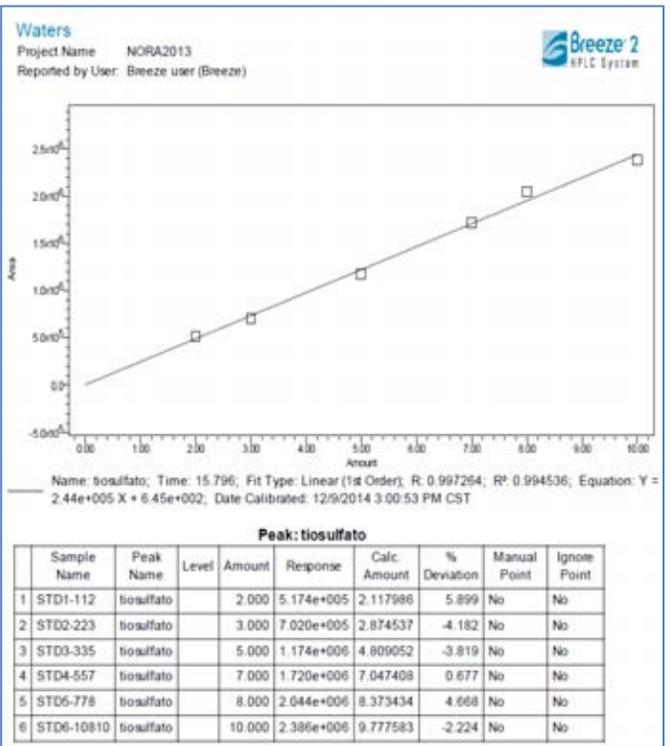


Figura 4.37. Curva de calibración de tiosulfato. R²= 0.997

c) Octubre

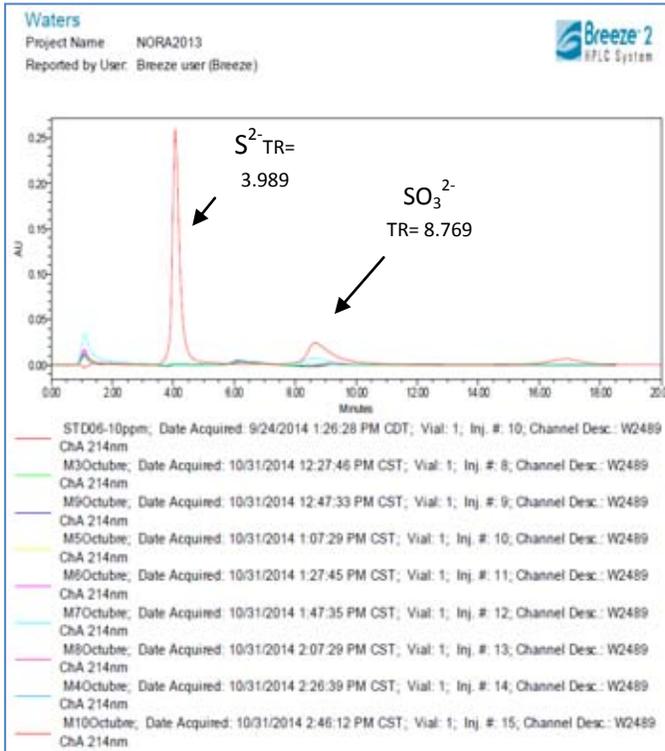


Figura 4.38. Cromatograma de muestras de octubre con el estándar de sulfuro, sulfito, tiosulfato de 10 mg/L

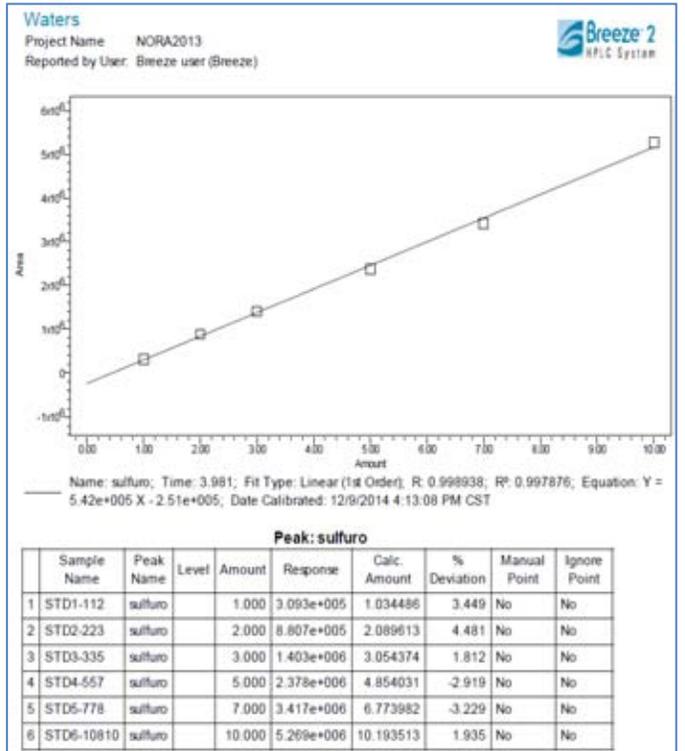


Figura 4.39. Curva de calibración de sulfuro. R²=0.997

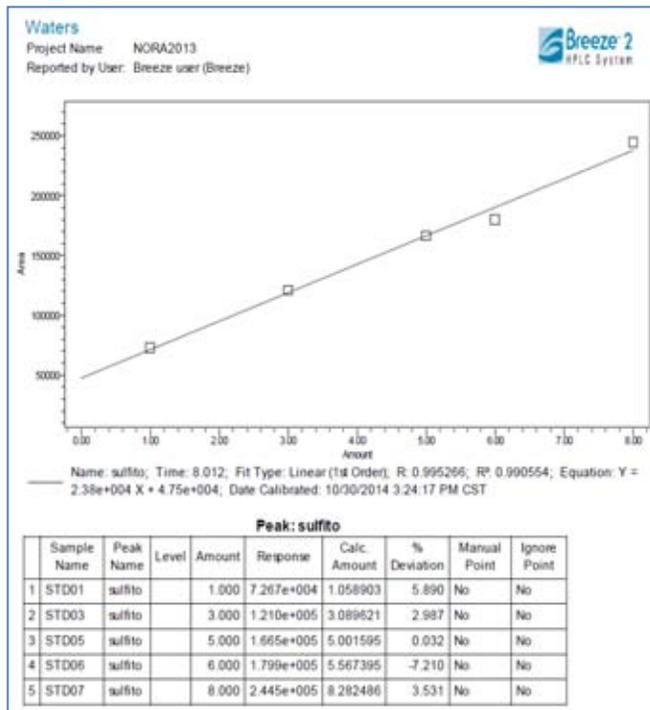


Figura 4.40. Curva de calibración de sulfito. R²=0.990

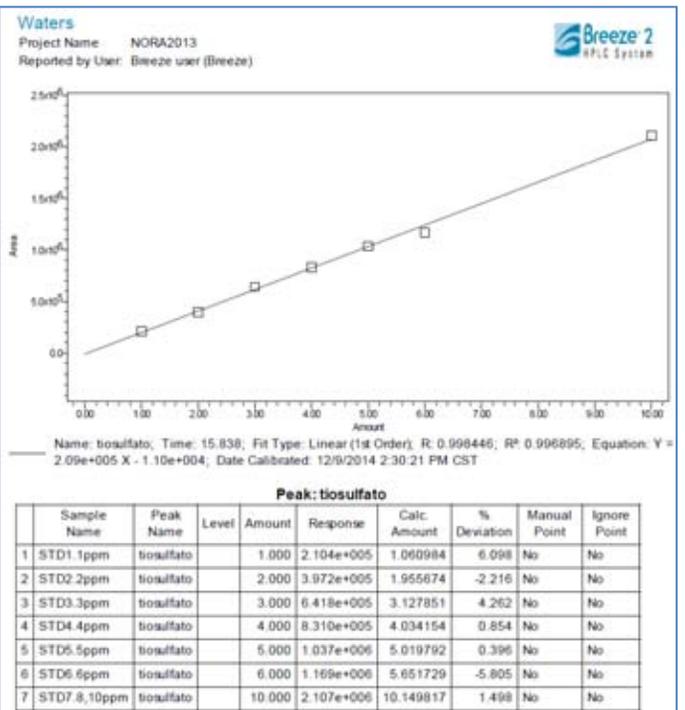


Figura 4.41. Curva de calibración de tiosulfato. R²=0.996

4.2.2.Sulfato

a) Marzo

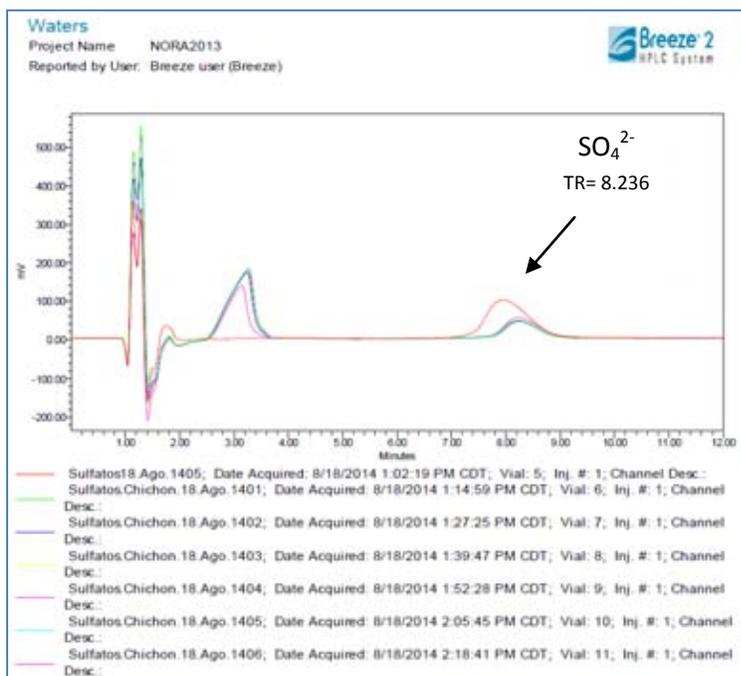


Figura 4.42. Cromatograma de muestras con un estándar de 160 mg/L. Todas las muestras con dilución 1:10

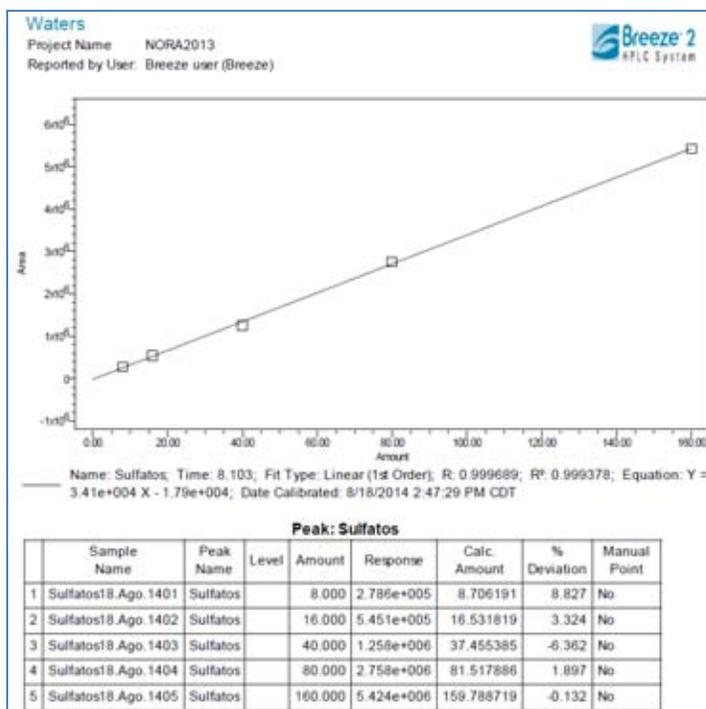


Figura 4.43. Curva de calibración de sulfato. R²=0.993

b) Julio

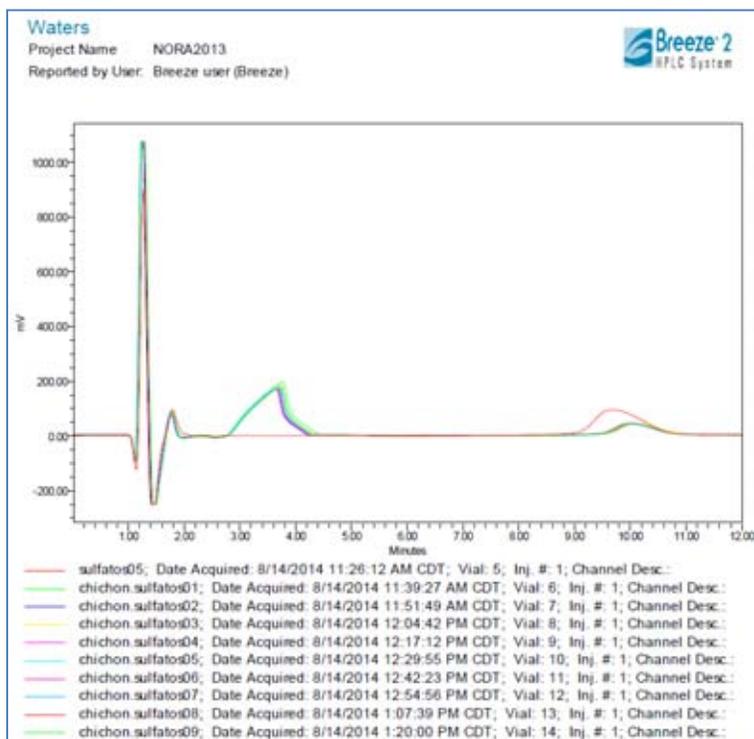


Figura 4.44. Cromatograma de muestras con un estándar de 160 mg/L.
Todas las muestras con dilución 1:10

