



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

*APLICACIÓN DE CROMATOGRAFÍA
IONICA PARA EL MONITOREO
HIDROQUIMICO: AGUAS TERMALES DE
GUERRERO.*

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE QUÍMICO

PRESENTA:

RUBÉN ALEJANDRO BERNARD ROMERO



CIUDAD UNIVERSITARIA



2005

EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA

m. 343286



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

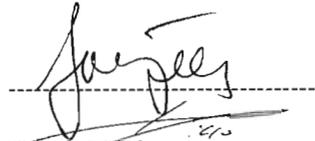
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE	PROF. LILIANA SALDIVAR OSORIO
VOCAL	PROF. MARIA DEL PILAR CAÑIZARES MACIAS
SECRETARIO	PROF. IOURI TARAN
1er. SUPLENTE	PROF. LUIS GERARDO MARTINEZ JARDINES
2º. SUPLENTE	PROF. JUAN RAMIREZ BALDERAS

SITIO EN DONDE SE DESARROLLO EL TEMA: INSTITUTO DE GEOFISICA UNAM

IOURI TARAN



ALEJANDRO H. RAMÍREZ GUZMÁN



RUBÉN ALEJANDRO BERNARD ROMERO



Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.
NOMBRE: Rubén Alejandro Bernard Romero
FECHA: 20 April 105
FIRMA: 

DEDICATORIA

Dedico esta tesis a mi Madre Laura Romero Salinas, y a mis hermanos Ana Laura, Edgar y Claudia en los cuales tuve un apoyo a lo largo de toda mi carrera y sin los cuales no lo hubiera logrado. Por el apoyo incondicional y los sacrificios hechos. Este trabajo es mi forma de agradecerles todo.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Iouri Taran por el tiempo y el apoyo que me brindó durante este proyecto. Por su valiosa guía y confianza.

Al M. en C. Alejandro Ramírez Guzmán por su amistad sus consejos y su apoyo incondicional. Ya que su guía y consejos sirvieron para que mi tesis llegara a buen término.

A mis sinodales Dr. Liliana Saldivar y Dr. María del Pilar Cañizares por su valiosa guía.

A la Dr. María Aurora Armienta por brindarme el espacio y el apoyo necesario para llevar a cabo este proyecto.

A Olivia Cruz, Alejandra Aguayo y Nora Cenicerós por apoyarme al resolver los problemas que se me presentaban.

A la Fís. Alejandra Cortes por brindarme su amistad y su gran apoyo. Así como la ayuda económica que recibí de los proyectos del grupo de hidrología isotópica.

A mis maestros y amigos los cuales participaron en mi formación y me brindaron su apoyo, quienes son muy numerosos, y no me gustaría hacer alguna omisión.

ÍNDICE

Resumen

I GENERALIDADES	1
I.1 Introducción	1
I.2 Objetivo	3
1.2.1 Objetivos específicos	3
II DESCRIPCIÓN GENERAL DE LA CROMATOGRAFÍA	4
II.1 Clasificación de los métodos cromatográficos	5
II.2 Cromatografía de elusión	6
II.3 Cromatografía de líquidos de alta eficiencia	
METROHM 761.	7
II.3.1 Detección de conductividad	8
II.3.2 Cromatografía iónica directa	10
II.3.3 Sistemas de Tratamiento de Reservorios de Fase Móvil y Disolventes	12
II.3.4 Sistemas de Bombeo	12
II.3.5 Sistemas de Inyección de Muestra	13
II.3.6 Columnas Cromatográficas Líquidas	13
II.3.7 Precolumnas	14
II.3.8 Fase Estacionaria	14
II.3.9 Termostatos de Columna	15
II.3.10 Cromatografía Iónica Basada en Supresores	15
II.4 CROMATOGRAMAS	16
II.4.1 Características cromatográficas	17
II.4.2 Factor de asimetría T	18
II.4.3 Separación cromatográfica iónica	19
II.4.3.1 Dependencia de la separación con respecto al material de la columna	20
II.4.3.2 Influencia de la composición del eluyente en la separación	21
III VALIDACIÓN	22
III.1 Terminología y definiciones	24
III.1.1 Referencias y estándares	24
III.1.2 Exactitud	24
III.1.3 Precisión	25
III.1.4 Especificidad	26
III.1.5 Límites de detección y cuantificación	27
III.1.6 Linealidad e intervalo lineal	29
III.1.7 Robustez	30