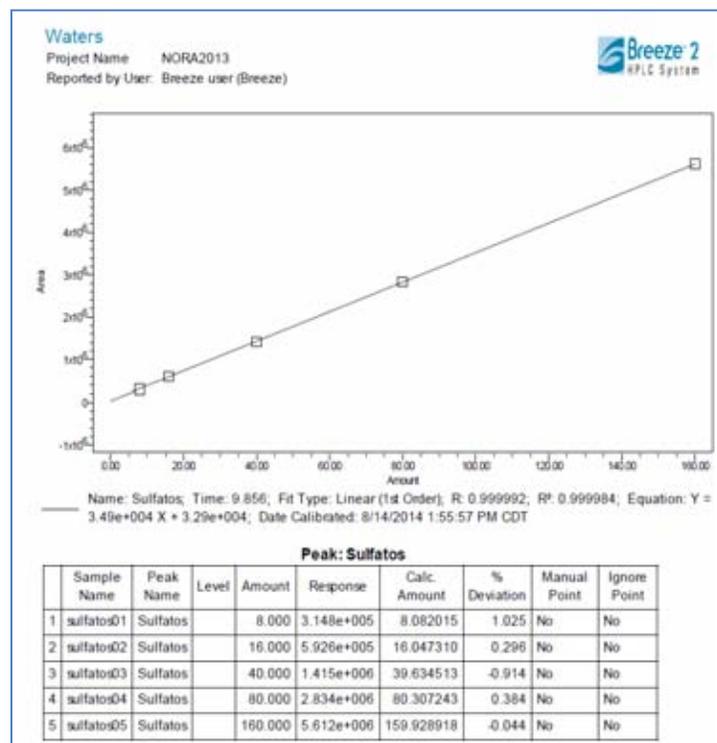


Figura 4.45. Curva de calibración del sulfato. $R^2 = 0.999$

c) Octubre

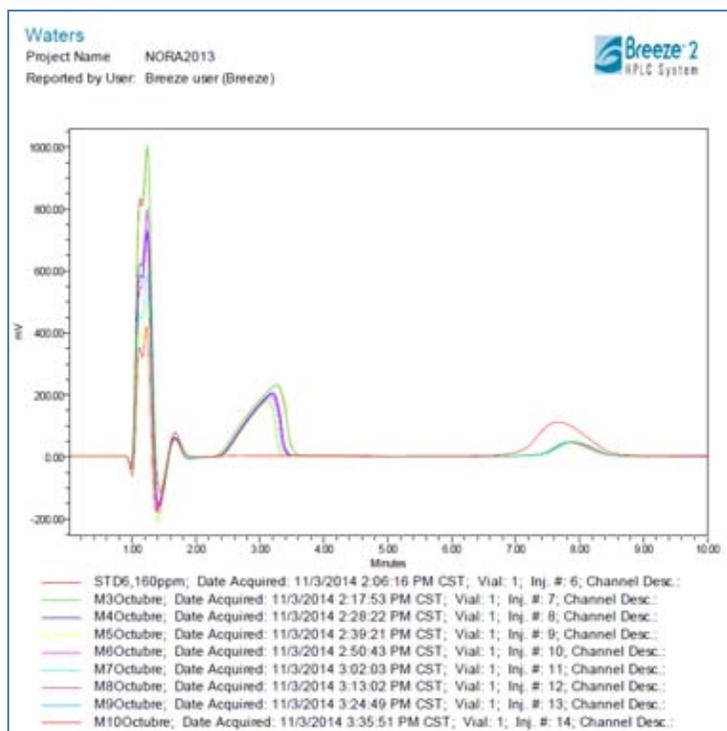


Figura 4.46. Cromatograma de muestras con un estándar de 160 mg/L. Todas las muestras con dilución 1:10

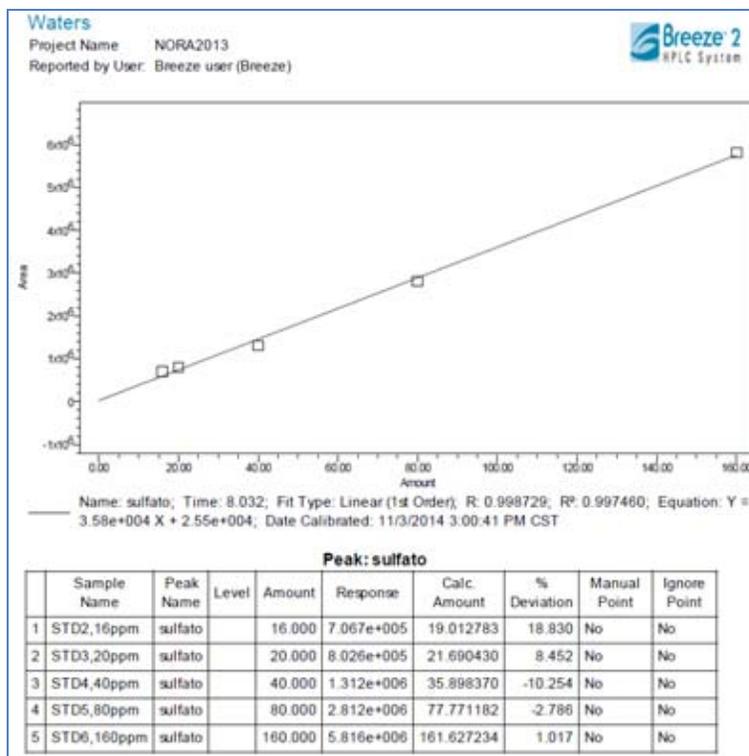


Figura 4.47. Curva de calibración de sulfato. R²=0.997

4.2.3 Tetrionato

a) Marzo

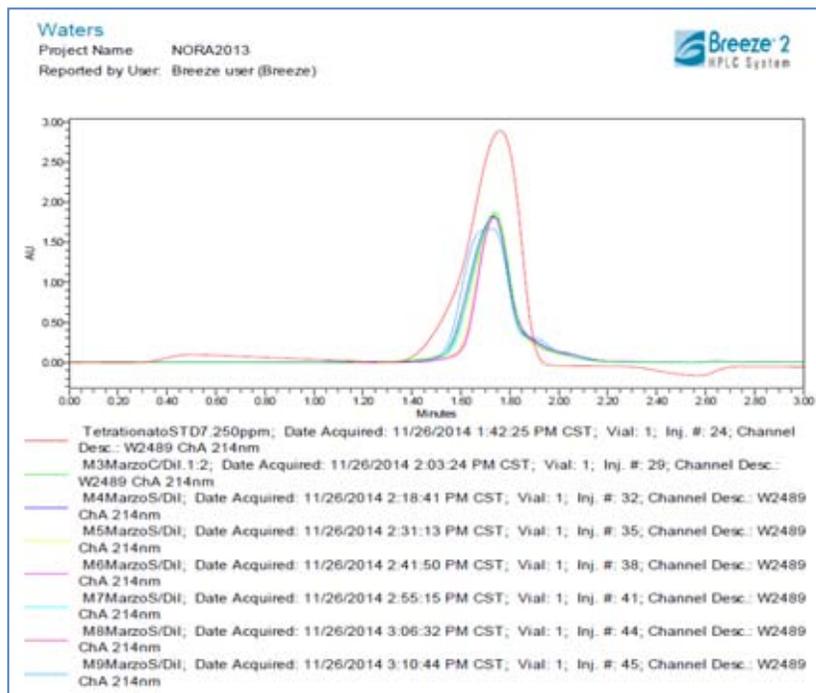


Figura 4.48. Cromatograma. Muestras con un Estándar de 160 mg/L. Muestras sin dilución, solo la M3 con 1:2

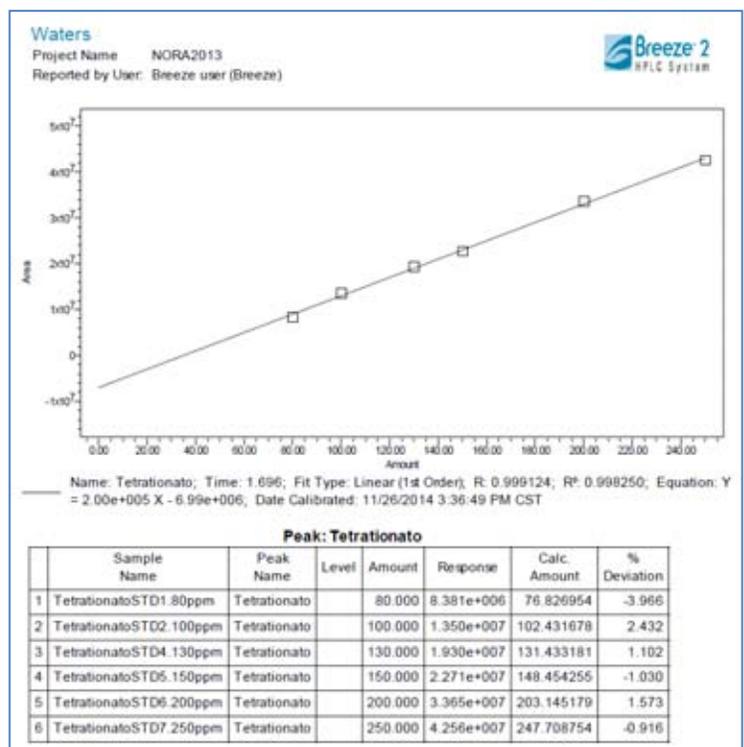


Figura 4.49. Curva de calibración de tetrionato. $R^2 = 0.998$

b) Julio

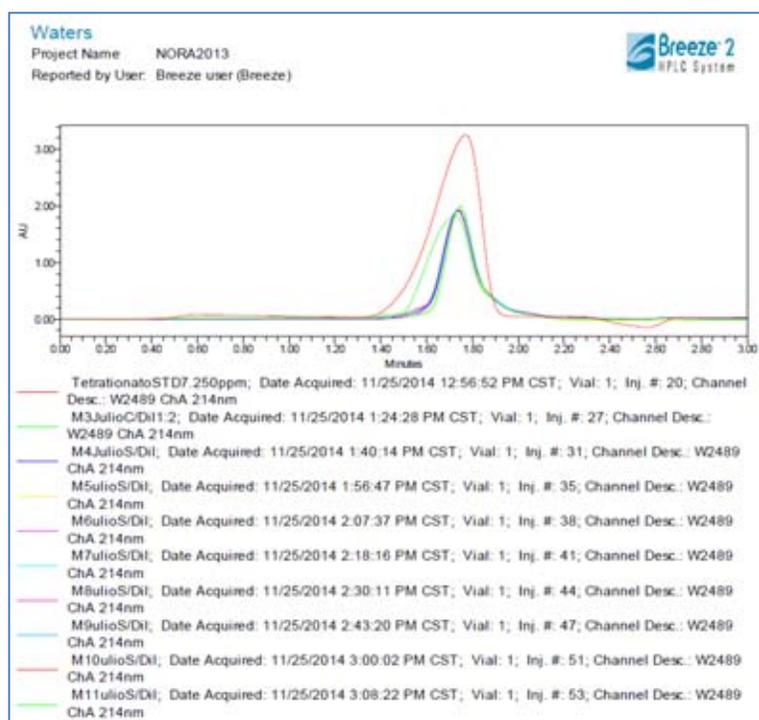


Figura 4.50. Cromatograma de muestras con un Estándar de 250 mg/L. Muestras sin dilución, solo la M3 con 1:2