IV APLICACIÓN A MONITOREO HIDROQUIMICO	31
IV.1 Aguas subterráneas	31
IV.2 Relación entre sismicidad e hidrogeoquímica	32
IV.3 Localización e hidrología del área de estudio	35
IV.4 Metodología de trabajo	37
IV.4.1 Método de muestreo	37
IV.4.2 Trabajo de laboratorio	38
IV.5 Geoquímica general de manantiales	42
V RESULTADOS	46
V.1 Resultados de la calibración	46
V.2 Resultados de precisión	50
V.3 Resultados de exactitud	51
V.4 Resultados analíticos corregidos por media aritmética	53
V.5 Resultados analíticos corregidos por media ponderada	53
V.6 Resultados de límite de detección	56
V.7 Resultados analíticos	56
V.7.1 Manantial Coacoyul	57
V.7.2 Manantial Dos Arroyos	61
VI RELACION CON SISMOS	65
CONCLUSIONES	73
RECOMENDACIONES	74

Resumen

Se desarrolló una aplicación del método de cromatografía de líquidos de alta eficiencia (HPLC) para el monitoreo geoquímico de aguas subterráneas. El equipo analítico –un cromatógrafo iónico Metrohm 761- fue instalado en el Instituto de Geofísica, UNAM, y se realizó la metodología para el análisis de aniones (Cl^- , F^- , SO_4^{2-}) incluyendo la calibración, la validación de parámetros (cuantificación del límite de detección y errores analíticos, etc.).

El método se aplica a un monitoreo semanal de manantiales termales del sur de Guerrero con el objetivo de detectar anomalías geoquímicas relacionadas con sismicidad. Al final de un periodo de monitoreo (Octubre 2002-Marzo 2004) fueron recabadas alrededor de 80 muestras de cada uno de los manantiales monitoreados.

Los resultados del monitoreo, después del tratamiento estadístico, muestran que en uno de los manantiales se observaron anomalías geoquímicas, las cuales, muestran un alta probabilidad de ser relacionadas a eventos sísmicos con la localización de los epicentros muy cercanos al manantial en el cual se observaron las anomalías.

I. GENERALIDADES

I.1 Introducción

La Química ambiental es una herramienta útil para medir los cambios que ocurren en nuestro ambiente ya sea por contaminación proveniente del hombre o causado por fenómenos naturales. Uno de estos fenómenos naturales es la variación en la composición de las aguas debido a la interacción que tienen con la corteza terrestre. Debido a la interacción agua-roca los componentes del agua son característicos de cada ambiente en el cual se forman.

Y para poder medir estos cambios es necesario utilizar una herramienta eficaz como lo es la Química Analítica, la cual aporta diferentes técnicas de análisis. Una de estas técnicas es la Cromatografía de líquidos de alta eficiencia o (HPLC) por sus siglas en inglés.

La técnica HPLC es rápida, reproducible y cuantitativamente sensible para el análisis de iones. En este método se utilizan diferentes columnas y solventes, identificando el ion por el tiempo de retención y cuantificándolo en forma rápida y precisa en comparación con otras técnicas utilizadas para la determinación de iones.

La cromatografía iónica tiene aproximadamente 30 años de existencia, desde que fue introducida por Small, Stevens y Baumann en 1975.

Utilizando la cromatografía iónica se pueden determinar iones con la precisión que se requiere, hasta 2,5 µg/L, de muestra que resulta bien separada de otros iones que normalmente se encuentran en las aguas.

En el presente trabajo se utilizó la técnica HPLC para la determinación de aniones Cl⁻, F⁻, SO₄²⁻ en aguas naturales para el "monitoreo geoquímico". Este método de separación analítica tiene la característica de ser rápido preciso, exacto, además de representar bajos costos de operación. En este trabajo se utilizó un equipo Metrohm compact IC 2.761.0020 con detector de conductividad.

La técnica de HPLC se implementó para monitorear el comportamiento de manantiales que se encuentran en la costa del Pacífico del estado de Guerrero. Esta zona presenta actividad hidrotermal de un lado y gran actividad

sísmica de otro lado. Los manantiales seleccionados fueron Dos Arroyos y Coacoyul cerca de la Ciudad de Acapulco los cuales fueron monitoreados semanalmente en cuanto al comportamiento de sus características químicas y la relación que tienen con sismicidad. Este tipo de estudio es el primero que se lleva a cabo en México y esta a cargo del departamento de Vulcanología del Instituto de Geofísica de la U.N.A.M.

Debido a que ningún método analítico es 100% seguro se hace una validación del mismo para poder distinguir de entre todos los datos obtenidos los valores reales y valores que pueden ser errores ya sean aleatorios o sistemáticos.

Los resultados nos muestran que para la curva de calibración hecha para los iones F^- , Cl^- y SO_4^{2-} que son analizados tenemos una linealidad del 0.999 en promedio, lo que nos dice que los valores de los estándares están muy cercanos a los teóricos. En cuanto a precisión nos damos cuenta que los valores obtenidos nos muestran que los resultados son representativos. Así mismo para la exactitud observamos que no existe un error mayor al 10 %. Por último se hizo una corrección a los datos, para esta corrección se utilizó un estándar certificado marca Metrohm con la finalidad de eliminar al mínimo los errores y poder identificar una anomalía de un comportamiento regular, así mismo nos aseguramos que las anomalías presentadas sean reales.

Al final del trabajo se identificaron las anomalías presentadas a lo largo del monitoreo. Se utilizó el catálogo de sismos obtenido del Sismológico Nacional con el cual nos ayudaremos para relacionar las anomalías encontradas y asociarlas a los manantiales ayudándonos finalmente de la localización del sismo así como de la magnitud y profundidad.

Las variaciones hidroquímicas que ocurren antes de los sismos son llamadas "precursores" sísmicos, estos pueden ser utilizados en la zona descrita ya que en este trabajo se identificaron anomalías geoquímicas relacionadas con sismos ocurridos en la zona.

1.2 Objetivo

Mediante la utilización de la cromatografía iónica identificar anomalías hidroquímicas de la fase acuosa de los manantiales de Guerrero.

1.2.1 Objetivos específicos

Comprender el comportamiento del cromatógrafo de líquidos

Aplicar la técnica de HPLC a muestras de manantiales termales

Aplicar la técnica de monitoreo semanal a manantiales

Relacionar los datos hidroquímicos con sismicidad

II DESCRIPCIÓN GENERAL DE LA CROMATOGRAFÍA

Es difícil definir con rigor el término cromatografía porque el concepto se ha aplicado a una gran variedad de sistemas y técnicas; sin embargo, todos estos métodos tienen en común el empleo de una fase estacionaria y una fase móvil. Los componentes de una mezcla son llevados a través de una fase estacionaria por el flujo de una fase móvil gaseosa o líquida. Las separaciones están basadas en las diferencias de la velocidad de migración entre los componentes de la muestra.

La cromatografía es un método analítico empleado ampliamente en la separación, identificación y determinación de los componentes químicos en mezclas complejas. Ningún otro método de separación es tan poderoso y con tantas aplicaciones (Skoog et al., 2000).

En cromatografía, la fase móvil (el disolvente que desciende a través de la columna) es o bien un líquido o bien un gas. La fase estacionaria (la que se encuentra fija en el interior) es frecuentemente un líquido que recubre el interior de un tubo capilar o la superficie de partículas sólidas empaquetadas dentro de la columna. Como se muestra en la Figura 1 a las mismas partículas sólidas pueden ser la fase estacionaria. En cualquier caso, el reparto de solutos entre la fase móvil y estacionaria dan lugar a la separación.