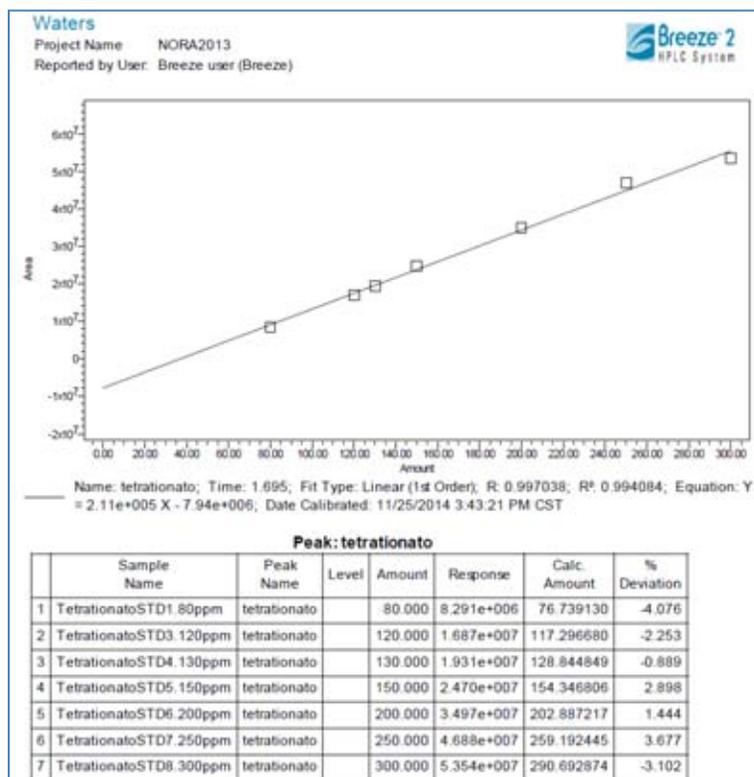


Figura 4.51. Curva de Calibración del tetrionato. $R^2 = 0.994$

c) Octubre

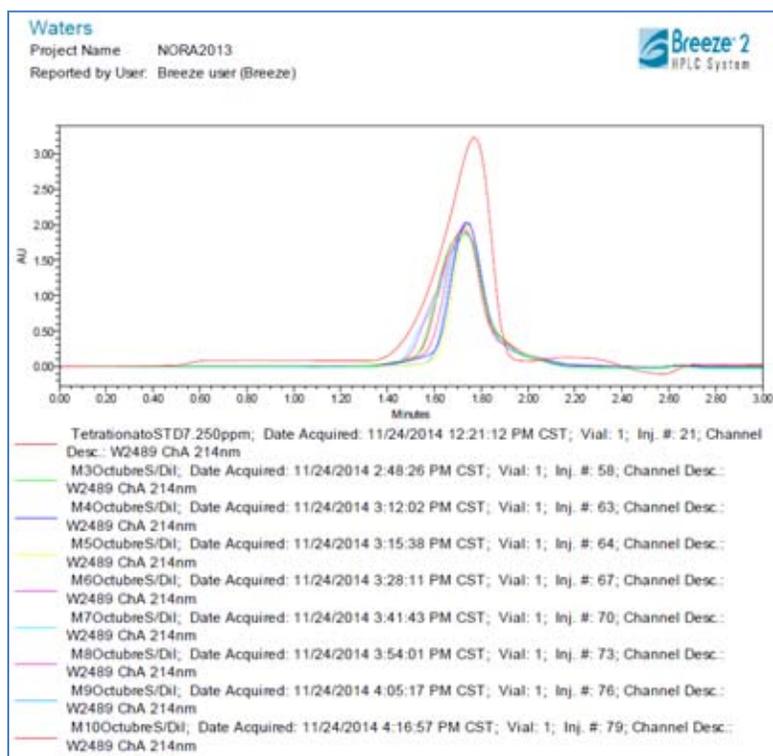


Figura 4.52. Cromatograma de muestras con un Estándar de 250 mg/L. Muestras sin dilución.

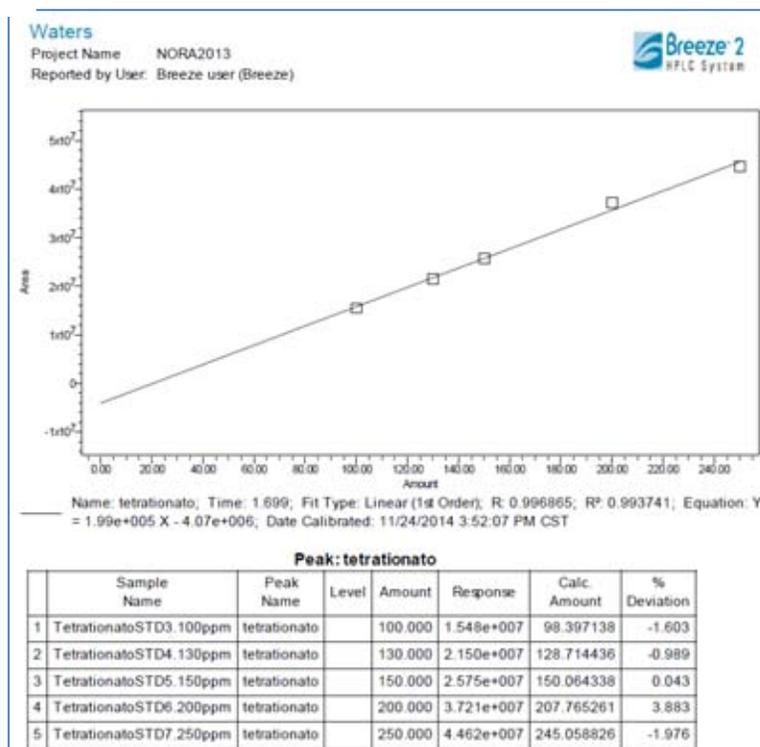


Figura 4.53. Curva de calibración del tetrionato. R²=0.993

4.3 Cuantificación de las muestras.

4.3.1. Sulfuro (mg/L)

Tabla 4.7. Cuantificación de sulfuro en las muestras del 29 de marzo.

Muestra	1° Repetición (30 sept.)	2° Repetición (30 sept.)	3° Repetición (27 oct.)	Media
M3	0.988	1.598	2.674	1.75
M4	-	1.808	2.452	2.13
M5	-	-	2.546	2.55
M6	-	-	2.454	2.45
M7	1.06	1.682	2.478	1.74
M8	-	-	2.448	2.45

Tabla 4.8. Cuantificación de sulfuro en las muestras del 11 de julio.

Muestra	1° Repetición (30 sept.)	2° Repetición (30 sept.)	3° Repetición (27 oct.)	Media
M3	1.188	1.82	2.44	1.82
M4	-	-	2.474	2.47
M5	-	1.528	2.424	1.98
M6	1.338	-	2.452	1.90
M7	-	2.028	2.432	2.23
M8	0.924	1.55	2.61	1.69
M9	1.126	1.784	2.464	1.79
M10	1.17	2.156	2.5	1.94
M11	1.172	1.818	2.472	1.82

Tabla 4.9. Cuantificación de sulfuro en las muestras del 3 de octubre.

Muestra	1° Repetición (28 oct.)	2° Repetición (28 oct.)	Media
M3	5.03	4.95	4.99
M4	5.13	4.94	5.04
M5	4.90	4.91	4.90
M6	5.02	4.92	4.97
M7	4.91	4.91	4.91
M8	5.02	-	5.02
M9	5.01	4.93	4.97
M10	5.17	4.94	5.05

4.3.2 Sulfito (mg/L)

Tabla 4.10. Cuantificación de sulfito en las muestras del 29 de marzo

Muestra	1° Repetición (30 sept.)	2° Repetición (1 oct.)	3° Repetición (27 oct.)	Media
M3	-	8.22	0.09	4.16
M4	3.81	9.24	3.18	5.41
M5	2.97	7.06	2.14	4.06
M6	-	-	1.48	1.48
M7	2.10	-	0.75	1.43
M8	4.18	6.87	0.32	5.68

Tabla 4.11. Cuantificación de sulfito en las muestras del 11 de julio

Muestra	1° Repetición (30 sept.)	2° Repetición (27 oct.)	Media
M3	-	1.89	1.89
M4	-	3.62	3.62
M5	6.32	1.66	3.99
M6	2.86	2.88	2.87
M7	-	2.67	2.67
M8	-	5.14	5.14
M9	-	2.80	2.80
M10	-	-	-
M11	26.14	-	26.14

Tabla 4.12. Cuantificación de sulfito en las muestras del 3 de octubre

Muestra	1° Repetición (29 oct.)	2° Repetición (30 oct.)	3° Repetición (30 oct.)	Media
M3	25.23	-	-	25.23
M4	-	16.18	17.93	17.05
M5	8.70	8.78	9.66	9.05
M6	8.59	5.63	9.90	8.04
M7	8.07	10.38	9.75	9.40
M8	8.46	11.14	9.69	9.76
M9	7.99	10.46	-	9.22
M10	-	24.55	-	24.55

4.3.3 Tiosulfato (mg/L)

Éste fue el único anión que no fue detectado en las muestras, en ninguno de los 3 muestreos realizados.

4.3.4 Tetrionato (mg/L)

Tabla 4.13. Cuantificación de tetrionato en las muestras del 29 de marzo

Muestra	1° Repetición (26 nov.)	2° Repetición (26 nov.)	3° Repetición (26 nov.)	Media
M3	301.75	235.70	284.46	273.97
M4	146.60	125.62	133.59	135.27
M5	132.61	128.08	133.08	131.26
M6	127.52	114.33	113.47	118.44
M7	-	129.19	140.93	135.06
M8	130.50	117.61	115.26	121.12
M9	121.42	125.73	111.93	119.69

Tabla 4.14. Cuantificación de tetrionato en las muestras del 11 de julio.

Muestra	1° Repetición (25 nov.)	2° Repetición (25 nov.)	3° Repetición (25 nov.)	Media
M3	326.92	258.64	325.91	303.83
M4	153.14	125.05	124.63	134.27
M5	146.48	137.58	116.49	133.51
M6	123.21	124.38	123.61	123.73
M7	141.82	133.78	122.89	132.83
M8	172.32	119.57	135.86	142.58
M9	133.38	122.16	125.31	126.95
M10	146.50	123.03	124.45	131.33
M11	129.97	161.37	154.82	148.72

Tabla 4.15. Cuantificación de tetrionato en las muestras del 3 de octubre.

Muestra	1° Repetición (24 nov.)	2° Repetición (24 nov.)	3° Repetición (24 nov.)	Media
M3	160.37	136.33	131.11	142.60
M4	180.54	161.78	134.73	159.02
M5	128.06	133.68	136.37	132.70
M6	163.60	123.20	172.09	152.96
M7	166.85	112.23	137.63	138.90
M8	147.33	137.84	126.28	137.15
M9	115.622	129.106	133.295	126.01
M10	155.791	130.901	144.41	143.70

4.3.5 Sulfato (mg/L)

Tabla 4.16. Cuantificación de sulfato en las muestras del 29 de marzo

Muestra	1° Repetición (18ago.)	2° Repetición (19ago.)	3° Repetición (20ago.)	Media
M3	631.02	615.49	609.02	618.51
M4	592.75	580.92	573.56	582.41
M5	617.05	582.04	582.6	593.90
M6	589.83	578.62	571.27	579.91
M7	586.21	571.94	562.9	573.68
M8	718.13	658.88	651.77	676.26

Tabla 4.17. Cuantificación de sulfato en las muestras del 11 de julio

Muestra	1° Repetición (6 ago.)	2° Repetición (14 ago.)	Media
M3	618.36	601.45	609.91
M4	600.49	555.45	577.97
M5	444.46	568.77	506.62
M6	590.9	527.32	559.11
M7	534.57	569.1	551.84
M8	561.23	515.27	538.25
M9	570.27	547.97	559.12
M10	571.33	565.44	568.39
M11	573.63	518.41	546.02

Tabla 4.18. Cuantificación de sulfato en las muestras del 3 de octubre

Muestra	1° Repetición (3 nov.)	2° Repetición (10 nov.)	3° Repetición (10 nov.)	Media
M3	516.29	655.63	688.63	620.18
M4	513.15	537.22	573.08	541.15
M5	475.77	498.77	494.19	489.58
M6	515.02	570.39	559.31	548.24
M7	532.94	547.45	581.71	554.03
M8	461.93	620.27	567.85	550.02
M9	501.74	505.2	528.39	511.78
M10	526.4	542.67	542.42	537.16

CAPÍTULO 5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.1 Método

A través del desarrollo de la metodología para el análisis de diversas especies de azufre en el lago cratérico del volcán El Chichón se posibilita la determinación de de 5 especies acuosas de azufre; sulfuro (S^{2-}), sulfito (SO_3^{2-}), tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$), tetrionato ($S_4O_6^{2-}$) y sulfato (SO_4^{2-}) por medio de la cromatografía HPLC. Esta técnica fue basada en la metodología de la guía “*Waters Innovative Methods for Ion Analysis*” para el análisis de las especies: sulfuro, sulfito tiosulfato y sulfato, mientras que para el análisis de tetrionato fue basada en la empleada por Miura et al. (1997), ambas fueron modificadas por la autora para optimizar los análisis, como se describió en el Captitulo 3: Metodología. Dicha metodología fue aplicada con propósitos de monitoreo volcánico, aunque también puede emplearse para la determinación de estas especies para estudios ambientales, ya que son especies que se encuentran en drenajes derivados de las actividades mineras. A partir de la metodología cromatográfica propuesta se pudieron separar y cuantificar los analitos deseados de dos maneras: simultánea e individual, la primera se refiere a que en un sólo análisis se obtienen las concentraciones de 3 especies diferentes (sulfuro, sulfito y tiosulfato), mientras que de manera individual se analizaron sulfato y tetrionato.