El fluido que entra por la columna se llama eluyente. El fluido que sale por el extremo de la columna se llama eluato.

El proceso de paso de un líquido o un gas a través de una columna cromatográfica se llama elusión.



Figura 1. Movimiento de la fase móvil a través de una columna el eluyente que entra al salir por el extremo de la columna es denominado como eluato.

Las columnas pueden ser empaquetadas o a tubo abierto. Una columna empaquetada se llena con partículas que contienen la fase estacionaria (Harris 1999).

II.1 Clasificación de los métodos cromatográficos

Los métodos cromatográficos son de dos tipos:

En la *cromatografía de columna* la fase estacionaria se mantiene en un tubo angosto y la fase móvil es forzada a pasar a través del tubo bajo presión o por gravedad.

En la *cromatografía planar* la fase estacionaria esta sostenida por una placa plana o por poros de un papel. En este caso la fase móvil se mueve a través de la fase estacionaria por acción capilar o bajo la influencia de la gravedad; como se muestra en la Tabla 1, los métodos cromatográficos se clasifican en tres categorías basadas en la naturaleza de la fase móvil los tres tipos de fases incluyen líquidos gases y fluidos superficiales.

En la segunda columna de la Tabla 1, se observa que existen cinco tipos de cromatografía líquida y tres tipos de cromatografía gaseosa que difieren en la naturaleza de la fase estacionaria y los tipos de equilibrio dentro de las fases (Skoog et al., 2000).

Tabla 1. Clasificación de métodos cromatográficos en columna

<i>Clasificación</i>	<i>Método</i>	<i>Fase estacionaria</i>	<i>Tipo de equilibrio</i>
Cromatografía líquida	Líquido-Líquido o partición	Líquido adsorbido sobre sólido	Partición de liq. inmiscibles
(CL) fase móvil: líquida	Líquido-fase unida	Especies orgánicas unidas a superficie sólida	Partición entre liq. y superficie unida.
	Líquido-Sólido o adsorción	Sólido	Adsorción
	Intercambio de iones	Resina de intercambio iónico	Intercambio iónico
	Exclusión por tamaño	Liq. en intersticios de un sólido polimérico	Partición/tamizado
Cromatografía	Gas-Líquido	Líquido adsorbido sobre sólido	Partición/gas y líquido
Gaseosa (CG) fase Móvil	Gas-fase unida	Especies orgánicas unidas a superficie sólida	Partición/liq. y sup. unida
	Gas-sólido	Sólido	Adsorción
Cromatografía fluida			Partición/ fluido supercrítico
Supercrítica		Especies orgánicas unidas a sup. y superficie unida Sólida	

II.2 Cromatografía de elución

En la Figura 2 se muestra como dos componentes A y B se separan en una columna por cromatografía de elución. La elución comprende el lavado de un soluto a través de una columna por agregado de disolvente fresco. Una sola porción de la muestra disuelta en la fase móvil es introducida por la parte superior de la columna en el tiempo t_0 (Figura 2a), en donde los componentes A y B se distribuyen por sí mismo entre las dos fases. La introducción de la fase móvil (eluyente) fuerza a la porción disuelta de la muestra hacia abajo en la columna, donde ocurre después una partición entre la fase móvil y las porciones frescas de la fase estacionaria en un tiempo t_1 . La partición entre el disolvente fresco y la fase estacionaria tiene lugar simultáneamente en el sitio original de la muestra.