5.1.1 Análisis Simultáneo

Las condiciones cromatográficas propuestas para este análisis fueron: Eluente: Na_2HPO_4 3 mM, Estándares preparados a partir de: agua Milli-Q, y las sales siguientes: sulfuro de sodio (Na_2S), sulfito de sodio (Na_2SO_3) y tiosulfato de potasio ($K_2S_2O_3$), siendo los primeros 2 reactivos de la marca Baker^{MR} y el tercero de Sigma-Aldrich^{MR}. Las condiciones de operación fueron: flujo: 0.6 mL/min, longitud de onda: 214 nm, columna cromatográfica: Ic-Pak A HR, con un tamaño de partícula de 6 μm y una dimension de 4.6mm x 75 mm. El tiempo de análisis fue de 20 minutos para cada multi estándar (que contenía sulfuro, sulfito y tiosulfato) o cada muestra.

Sulfuro (S^{2-})

La determinación de sulfuros totales (H_2S , HS^- , S^{2-}), fue posible por esta técnica a partir de muestras de agua sola lo que representa una ventaja sobre el método convencional de análisis espectrofotométrico del Azul de metileno (basado en la reacción específica de los sulfuros con la N, N-dimetil-1, 9-fenilendiamina en presencia del ion férrico) empleado en el laboratorio de Química Analítica del Instituto de Geofísica, para el cual se necesitaba de un tratamiento a las muestras *in situ*; elevando su pH hasta 8 o mayor, para que el azufre esté en forma de sulfuro y luego agregar acetato de zinc para formar un complejo, para su posterior análisis. Bajo las condiciones cromatográficas empleadas el tiempo de retención de este anión fue de 4.08 minutos. A través del método propuesto se pudieron cuantificar concentraciones de sulfuro en todas las muestras de las 3 campañas realizadas que no habían sido detectadas por el método espectrofotométrico. Se determinó el nivel de cuantificación (LOQ) para este anión (0.85 mg/L), así como el rango lineal óptimo para las curvas de calibración, como; 1, 2, 4, 5 y 10 mg/L ($R^2=0.999$) que abarca las concentraciones presentes en las muestras.

Sulfito (SO_3^{2-})

Esta especie no había sido analizada anteriormente en las muestras de agua del lago cratérico y por medio de la metodología propuesta se pudo medir simultáneamente por cromatografía de intercambio iónico junto con sulfuro y tiosulfato. Bajo las condiciones cromatográficas empleadas el tiempo de retención de este anión fue de 8.65 minutos. Se determinó el nivel de cuantificación (LOQ) que fue de 2.77 mg/L y se obtuvo el rango lineal óptimo para las curvas de calibración, como; 1, 2, 3, 5 y 7 mg/L ($R^2=0.995$), que abarca las concentraciones presentes en las muestras.

Tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)

Aunque éste anión no fue detectado en ninguna de las muestras, a través de esta metodología es posible analizarlo simultáneamente con los analitos anteriores (sulfuro y sulfito). Bajo las condiciones cromatográficas empleadas el tiempo de retención de este anión fue de 16.12 minutos. Se determinó el nivel de cuantificación de 7.74 mg/L, así como el rango lineal para la curva de calibración con las concentraciones: 1, 2, 4, 5 y 10 mg/L ($R^2=0.995$).

5.1.2 Análisis Individuales

Tetrationato ($\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$)

Las condiciones cromatográficas propuestas para este análisis fueron: Eluyente: 200 ml de acetonitrilo, 10 ml de ácido ftálico 0.02 M, 14 mL de bromuro de tetrabutilamonio 0.5 M y aforando a 1 litro, estándares preparados a partir de: agua Milli-Q, y la sal tetrationato de potasio ($\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6$) de la marca Sigma-Aldrich, flujo: 0.8 mL/min, longitud de onda: 214 nm. Columna cromatográfica: X Select HSS C18, con un tamaño de partícula de 5 μm y una dimensión de 4.6 x 150 mm. El tiempo de análisis fue de 3 minutos para cada muestra o estándar. Este anión junto con el sulfito no había sido determinado antes y a través del método propuesto se pudo realizar su detección, bajo las condiciones cromatográficas empleadas, en todos los muestreos realizados con valores por encima del nivel de cuantificación. Se determinó el nivel de cuantificación (LOQ) para esta especie como 7.17 mg/L. Bajo las condiciones cromatográficas empleadas el tiempo de retención fue de 1.73 minutos. Se encontró también el rango lineal de una curva de calibración con los estándares de 80, 100, 130, 150, 200 y 250 mg/L ($R^2= 0.998$).

Sulfato (SO_4^{2-})

Este análisis ya había sido llevado a cabo en el laboratorio de Química Analítica por Turbidimetría, a través de la precipitación de sulfatos en medio ácido con cloruro de bario, midiendo la absorbancia de la suspensión de sulfato de bario. La metodología propuesta permite realizar también la determinación de este anión en un corto tiempo. La columna cromatográfica empleada fue la Ic-Pak A HR, con un tamaño de partícula de 6 μm una dimensión de 4.6mm x 75 mm y una fase móvil de 20 mL de concentrado borato/gluconato, preparado a partir de (agua Milli-Q, ácido bórico, ácido glucónico y glicerina), 120 mL de acetonitrilo, aforando a 1 litro con agua Milli-Q. Se preparó una curva de calibración que cubrió el rango lineal con concentraciones de 8, 16, 40, 80 y 160 mg/L ($R^2= 0.999$). Se determinó el nivel mínimo de cuantificación como 8.72 mg/L.

5.2 Muestras

A continuación se presentan los resultados de los análisis de las especies, con la media de las repeticiones, la media de los valores promedio, la desviación estándar de las repeticiones (DE_R), y la desviación estándar de las medias (DE_M). Algunas muestras aunque fueron cuantificadas, se encontraron a niveles por debajo del nivel de cuantificación obtenido (LOQ), lo que se denota con un asterisco (*) a la derecha del valor.

Sulfuro (S^{2-}), LOQ=0.85 mg/L

29 de marzo

Numero de muestras tomadas: 6

Número de repeticiones: 3

Número de Muestras cuantificadas (por encima del nivel de cuantificación): 2 en la primera repetición, 3 en la segunda y 4 en la tercera.

La determinación de este anión representa una ventaja aparente para la cuantificación, ya que el sulfuro fue detectado y cuantificado en todos los muestreos a diferencia de los resultados obtenidos por el método Azul de metileno, con el cual solo fue detectado y cuantificado en uno de ellos. Los resultados se aprecian en la tabla 5.1.

Tabla 5.1. Concentraciones (mg/L) de sulfuros obtenidas en el muestreo del 29 de marzo 2014

Muestra	1° Repetición (30 sept.)	2° Repetición (30 sept.)	3° Repetición (27 oct.)	Media	DE_R
M3	0.988	1.598	-	1.293	0.431
M4	-	1.808	2.452	2.13	0.455
M5	-	-	2.546	2.546	-
M6	-	-	2.454	2.454	-
M7	1.06	1.682	-	1.371	0.440
M8	-	-	2.448	2.448	-
Valor Medio				2.040	
				DE_M	0.567

11 de julio

Número de muestras tomadas: 9

Número de Repeticiones: 3

Número de Muestras cuantificadas (por encima del nivel de cuantificación): 6 en la primera repetición, 7 en la segunda y 4 en la tercera.

En este muestreo se tomaron 3 muestras más que en el anterior (marzo) y se realizó el análisis con 3 repeticiones para cada muestra. Los resultados se aprecian en la tabla 5.2. Se observa un aumento en la concentración en la tercera repetición, pero un valor Medio de concentración 13% menor al mes anterior.

Tabla 5.2. Concentraciones (mg/L) de sulfuros obtenidas del muestreo del 11 de julio del 2014.

Muestra	1° Repetición (30 sept.)	2° Repetición (30 sept.)	3° Repetición (27 oct.)	Media	DE _R
M3	1.188	1.82	-	1.504	0.446
M4	-	-	2.474	2.474	-
M5	-	1.528	2.424	1.976	0.633
M6	1.338	-	2.452	1.895	0.785
M7	-	2.028	2.432	2.23	0.285
M8	0.924	1.55	-	1.237	0.442
M9	1.126	1.784	-	1.455	0.466
M10	1.17	2.156	-	1.663	0.697
M11	1.172	1.818	-	1.495	0.456
Valor Medio				1.770	
DE _M				0.404	

3 de octubre

Número de muestras tomadas: 8

Número de Repeticiones: 2

Número de Muestras cuantificadas (por encima del límite de cuantificación): todas en la primera repetición y 7 en la segunda

En estas muestras el sulfuro fue determinado en las 8 muestras tomadas con mayor reproducibilidad que los muestreos anteriores, ya que las desviaciones estándar de las repeticiones y de las medias son menores, respecto a los resultados de los muestreos anteriores. Este mes el Valor Medio fue más alto que los obtenidos en los 2 muestreos anteriores; 59% más alto que el valor medio del mes de marzo y 64% mayor que el valor medio del mes de julio.

Tabla 5.3. Concentraciones (mg/L) de sulfuros obtenidas del muestreo del 3 de octubre del 2014.

Muestra	1° Repetición (28 oct.)	2° Repetición (28 oct.)	Media	DE _R
M3	5.03	4.95	4.99	0.056
M4	5.13	4.94	5.04	0.134
M5	4.9	4.91	4.9	0.007
M6	5.02	4.92	4.97	0.070
M7	4.91	4.91	4.91	0
M8	5.02	-	5.02	-
M9	5.01	4.93	4.97	0.056
M10	5.17	4.94	5.05	0.162
Valor Medio			4.981	
DE _M			0.055	

Sulfito (SO₃²⁻), LOQ= 2.77 mg/L

29 de marzo

Número de muestras tomadas: 6

Número de Repeticiones: 3

Número de Muestras cuantificadas (por encima del nivel de cuantificación): 3 en la primera repetición, 4 en la segunda y 1 en la tercera.

El promedio de los resultados obtenidos se aprecia en la tabla 5.4. Este anión no había sido analizado antes, por lo que no se pudo hacer una comparación con otros métodos, sin embargo durante la realización de los análisis fue evidente la naturaleza meta estable de dicha especie, ya que hubo mucho más variabilidad entre repeticiones y entre muestreos, respecto a las demás especies analizadas. Las variaciones entre muestreos fueron más notorias respecto a la antigüedad de la muestra, ya que, en este muestreo (marzo) hubo un lapso de tiempo mayor entre la toma de la muestra y la fecha del análisis (del 29 de marzo al 30 de septiembre), lo que posiblemente propició la oxidación del sulfito a sulfato, teniendo en este mes las menores concentraciones, menor reproducibilidad, así como mayores valores de desviaciones estándar de las repeticiones y de las muestras. Algunas muestras aunque fueron detectadas y cuantificadas, resultaron con concentraciones por debajo del nivel de cuantificación establecido para este anión.

Tabla 5.4. Concentraciones (mg/L) de sulfito obtenidas del muestreo del 29 de marzo del 2014

Muestra	1° Repetición (30 sept.)	2° Repetición (1 oct.)	3° Repetición (27 oct.)	Media	DE _R
M3	-	8.22	0.09*	4.15	5.74
M4	3.81	9.24	3.18	5.41	3.33
M5	2.97	7.06	2.14*	4.05	2.63
M6	-	-	1.48*	1.48	-
M7	2.1*	-	0.75*	1.42	0.95
M8	4.18	6.87	0.32*	3.79	3.29
Valor Medio				3.39	
DE _M				1.59	

11 de julio

Número de muestras tomadas: 9

Número de Repeticiones: 2

Número de Muestras cuantificadas (por encima del nivel de cuantificación): 3 en la primera repetición y 4 en la segunda repetición.