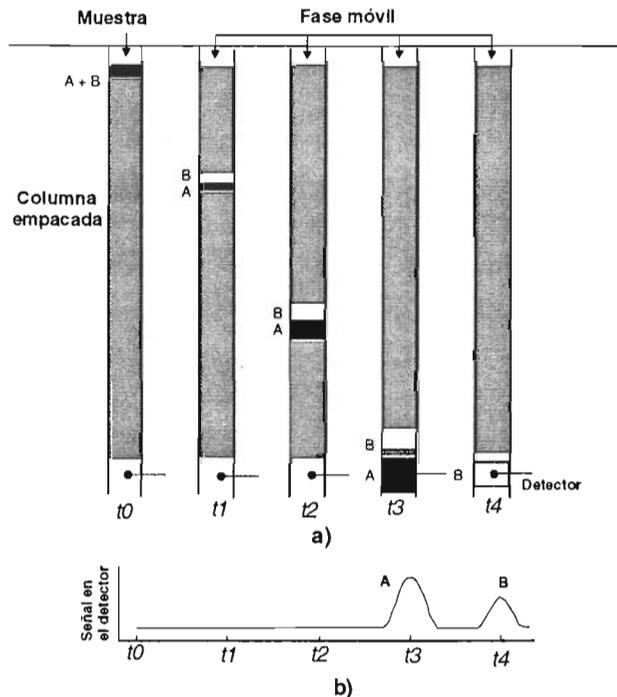


Figura 2. a) Diagrama que muestra cómo una mezcla de dos componentes A y B se separan en columna por cromatografía de elución. b) Señal del detector en varios estados de la elución de A.

Adiciones posteriores de disolvente acarrean las moléculas de soluto hacia abajo en la columna en una serie continua de transferencia entre las dos fases. Como el movimiento del soluto puede ocurrir solo en la fase móvil, la velocidad promedio a la cual un soluto migra depende de la fracción de tiempo que gasta en esa fase. Esta fracción es pequeña para los solutos que son retenidos energéticamente por la fase estacionaria (componente *B* de la Figura 2a) y grande donde la retención de la fase móvil es de mayor afinidad (componente *A*).

Idealmente las diferencias que resultan en las velocidades son causas de que se separen en bandas o zonas los componentes de una mezcla a lo largo de la longitud de la columna (Figura 2b). El aislamiento de las especies se logra pasando una cantidad de fase móvil a través de la columna para hacer que las bandas individuales salgan hacia el extremo, es decir para ser eluidas en la columna, donde se pueden recolectar (tiempos 3 y 4, Figura 2a).

II.3 Cromatografía de líquidos de alta eficiencia

En cromatografía de gases para aumentar la eficiencia se debe elevar la velocidad de transferencia de masa entre la fase estacionaria y la fase móvil. En columnas tabulares abiertas, esto se consigue disminuyendo el espesor de la fase estacionaria y reduciendo el diámetro de la columna, de tal forma que las moléculas puedan difundirse rápidamente de la fase líquida a la fase estacionaria que recubre la pared. La difusión de los líquidos es 100 veces más lenta que la de los gases; por lo que en cromatografía líquida no es factible utilizar columnas tabulares abiertas, debido a que el diámetro de la línea por donde atraviesa el líquido es demasiado grande para que una molécula de soluto pase a través de ella en poco tiempo. La cromatografía de líquidos se hace en columnas empaquetadas (Harris 1999).

Las primeras columnas cromatográficas para líquidos eran tubos de vidrio con diámetros de 10 a 50 mm y longitudes de 50 a 500 cm de partículas sólidas para la fase estacionaria. Para asegurar velocidades razonables de flujo el tamaño de la partícula del sólido se mantenía superior de 150 a 250 μm , las velocidades de flujo eran en el mejor de los casos de unos decimos de ml por minuto. Se intentaron adaptar procedimientos con aplicación de vacío o de

presión; sin embargo no fueron efectivos por que los incrementos en la velocidad de flujo se acompañaran en el aumento en las alturas de platos a si como en el decremento de la eficiencia de la columna, a finales de los años sesenta se desarrollo la tecnología para la producción y la utilización de empaques con diámetros tan pequeños del orden de 5 a 10 μm (Skoog, 2000).

Se requiere de bombas de presión de varios centenares de atmósferas para poder conseguir velocidades de flujo razonables con empaques en el intervalo de 10 a 3 μm de tamaño de partícula, los cuales son comunes en la cromatografía moderna (Skoog, 2000).