Los resultados del análisis de las muestras y sus repeticiones se aprecian en la tabla 5.5. Durante el análisis de este muestreo, esta especie no se detectó en 6 de las 9 muestras en la primera repetición, mientras que en la segunda hubo poca reproducibilidad; las muestras M5 y M6, fueron las únicas para las cuales se obtuvieron resultados en las 2 repeticiones, los cuales muestran diferencias importantes entre sí: la muestra M5 disminuyó su concentración en un 73% en la segunda repetición, mientras que la muestra M6 en ambas repeticiones tuvo un valor

con muy poca desviación. Por otra parte, la muestra M11 tuvo la concentración más alta de los 3 muestreos realizados y en este mes fue 425% mayor que el valor Medio de las muestras. Por lo que este sitio de muestreo puede indicar una fuente de fluidos hidrotermales que interactúan con el lago.

Tabla 5.5. Concentraciones (mg/L) de sulfito obtenidas en el muestreo del 11 de julio del 2014

Muestra	1° Repetición (30 sept.)	2° Repetición (27 oct.)	Media	DE _R
M3	-	1.89*	1.89	-
M4	-	3.62	3.62	-
M5	6.32	1.66*	3.99	3.29
M6	2.86	2.88	2.87	0.01
M7	-	2.67*	2.67	-
M8	-	5.14	5.14	-
M9	-	2.8	2.8	-
M10	-	-	-	-
M11	26.14	-	26.14	-
Valor Medio			6.14	
DE_M			8.14	

3 de octubre

Número de muestras tomadas: 8

Número de Repeticiones: 3

Número de Muestras cuantificadas (por encima del nivel de cuantificación): 6 en la primera repetición, 7 en la segunda y 5 en la tercera.

Los resultados de este muestreo se aprecian en la tabla 5.6. El análisis de este muestreo fue el que tuvo mayor reproducibilidad entre repeticiones; menor desviación estándar entre las repeticiones y el único en el que todos los resultados cuantificados tuvieron valores por encima del límite de detección. Lo anterior se debió probablemente a que las muestras de este mes fueron las que tuvieron un lapso de tiempo menor entre la fecha del muestreo y la del análisis. En este caso se aprecia una anomalía espacial de concentraciones en los sitios M3 y M10, siendo el primero el más cercano al campo fumarólico al noreste de la laguna y el M10 ubicado al sur.

Tabla 5.6. Concentraciones (mg/L) de sulfito obtenidas en el muestreo del 3 de octubre del 2014

Muestra	1° Repetición (29 oct.)	2° Repetición (30 oct.)	3° Repetición (30 oct.)	Media	DE _R
M3	25.23	-	-	25.23	-
M4	-	16.18	17.93	17.05	1.23
M5	8.7	8.78	9.66	9.05	0.54
M6	8.59	5.63	9.9	8.04	2.19
M7	8.07	10.38	9.75	9.4	1.19
M8	8.46	11.14	9.69	9.76	1.34
M9	7.99	10.46	-	9.22	1.75
M10	-	24.55	-	24.55	-
Valor Medio				14.03	

Tiosulfato (S₂O₃²⁻), LOQ= 7.74 mg/L

Este anión solo fue detectado en 2 muestras del mes de octubre, pero con valores demasiado inferiores al límite de detección 0.146 mg/mL (En el sitio M3) y 0.195 mg/mL (En el sitio M5).

Tetrionato (S₄O₆²⁻), LOQ= 7.17 mg/L**29 de marzo**

Número de muestras tomadas: 7

Número de Repeticiones: 3

Número de Muestras cuantificadas (por encima del límite de cuantificación): 6 en la primera repetición, todas en la segunda y la tercera.

Este anión al igual que el sulfito y tiosulfato, no había sido analizado antes y presenta anomalías espaciales en su concentración entre sitios de muestreo; ya que en el sitio M3, se obtuvieron las concentraciones más altas (respecto a los demás sitios) en los meses marzo y julio. En este muestreo el sitio M3 tuvo una concentración media 185% mayor que el Valor Medio del total de las muestras. Los resultados se aprecian en la tabla 5.7.

Tabla 5.7. Concentraciones (mg/L) de tetrionato obtenidas del muestreo del 29 de marzo del 2014

Muestra	1° Repetición (26 nov.)	2° Repetición (26 nov.)	3° Repetición (26 nov.)	Media	DE _R
M3	301.75	235.7	284.46	273.97	34.25
M4	146.6	125.62	133.59	135.27	10.59
M5	132.61	128.08	133.08	131.25	2.76
M6	127.52	114.33	113.47	118.44	7.87
M7	-	129.19	140.93	135.06	8.30
M8	130.5	117.61	115.26	121.12	8.20
M9	121.42	125.73	111.93	119.69	7.06
Valor Medio				147.83	
DE_M				56.08	

11 de julio

Número de muestras tomadas: 9

Número de Repeticiones: 3

Número de Muestras cuantificadas (por encima del nivel de cuantificación): Todas en las 3 repeticiones.

Los resultados se aprecian en la tabla 5.8. Se puede observar que exhiben la misma tendencia que los resultados del mes anterior; una concentración superior al valor Medio de las muestras en el sitio M3 y un valor medio 3% mayor que el mes anterior (marzo).

Tabla 5.8. Concentraciones (mg/L) de tetratonato obtenidas del muestreo del 11 de julio del 2014

Muestra	1° Repetición (25 nov)	2° Repetición (25 nov)	3° Repetición (25 nov)	Media	DE _R
M3	326.92	258.64	325.91	303.82	39.13
M4	153.14	125.05	124.63	134.27	16.34
M5	146.48	137.58	116.49	133.51	15.40
M6	123.21	124.38	123.61	123.73	0.59
M7	141.82	133.78	122.89	132.83	9.50
M8	172.32	119.57	135.86	142.58	27.01
M9	133.38	122.16	125.31	126.95	5.78
M10	146.5	123.03	124.45	131.32	13.15
M11	129.97	161.37	154.82	148.72	16.56
Valor Medio				153.08	
DE _M				57.02	

3 de octubre

Número de muestras tomadas: 8

Número de Repeticiones: 3

Número de Muestras cuantificadas (por encima del nivel de cuantificación): Todas en las 3 repeticiones.

Los resultados de este muestreo se aprecian en la tabla 5.9 y muestran una disminución en la concentración del sitio M3, sin embargo las demás concentraciones parecen mantenerse en un valor promedio respecto a los muestreos anteriores (marzo y julio).

Tabla 5.9. Concentraciones (mg/L) de tetratonato obtenidas del muestreo del 3 de octubre del 2014

Muestra	1° Repetición (24 nov.)	2° Repetición (24 nov.)	3° Repetición (24 nov.)	Media	DE _R
M3	160.37	136.33	131.11	142.60	15.60
M4	180.54	161.78	134.73	159.01	23.02
M5	128.06	133.68	136.37	132.70	4.24
M6	163.6	123.2	172.09	152.96	26.12
M7	166.85	112.23	137.63	138.90	27.33
M8	147.33	137.84	126.28	137.15	10.54
M9	115.622	129.106	133.295	126.00	9.23
M10	155.791	130.901	144.41	143.70	12.46
Valor Medio				147.83	
DE _M				56.08	

Sulfato (SO₄²⁻), LOQ= 9.14 mg/L

29 de marzo

Numero de muestras tomadas: 6

Número de Repeticiones: 3

Numero de Muestras cuantificadas (por encima del nivel de cuantificación): Todas en las 3 repeticiones.

Los resultados se aprecian en la tabla 5.10. Los resultados de esta especie durante los 3 muestreos realizados muestran que el sulfato es la especie que tuvo menor variación en sus concentraciones, al compararla con las demás. A pesar de ello también se observan anomalías espaciales en su concentración, similar al observado en los resultados del sulfito y tetrionato, ya que, para este muestreo las mayores concentraciones se obtuvieron en los sitios de muestreo M3 (cerca del campo fumarólico noreste) cuyo valor medio fue 2% mayor al del total de las muestras y en el sitio M8 (zona sureste de la laguna) cuyo valor promedio fue 11% mayor que el del total de los resultados de este muestreo.

Tabla 5.10. Concentraciones (mg/L) de sulfato obtenidas del muestreo del 29 de marzo del 2014

Muestra	1° Repetición (18 ago.)	2° Repetición (19ago.)	3° Repetición (20 ago.)	Media	DE _R
M3	631.02	615.49	609.02	618.51	11.30
M4	592.75	580.92	573.56	582.41	9.68
M5	617.05	582.04	582.6	593.9	20.05
M6	589.83	578.62	571.27	579.91	9.34
M7	586.21	571.94	562.9	573.68	11.75
M8	718.13	658.88	651.77	676.26	36.43
Valor Medio				604.11	
DE _M				38.72	

11 de julio

Número de muestras tomadas: 9

Número de Repeticiones: 2

Número de Muestras cuantificadas (por encima del límite de cuantificación): Todas en las 2 repeticiones.

Los resultados se aprecian en la tabla 5.11, se aprecia nuevamente que el sitio M3 posee la concentración más alta (9% mayor que la media total de las muestras).

Tabla 5.11. Concentraciones (mg/L) de sulfato obtenidas del muestreo del 11 de julio del 2014

Muestra	1° Repetición (6 ago.)	2° Repetición (14 ago.)	Media	DE _R
M3	618.36	601.45	609.91	11.95
M4	600.49	555.45	577.97	31.84
M5	444.46	568.77	506.62	87.90
M6	590.9	527.32	559.11	44.95
M7	534.57	569.1	551.84	24.41
M8	561.23	515.27	538.25	32.49
M9	570.27	547.97	559.12	15.76
M10	571.33	565.44	568.39	4.16
M11	573.63	518.41	546.02	39.04
Valor Medio			557.47	
DE _M			28.31	

3 de octubre

Numero de muestras tomadas: 8

Número de Repeticiones: 3

Numero de Muestras cuantificadas (por encima del nivel de cuantificación): Todas en las 3 repeticiones.

Los resultados de este muestreo se aprecian en la tabla 5.12. El sitio M3 presenta nuevamente una concentración media mayor que el valor promedio de las muestras, aunque también tuvo la mayor desviación estándar entre sus repeticiones, en comparación con los resultados de los muestreos anteriores (marzo y julio).

Tabla 5.12. Concentraciones (mg/L) de sulfato obtenidas del muestreo del 3 de octubre del 2014

Muestra	1° Repetición (3 nov.)	2° Repetición (10 nov.)	3° Repetición (10 nov.)	Media	DE _R
M3	516.29	655.63	688.63	620.18	91.47
M4	513.15	537.22	573.08	541.15	30.15
M5	475.77	498.77	494.19	489.58	12.17
M6	515.02	570.39	559.31	548.24	29.29
M7	532.94	547.45	581.71	554.03	25.04
M8	461.93	620.27	567.85	550.02	80.66
M9	501.74	505.2	528.39	511.78	14.49
M10	526.4	542.67	542.42	537.16	9.32
Valor Medio				544.01	
DE _M				37.82	

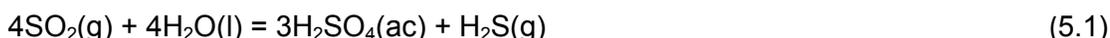
5.3 Interpretación de Resultados

5.3.1 Origen de las especies de azufre en el lago cratérico

La presencia del azufre en el lago del volcán El Chichón puede atribuirse a varios fenómenos, principalmente el aporte del gas hidrotermal (H_2S) y en menor medida el gas magmático (SO_2) al lago, las interacciones entre ambos gases, así como las interacciones agua-roca de minerales ricos en azufre como la anhidrita y pirrotita (Rye et al., 1984), sedimentos (tefra, cenizas, etc.) presentes en el fondo del lago o el contacto de éste con cuerpos intrusivos.

La formación de ácido sulfhídrico en el sistema hidrotermal, probablemente ocurre de dos maneras (Casadevall et al., 1984):

1. *La hidrólisis del SO_2 :*



2. *La reducción del H_2SO_4 por la acción del hierro de las rocas:*



Así la interacción del ácido sulfhídrico con el agua del lago cratérico y el oxígeno, forma especies de azufre cuyo monitoreo es importante para la detección de cambios en el estado del sistema magmático-hidrotermal. A continuación se presentan los resultados de los análisis realizados para cada especie en orden de concentraciones (mg/L), de menor a mayor:

a) Sulfuro, S^{2-}

El sulfuro es la especie más reducida de azufre de los aniones analizados. Su estado de oxidación es (2-). Se origina a partir de la disociación diprótica del ácido sulfhídrico (Morse et al., 1987), proveniente de los gases hidrotermales que entran en contacto con el agua del lago cratérico. La desprotonación se lleva a cabo a través de 3 reacciones:



Estas reacciones dependen de la solubilidad del gas (H_2S) en el medio acuoso, y ésta a su vez, depende de la temperatura y salinidad del medio. Se sabe que el incremento de ambos parámetros disminuye la solubilidad (Morse et al., 1987). Por otro lado, la distribución de especies depende del pH. Los resultados obtenidos para este anión en los 3 muestreos realizados se muestran en la Figura 5.1:

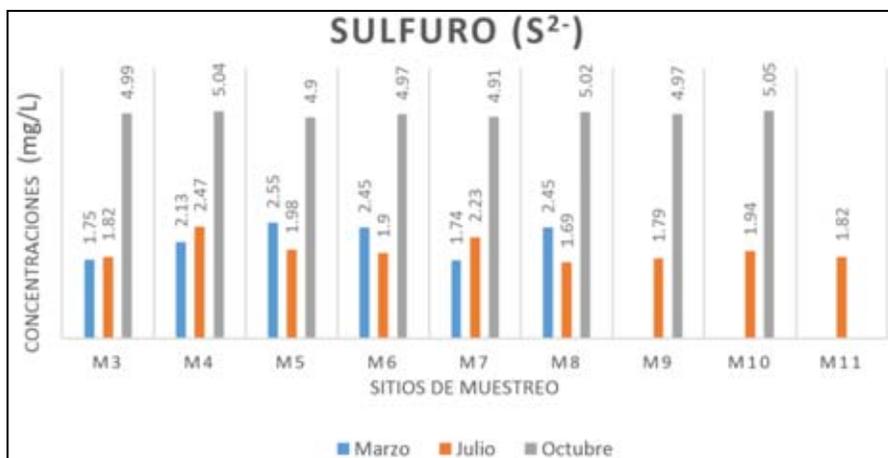


Figura 5.1. Grafica de resultados de sulfuro de los muestreos realizados

Se observa que en los 2 primeros meses (marzo y julio), las concentraciones tuvieron mayor variación entre muestras que en octubre; en la tabla 5.13 se presentan las medias de las concentraciones de cada muestreo, la desviación estándar de dichas medias (DE_M), y la desviación estándar relativa. Se observa que existe mayor variación de concentraciones entre sitios de muestreo en los meses de marzo y julio, mientras que en octubre la desviación estándar entre las muestras es solo del 1.18%. Respecto a la variación temporal de las concentraciones, en el mes de octubre se advierte un incremento de sulfuro respecto a los meses anteriores. Cabe notar que en el mes de octubre se observó el nivel más bajo del agua respecto a los demás meses, por lo que se puede presumir que este cambio no está relacionado directamente con la dinámica del sistema hidrotermal, sino con una concentración del analito.

Tabla 5.13. Estadística de los resultados de sulfuro (S^{2-})

Muestreo	Media(mg/L)	DE_M	Desviación Estándar Relativa (%)
marzo	2.04	0.56	27.8
julio	1.84	0.37	20.44
octubre	4.98	0.05	1.18

b) Sulfito, SO_3^{2-}

El sulfito es una especie intermedia entre la oxidación completa del sulfuro hasta sulfato. El estado de oxidación del azufre en este ion es +4. La vía por la cual es formado en la laguna del volcán El Chichón, no se conoce con seguridad, aquí se proponen 2 vías de formación, según estudios al respecto de este anión.

1. A partir del HS^- formado en la primera desprotonación del ácido sulfhídrico (Morse et al., 1987):



2. Por medio de reacciones desencadenadas por la hidrólisis del tritionato (Takano y Watanuki, 1990):



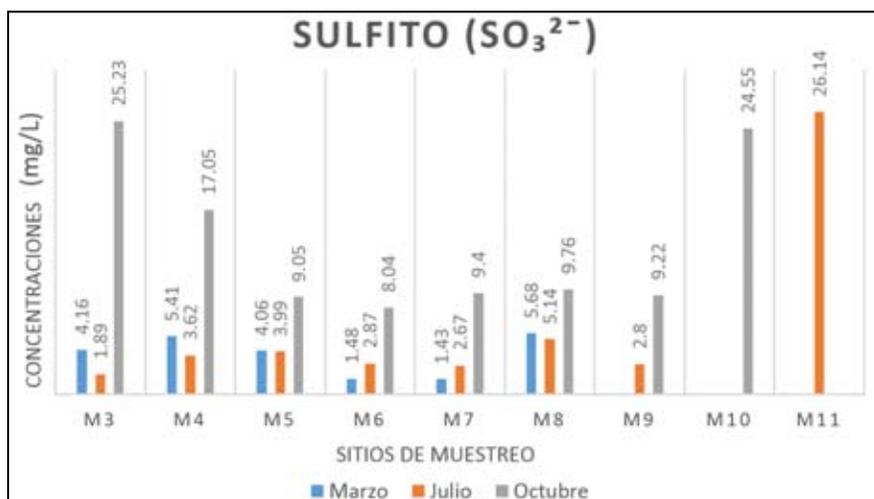


Figura 5.2. Grafica de resultados de sulfito de los muestreos realizados

Dado que no se pudieron analizar los politionatos, tritionato ($\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$) y pentationato ($\text{S}_5\text{O}_6^{2-}$), presentes en las reacciones 5.7, 5.8 y 5.9 no se puede determinar la vía de formación del sulfito. En el futuro se espera poder analizar todos los politionatos involucrados en las reacciones y seguir con el monitoreo del sulfito para poder tener certeza en el mecanismo de formación de esta especie. Independientemente de la reacción de formación del sulfito, este anión fue detectado por primera vez en el lago de El Chichón en el mes de marzo y en los meses de julio y octubre. Los resultados de los análisis se muestran en la Figura 5.2. Las concentraciones determinadas, muestran un comportamiento más heterogéneo respecto a las demás especies, lo que se presume, es debido a la poca estabilidad de este ion, que se encuentra en un estado meta estable entre la oxidación del sulfuro a sulfato, y tiende, con el paso del tiempo a oxidarse hasta un estado más estable. En la Tabla 5.14 se presentan las medias de las concentraciones de cada muestreo, la desviación estándar de dichas medias (DE_M), y la desviación estándar relativa.

Tabla 5.14. Estadística de los resultados de sulfito (SO_3^{2-})

Muestreo	Media (mg/L)	DE_M	Desviación Estándar Relativa (%)
marzo	3.39	1.60	47.21
julio	6.14	8.14	132.59
octubre	14.04	7.26	51.70

Se aprecia una mayor variación espacial de las concentraciones entre los sitios de muestreo en el mes de julio donde el sitio M11 (26.14 mg/L) es mayor en un 425% respecto a la media de ese mes (6.14 mg/L). El mes de marzo presenta la menor variación de concentraciones entre sitios de muestreo, y en el mes de octubre se observa una tendencia más definida respecto a las anomalías espaciales en las concentraciones del sulfito; siendo los sitios M3, M4 (los más cercanos al campo fumarólico y al soap pool) y M10 los que presentaron las concentraciones más altas; siendo 180%, 121% y 174% respectivamente, mayores a la media de las concentraciones para este mes. Por lo anterior se supone que en estos sitios hay una mayor influencia de aporte de gas hidrotermal H_2S . Este hallazgo puede

resultar de mucha utilidad para efectos de interpretación del comportamiento del sistema hidrotermal y fines de monitoreo.

c) Tetrionato, $S_4O_6^{2-}$

El tetrionato es un oxianión perteneciente al grupo de los politionatos $S_nO_6^{2-}$; compuestos que se concatenan de forma similar a los alcanos C_nH_{n+2} . Sus cadenas de azufre poseen enlaces simples con terminaciones de SO_3 en los extremos (Takano et al., 2008). Este ion posee 4 átomos de azufre de los cuales dos tienen un estado de oxidación de +5 y los otros dos de 0. Los politionatos se han encontrado en la solución llamada “Líquido de Wackenroder”, que se prepara al inyectar ácido sulfhídrico gaseoso a agua saturada con dióxido de azufre (Haff, 1970). Dado que ambos gases (en particular el ácido sulfhídrico) se encuentran en el sistema hidrotermal-magmático del volcán El Chichón, es de suponer que haya politionatos en el lago cratérico. El mecanismo puntual de la formación de este anión en los sistemas naturales no es conocido, sin embargo Takano et al., (1994) proponen que los politionatos se forman a partir de la interacción entre los gases anteriormente mencionados y el lago cratérico, en las siguientes reacciones:



La presencia de este anión es conocida en varios lagos cratéricos y se sabe que en estos ambientes, los politionatos en general, se encuentran en un estado de equilibrio metaestable con las demás especies de azufre con grados de oxidación intermedios, y parecen ser sensibles a las variaciones en los aportes de ácido sulfhídrico y el dióxido de azufre, que a su vez están en función de cambios en la actividad volcánica (Takano y Watanuki, 1990). Los resultados del análisis se presentan en la gráfica 5.3.

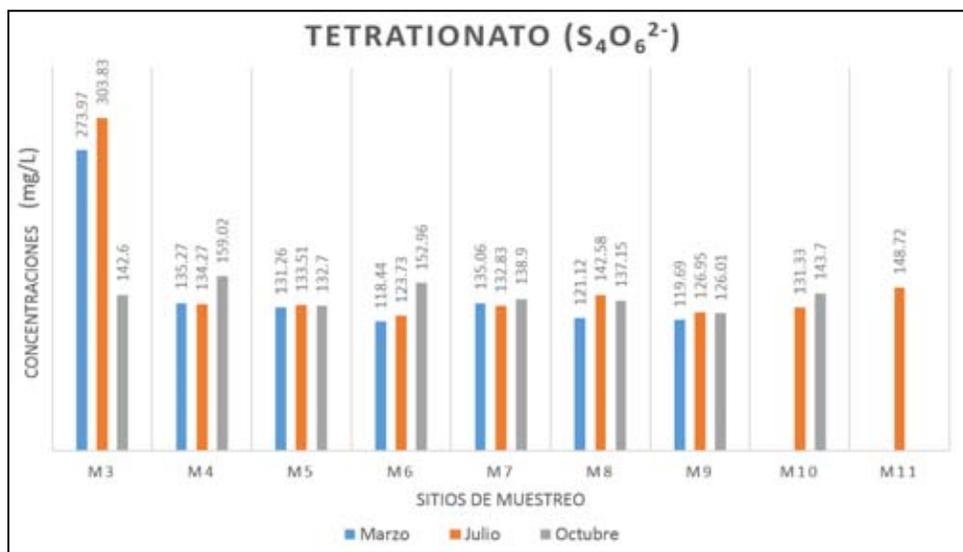


Figura 5.3. Grafica de resultados de tetrionato de los muestreos realizados

Este anión, al igual que el sulfito no había sido analizado antes, pero por medio del método cromatográfico propuesto, fue detectado y analizado en los 3 meses de muestreo. En la Figura 5.3 se observa que el comportamiento de este anión presenta variaciones notables en el sitio M3, respecto a los demás sitios de muestreo, ya que ahí se obtuvieron las mayores concentraciones en los meses de marzo con 273.97 mg/L un valor 85% mayor que la media de concentraciones de este mes (147.83 mg/L) y en junio de 303.83 mg/L, un valor 98% mayor que la media de las concentraciones de ese mes (153.08 mg/L). Sin embargo en el mes de octubre en ese mismo sitio (M3) se obtuvo una concentración media menor (142.63 mg/L), mientras que los demás sitios mostraron un comportamiento casi constante y con concentraciones parecidas durante el periodo muestreado. Esta anomalía en la concentración del sitio M3 coincide con la reacción de formación de este anión en el sentido del aporte del gas hidrotermal H₂S, ya que este sitio se encuentra cerca del campo fumarólico del lado Noreste del lago. En la tabla 5.3.3 se muestran las medias de las concentraciones de cada muestreo, la desviación estándar de dichas medias (DE_M), y la desviación estándar relativa.

Tabla 5.15. Estadística de los resultados de tetrionato (S₄O₆²⁻)

Muestreo	Media (mg/L)	DE _M	Desviación Estándar Relativa (%)
marzo	147.83	56.09	37.94
julio	153.08	57.02	37.25
octubre	141.63	10.60	7.48

d) Sulfato, SO₄²⁻

Este anión es la especie más oxidada del azufre y la que ha sido monitoreada por más tiempo (Casadevall et al., 1984, Armienta et al., 2014, etc.). El estado de oxidación del azufre en esta especie es 6+. En general su análisis junto con el del ion cloruro ha sido un precursor importante en cambios de la actividad volcánica (Casadevall et al., 1984; Takano y Watanuki, 1990; Martínez et al., 2000; Takano et al., 2008; etc.). Rouwet et al. (2008) atribuyen la presencia de este anión a la oxidación del ácido sulfhídrico en el lago, según la reacción 5.13. Los resultados de este análisis se muestran en la Figura 5.4.

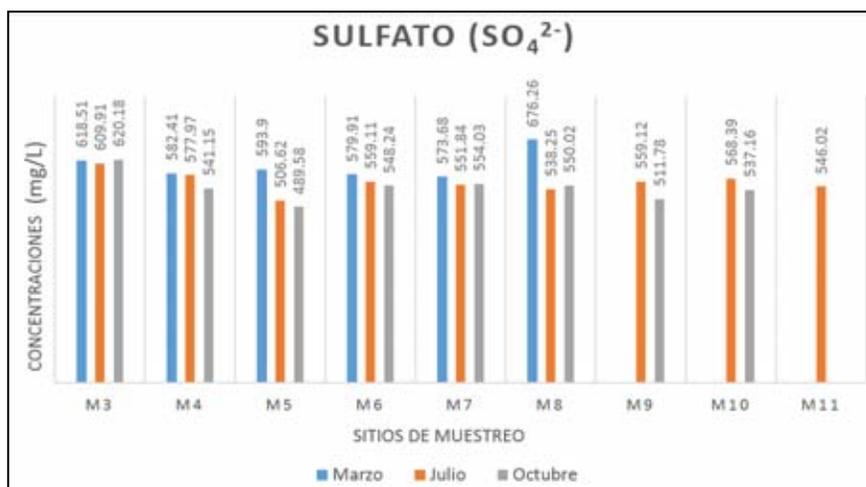


Figura 5.4. Grafica de resultados de tetrionato de los muestreos realizados

En la tabla 5.16 se muestran las medias de las concentraciones de cada muestreo, la desviación estándar de dichas medias (DE_M), y la desviación estándar relativa, en ella se aprecia que este anión fue el que menor desviación estándar relativa tuvo entre los 3 muestreos realizados y entre los demás aniones.

Tabla 5.16. Estadística de los resultados de sulfato (SO_4^{2-})

Muestreo	Media (mg/L)	DE_M	Desviación Estándar Relativa (%)
Marzo	604.11	38.73	6.41
Julio	557.47	28.31	5.07
Octubre	544.01	37.82	6.95

Al comparar el comportamiento de esta especie con las demás, se puede ver que sus concentraciones son más homogéneas espacial y temporalmente y no muestra un aumento importante en su concentración, ni siquiera en el sitio M3 que es el lugar con más anomalías composicionales en los aniones tetrionato y sulfito, ni en los sitios M10 y M11 en los que se observó un aumento en las concentraciones del sulfito.

5.3.2 Relaciones entre especies de Azufre

Como se mencionó antes en el capítulo 5, a través del monitoreo de las especies de azufre (sulfatos y politionatos), además de cloruro, calcio, magnesio, aluminio y sus relaciones (SO_4^{2-}/Cl , $S_xO_6^{2-}$, Ca/Cl , Al/Cl , Mg/Cl), ha sido posible detectar cambios en la actividad de varios volcanes (Kusatsu-Shirane en Japón, Mt. Ruapehu en Nueva Zelanda y Poás en Costa Rica). En particular las relaciones entre sulfatos y politionatos son fuentes importantes de información respecto a las emisiones de gases magmáticos-hidrotermales (SO_2 y H_2S), ya que en el caso del cráter Yugama en el volcán Kusatsu Shirane, la concentración de politionatos totales en el lago cratérico descendió hasta cero 2 meses antes de una erupción freática ocurrida el 26 de octubre de 1982, mientras que los sulfatos tuvieron un aumento importante en sus concentraciones antes de cada evento eruptivo. Lo anterior supone que existe una relación entre ambas especies que se caracteriza por un comportamiento composicional inversamente proporcional.

Takano y Watanuki en 1990 proponen que este comportamiento inverso entre concentraciones de sulfato y politionatos se debe a que, en el caso de un aumento en la descarga de dióxido de azufre, se producirá un incremento de bisulfito (HSO_3^{2-}) el cual reaccionará con otros politionatos según la siguiente reacción:

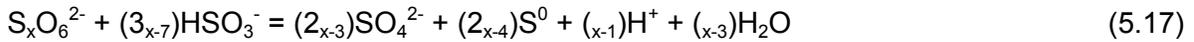


Donde $x \geq 3$

Siendo uno de los productos el tritronato ($S_3O_6^{2-}$), que a su vez se descompondrá, por medio de hidrólisis, en azufre elemental e iones sulfato, según la ecuación 5.15.



Por lo que Takano y Watanuki encuentran lógico el comportamiento inverso de las concentraciones entre el sulfato y los politionatos, dadas las reacciones:



Donde $x \geq 3$

La ocurrencia de estas reacciones fue confirmada cualitativamente en su trabajo de 1990, a través de la inyección paulatina de dióxido de azufre en agua del lago del cráter Yugama, la cual contenía concentraciones conocidas de politionatos (950 mg/L de tetracionato, 1460 mg/L de pentationato y 490 mg/L de hexationato) mientras colectaban alícuotas a diferentes tiempos, a partir de la inyección de dióxido de azufre y determinaban las concentraciones de estos aniones. Los resultados mostraron que el comportamiento de los politionatos variaba en función a la inyección de SO_2 según muestra la Figura 5.5; donde se aprecia que a partir de la inyección de SO_2 (minuto cero) el tritionato comienza a aumentar hasta llegar a un punto en que su concentración se vuelve constante, al mismo tiempo, el tetracionato aumenta su concentración y luego disminuye, mientras que el pentationato y el hexationato disminuyen su concentración desde el inicio de la inyección de SO_2 .

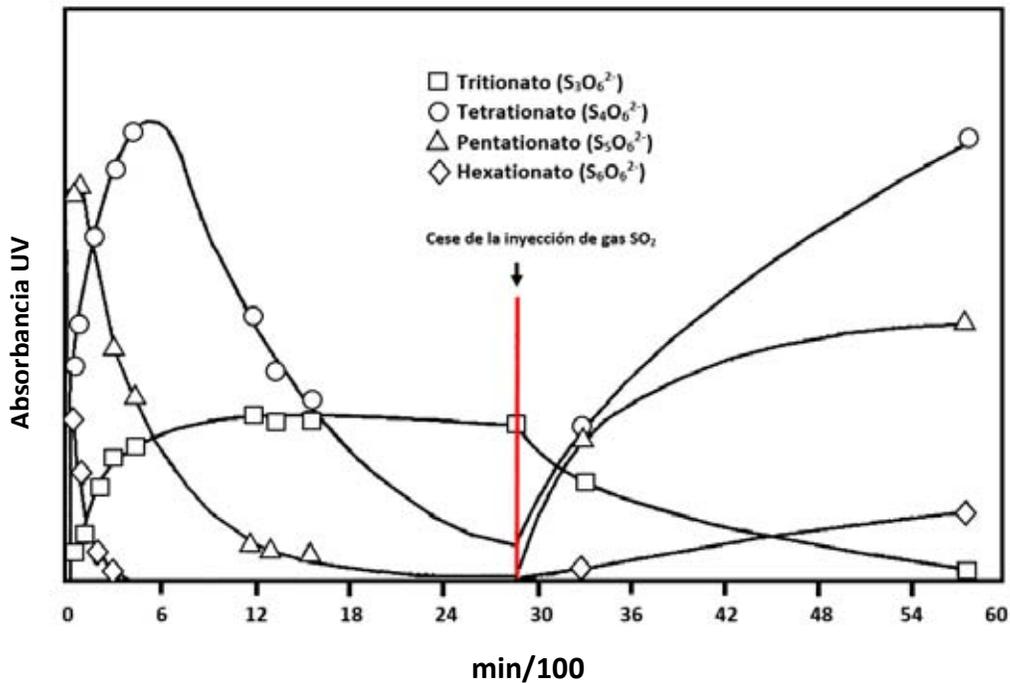


Figura 5.5. Reacciones de politionatos. Modificada de Takano y Watanuki(1990)

El momento en que la inyección de SO_2 es detenida, los politionatos vuelven a incrementar sus concentraciones (con excepción del tritionato). Con lo anterior se confirma la importancia del monitoreo de estas especies y las correlaciones en su comportamiento, las cuales pueden ser precursores importantes de cambios en la actividad del volcán.

5.3.3 Evaluación de resultados

A partir de los resultados obtenidos con el método cromatográfico propuesto, se resumen los resultados obtenidos de la siguiente manera:

- Las condiciones cromatográficas para realizar la detección y cuantificación de las especies de azufre (S^{2-} , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$ y SO_4^{2-}) presentes en el lago cratérico del volcán El Chichón se resumen en la Tabla 5.17 resultaron apropiadas ya que, con excepción del tiosulfato, fue posible detectar todas las especies por este método.

Tabla 5.17. Condiciones cromatográficas empleadas en la especiación de azufre.

Especie	Columna Cromatográfica	Flujo (mL/min)	Detector	λ (nm)	Concentraciones de Estándares (mg/L)	Eluente
S^{2-}	Ic-Pak A HR, 6 μ m, 4.6mm x 75 mm	1	UV-visible	220	1, 2, 3, 5 y 10	Na ₂ HPO ₄ 3 mM
SO_3^{2-}				214	1, 2, 3, 5 y 7	
$S_2O_3^{2-}$				214	1, 2, 3, 4, 5, 6, 10	
$S_4O_6^{2-}$	X Select HSS C18, 5 μ m, 4.6 x 150 mm	0.85	UV-visible	214	80, 100, 130, 150, 200, 250	20 % (v/v) acetonitrilo -agua, 0.2Mm ftalato y 7Mm tetrabutilla monio
	Ic-Pak A HR, 6 μ m, 4.6mm x 75 mm	1	Conductividad	-	8, 16, 40, 80, 160	12% (v/v) acetonitrilo -agua, borato-gluconato.

- Los rangos lineales para las curvas de calibración de cada anión se muestran en la tabla

Tabla 5.18. Rangos lineales para las curvas de calibración de cada anión.

Especie	Sulfuro (S²⁻)	Sulfito (SO₃²⁻)	Tiosulfato (S₂O₃²⁻)	Tetrionato (S₄O₆²⁻)	Sulfato (SO₄²⁻)
Rango de concentraciones (mg/L)	1, 2, 4, 5 y 10	1, 2, 3, 5 y 7	1, 2, 4, 5 y 10	80, 120, 130, 150, 200 y 250	8, 16, 40, 80, 100
R²	0.999	0.987	0.995	0.999	0.999

- Se establecieron los niveles de cuantificación para cada anión.

Tabla 5.19. Niveles de cuantificación de cada anión

Especie	Sulfuro (S²⁻)	Sulfito (SO₃²⁻)	Tiosulfato (S₂O₃²⁻)	Tetrionato (S₄O₆²⁻)	Sulfato (SO₄²⁻)
Level of Quantitation LOQ (mg/L)	0.85	2.77	7.74	7.18	9.14

CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES

Se llevó a cabo la especiación de azufre en el lago cratérico del volcán El Chichón por cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) para el monitoreo de su actividad, encontrándose adecuada para el análisis de las especies de azufre: sulfuro (S^{-2}), sulfito (SO_3^{2-}), tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$), tetrionato ($S_4O_6^{2-}$) y sulfato (SO_4^{2-}).

De igual manera se calcularon los límites de cuantificación de cada anión a través de la inyección de blancos y el análisis de las concentraciones obtenidas de dichos blancos en los tiempos de retención de cada especie, con lo cual se calcularon las desviaciones estándar y el límite de cuantificación.

Así mismo se identificaron los rangos lineales de cada anión para la elaboración de curvas de calibración apropiadas mediante pruebas de estándares de distintas concentraciones tomando en cuenta los límites de detección obtenidos y observando las concentraciones que producían saturación.

Finalmente se llevó a cabo la interpretación de resultados a partir de los análisis realizados a las muestras del volcán El Chichón durante los muestreos de marzo, junio y octubre, a partir de lo cual se puede concluir lo siguiente:

- La determinación del SO_3^{2-} , y la observación de anomalías espaciales en su concentración parecen indicar zonas de aporte del gas hidrotermal H_2S en el lago cratérico.
- El análisis del tetrionato representa un elemento más para el monitoreo geoquímico del lago cratérico del volcán El Chichón, cuyo comportamiento temporal (disminución repentina de concentración) ha sido un indicador de cambios en la actividad de diversos volcanes.

El análisis continuo de estas especies así como su relación con otras especies iónicas (Cl, F, Ca, Mg, etc.), las características fisicoquímicas del lago (temperatura, pH, volumen) y el monitoreo de parámetros geofísicos del Volcán (sismicidad, deformación, etc.) pueden mejorar la interpretación de cambios detectados y realizar una evaluación más precisa de su estado, con lo que se podrán llevar a cabo diagnósticos y pronósticos más adecuados para la mitigación del riesgo volcánico.

FUENTES DE INFORMACIÓN

APHA-AWWA-WEF, 2005. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21st ed. American Public Health Association, Washington D.C.

Armienta, M.A., De la Cruz-Reyna, S., Macías, J.L., 2000. Chemical characteristics of the Crater Lakes of Popocatépetl, El Chichón and Nevado de Toluca Volcanoes, México. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 97, 105–125.

Armienta, M.A., De la Cruz-Reyna, S., Ramos, S., Cenicerros, N., Cruz, O., Aguayo, A., Arcega-Cabrera, F., 2014. Hydrogeochemical surveillance at El Chichón volcano crater lake, Chiapas, Mexico. *Volcanol. Geotherm. Res.* 285, 118–128.

Beginners Guide to Liquid Chromatography. Waters Corporation. ISBN: 978-1-879732-02-5. April 2014.

Brantley, S. L., Borgia, A., Rowe, G., Fernández, J. F., Reynolds, J. R., 1987. Poás volcano crater lake acts as a condenser for acid metal-rich brine. *Nature* 330, 470-472.

Brown, G.C., Rymer, H., Dowden, J., Kapadia, P., Stevenson, D., Barquero, J., Morales, L.D., 1989. Energy budget analysis for Poás crater lake: implications for predicting volcanic activity. *Nature* 339, 370–373.

Brown, G.C., Rymer, H., Stevenson, D., 1991. Volcano monitoring by microgravity and energy budget analysis. *J. Geol. Soc. London* 148, 585–593.

Casadevall, T., Rose, W., Gerlach, T., Greenland, L. P., Ewert, J., Wunderman, R., Symonds, R., 1983. Gas emissions and the eruptions of Mount St. Helens through 1982. *Science*, 221, 1383-1385.

Casadevall, T.J., De la Cruz-Reyna, S., Rose Jr., W.I., Bagley, S., Finnegan, D.L., Zoller, W.H., 1984. Crater Lake and post-eruption hydrothermal activity, El Chichón Volcano, México. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 23, 169–191.

Duffield, W.A., Tilling, R.I., Canul, R., 1984. Geology of El Chichón Volcano, Chiapas, Mexico. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 20, 117–132.

Friedlander, B., Some notes on the volcanoes of the Taupo District. *Trans. N.Z. Inst.* 31, 498-510.

Garduño-Monroy, V.H., Macías, J.L., Molina-Garza, R.S., 2014. Geology and tectonic setting of El Chichón and Tacaná volcanoes of the Chiapanecan volcanic arc. In: Scolamacchia, T., Macías, J.L. (Eds.), Active volcanoes of Chiapas: El Chichón and Tacaná Active Volcanoes of the World. Springer-Verlag, Berlin and Heidelberg

García-Palomo, A., Macías, J.L., Espíndola, J.M., 2004. Strike-slip faults and K-alkaline volcanism at El Chichón volcano, southeastern Mexico. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 136 (3–4), 247–268.

Giggenbach W. F., 1974. Equilibria involving polysulfide ions in aqueous sulfide solutions up to 240 Degrees. *Inorg. Chem.* 13, 1724–1730.

Giggenbach, W. F., Glover, R. B., 1975. The use of chemical indicators in the surveillance of volcanic activity affecting the Crater Lake or non Mt. Ruapehu, New Zeland. *Bull. Volcanol.*, 39, 70-81.

Giggenbach, W.F., Gonfiantini, R., Jangi, B.L. and Truesdell, A.H. (1983) Isotopic and chemical composition of Parbati valley geothermal discharges, NW-Himalaya, India, *Geothermics*, 12, 199-222.

Goehring, M., Feldmann, U., Helbing, W., 1949. Quantitative bestimmung der polythionate (trithionat, tetrathionat, pentathionat und hexathionat) nebeneinander. *Fresenius Zeitschrift Fur Analytische Chemie (Journal of Analytical Chemistry Fresenius)* 129 (4–5), 346–352.

Haddad, Paul R. and Peter E. Jackson. *Ion chromatography principles and applications Journal of chromatography library-Volume 46. Elsevier 1990. pags 126-127, 323-325, 343-347, 410-411.*

Hurst, A., Dibble, R. R., 1981. Bathymetry, heat output and convection in Ruapehu crater lake, New Zeland, *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 9, 215-236.

Hurst, A.W., Bibby, H.M., Scott, B.J., McGuinness, M.J., 1991. The heat source of Ruapehu Crater Lake; deductions from the energy and mass balances. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 46, 1–20.

Kelly, D. P., Chambers, L. A., Trudinger, P. A., 1969. Cyanolysis and spectrophotometric estimation of trithionate in mixture with thiosulfate and tetrathionate. *Anal. Chem.*, 41, 898.

Koh, T., Kitami, K., 1989. Determination of Thiosulphate at trace levels using an iodide ion-selective electrode, *Analyst*, 114, 191-194.

Damon, P. E., Montesinos, E., 1978. Late Cenozoic volcanism and metallogenesis over an active Benioff zone in Chiapas, México. *Ariz. Geol. Soc. Dig.*, 11, 155-168.

Makhija, R., Hitchen, A., 1979. Titrimetric determination of sulfate, thiosulfate and polythionates in mining effluents, *Anal Chim. Acta*, 105, 375-382.

Martínez, M., E. Fernández, J. Valdés, V. Barboza, R. Van der Laat, E. Duarte, E. Malavassi, L. Sandoval, J. Barquero and T. Marino (2000). Chemical evolution and activity of the active crater lake of Poás volcano, Costa Rica, 1993-1997, *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 97, 127-141.

Minakami, T., 1939. Explosive activities of Volcano Kisatsu-Shirane during 1937 and 1938. (Part I). *Bull. Earthq. Res. Inst.*, 17, 590-623.

Miura, Y., Saitoh, A., Koh, T., 1997. Determination of sulfur oxyanions by ion chromatography on a silica ODS column with tetrapropylammonium salt as an ion-pairing reagent. *J. Chromatogr. A* 770, 157–164.

Mora-Amador, R.A., 2010. Peligrosidad volcánica del Poás (Costa Rica), basado en las principales erupciones históricas de 1834, 1910 y 1953-1955, MSc Thesis, Universidad de Costa Rica.

Morse, J.W., Millero, F.J., Cornwell, J.C., Rickard, D., 1987. The Chemistry of the Hydrogen Sulfide and Iron Sulfide Systems in Natural Waters. *Earth Science Reviews*, 24, 1-42.

Nairn, I.A., Wood, C.P., Hewson, C.A.Y., and Otway, P.M., 1979, Phreatic eruptions of Ruapehu: April 1975: *New Zealand Journal of Geology and Geophysics*, v. 22, p. 155-173.

Nietzel, O.A., DeSesa, M.A., 1955. Spectrophotometric Determination of Tetrathionate. *Anal. Chem.*, 27 (11), 1839–1841.

Ohashi, R., 1919. On the peculiar sulfur spherules produced in a crater lake of the Volcano Shirane, in the province of Kozuke, central Japan. *J. Akita Mining Coll.*, 1, 1-10.

Ossaka, J., Ozawa, T., Nomura, T., Ossaka, T., Hirabayashi, J., Takaesu, A., Hayashi, T., 1980. Variation of chemical compositions in volcanic gases and waters at Kusatsu-Shirane Volcano and its activity in 1976. *Bull. Volcanol.* 43 (1), 207–216.

Pasternack, G.B. and J.C. Varekamp (1997). Volcanic lake systematic I. Physical constraints, *Bull. Volcanol.*, 58, 528-538.

Peiffer, L., Taran, Y., Lounejeva, E., Solís-Pichardo, G., Rouwet, D., Bernard-Romero, R.A., 2011. Tracing thermal aquifers of El Chichón volcano–hydrothermal system (México) with $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, Ca/Sr and REE. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 205, 55–66.

Rouwet, D., Taran, Y., Inguaggiato, S., Varley, N., Santiago Santiago, J.A., 2008. Hydrochemical dynamics of the “lake–spring” system in the crater of El Chichón volcano (Chiapas, Mexico). *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 178, 237–248.

Rouwet, D., Tassi, F., Mora-Amador, R., Sandri, L., Chiarini, V., 2014. Past, present and future of volcanic lake monitoring. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 272, 78–97.

Rowe, G.L., Ohsawa, S., Takano, B., Brantley, S.L., Fernandez, J.F., Barquero, J., 1992. Using crater lake chemistry to predict volcanic activity at Poás volcano, Costa Rica. *Bull. Volcanol.* 54, 494–503.

Rowe, G.L., S. Ohsawa, B. Takano, S.L. Brantley, J.F. Fernández and J. Barquero (1992a). Using Crater Lake chemistry to predict volcanic activity at Poás Volcano, Costa Rica, *Bull. Volcanol.* 54, 494-503.

Rowe, G.L., S.L. Brantley, M. Fernández, J.F. Fernández, A. Borgia and J. Barquero (1992b). Fluid-volcano interaction in an active stratovolcano: the Crater Lake system of Poás Volcano, Costa Rica, *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 64, 233-267.

Rymer, H., Brown, G.C., 1989. Gravity changes as a precursor to volcanic eruption at Poás volcano, Costa Rica. *Nature*, 342, 902-905.

Rymer, H., Cassidy, J., Locke, C.A., Barboza, M.V., Barquero, J., Brenes, J. Van der Laat, R., 2000. Geophysical studies of the recent 15-year eruptive cycle at Poás Volcano, Costa Rica. *J. Volcan. Geotherm. Res.* 97, 425-442.

Satake, K., Saijo, Y., 1974. Carbon dioxide content and metabolic activity of microorganisms in some acid lakes in Japan. *Limnol Oceanogr*, 19, 331-338.

Shimoya, M. 1984. Observation of Shirane Volcano, *Jyomou Shinbun*, Maebashi.

Shpigun O. A. and Zolotov Yu. A., *Ion Chromatography in Water Analysis*, Ellis Horwood, Chicester 1988, p.85

Snyder, L.R., Kirkland, J.J., *Introduction to Modern Liquid Chromatography*, 2nd edition. John Wiley & Sons, Inc. 1979. pag 126 y 127.

Takano, B., 1987. Correlation of volcanic activity with sulfur oxyanion speciation in a crater lake. *Science* 235, 1633–1635.

Takano, B., Watanuki, K., 1988. Quenching and liquid chromatographic determination of polythioates in natural water. *Talanta* 35, 847–854.

Takano, B., Watanuki, K., 1990. Monitoring of volcanic eruption at Yugama crater lake by aqueous sulfur oxyanions. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 40, 71–87.

Takano, B., Ohsawa, S., Glover, R.B., 1994a. Surveillance of Ruapehu Crater Lake, New Zealand, by aqueous polythionates. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 60, 29–57.

Takano, B., Saitoh, H., Takano, E., 1994b. Geochemical implications of subaqueous molten sulfur at Yugama crater lake, Kusatsu–Shirane volcano, Japan. *Geochem. J.* 28, 199–216.

Tanaka, H., Kawamura, K., Nagao, K., Houghton, B., 1997. K-Ar Ages and Paleosecular Variation of Direction and Intensity from Quaternary Lava Sequences in the Ruapehu Volcano, New Zeland. *J. Geomag Geoelectr.*, 49 , 587-599.

Taran, Y., Fischer, T.P., Pokrovsky, B., Sano, Y., Armienta, M.A., Macías, J.L., 1998. Geochemistry of the volcano-hydrothermal system of El Chichón Volcano, Chiapas, Mexico. *Bull. Volcanol.* 59, 436–449.

Urban, P.J., 1961. Colorimetry of sulphur anions. *Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie.*, Volume 180, (2), 116-119

Varekamp, J.C., Pasternack, G.B., Rowe Jr., G.L., 2000. Volcanic lake systematics II. Chemical constraints. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 97, 161–179.

Waters 432 Concuctivity Detector Operator’s Guide. 2010

Waters 2489 UV/Visibe Detector Operator’s Guide. 2007-2009