En esta aplicación se utilizan resinas de intercambio iónico para las separaciones analíticas, estos materiales también son útiles en fases estacionarias en la cromatografía líquida en donde se han utilizado para separar especies cargadas. En la mayoría de los casos se utilizan mediciones de la conductividad para la detección de los eluyentes. Existen dos tipos de cromatografía iónica de uso común:

- 1) basadas en supresores
- 2) columna sencilla

Los supresores son utilizados para evitar que la conductividad del electrolito que se eluye interfiera con la medición de la conductividad de los analitos (Skoog, 2000).

II.3.1 Detección de conductividad

Como un método universal para determinar los componentes iónicos, las medidas de conductividad (conductimetría) ocupa la posición central en la cromatografía. La conductimetría es definida como la habilidad de las soluciones electrolíticas para transportar corriente en un campo eléctrico por migración de iones. La relación entre el voltaje aplicado U aplicado y la corriente I esta dada por la Ley de Ohm.

$$R = \frac{U}{I} \qquad \text{Ec. 1}$$

Donde: U = voltaje [V]

I = corriente [A]

El recíproco de la resistencia ohmica R es la conductancia G el cual tiene unidades de Siemens:

$$G = \frac{1}{R} \quad \text{Ec. 2}$$

La conductancia de una solución electrolítica depende de la superficie A del electrodo y la distancia l del íter electrodo. La medida usual en conductimetría es la conductividad κ .

$$\kappa = G \times K_c \quad [S \text{ cm}^{-1}] \quad \text{Ec. 3}$$

$$K_c = \frac{l}{A} \quad [cm] \quad \text{Ec. 4}$$

El cociente l/A es conocido como constante de celda K_c , esta puede no ser calculada directamente, pero es determinada con las soluciones de calibración. La dependencia de la conductividad eléctrica κ en el tipo y concentración de los componentes del disolvente pueden ser descritos como:

$$\kappa = \frac{\wedge xc(eq)}{1000} \quad \text{Ec. 5}$$

Donde:

\wedge = Conductividad equivalente [$S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$]

$c(eq)$ = concentración de la sustancia [$\text{mol}/1000 \text{ cm}^3$]; $c(eq) = c \times z$

c = concentración de la cantidad de sustancia [$\text{mol}/1000 \text{ cm}^3$]

z = Valencia

La conductividad se incrementa con el incremento de la concentración electrolítica. Esta relación lineal se presenta únicamente en soluciones diluidas, sin embargo como la conductividad equivalente \wedge depende de la concentración en concordancia con la ley de Kohlrausch:

$$\kappa = \wedge^\alpha - A\sqrt{c(eq)} \quad \text{Ec. 6}$$

Donde: \wedge^α = conductividad equivalente en una solución diluida indefinidamente.

A = Constante

La conductividad equivalente \wedge_∞ ésta dada por la suma de las actividades iónicas \wedge_∞^+ y \wedge_∞^-

$$\wedge_\infty = \wedge_\infty^+ + \wedge_\infty^- \quad \text{Ec. 7}$$

Las conductividades iónicas de los aniones y cationes se encuentran usualmente entre 35 y 80 S cm² mol⁻¹, la única excepción se encuentra en H⁺ y OH⁻ los cuales tienen muy alta movilidad del orden de 350 y 198 S cm² mol⁻¹, respectivamente. Con la ayuda de las conductividades iónicas de la Tabla 3, la conductividad de una solución pura para una dilución acuosa puede ser calculada con gran exactitud.

Además de las especies iónicas y las concentraciones iónicas, la temperatura y la polaridad del solvente también influyen en la conductividad eléctrica. La dependencia de la temperatura es del orden del 2-10 % °C.

Tabla 2. Conductividades iónicas equivalentes para una dilución infinita en solución acuosa a 25 °C (Schafer et al., 2003).

Aniones	Λ_{∞} [Scm ² mol ⁻¹]	Cationes	Λ_{∞} [Scm ² mol ⁻¹]
OH ⁻	198	H ⁺	350
F ⁻	54	Li ⁺	39
Cl ⁻	76	Na ⁺	50
Br ⁻	78	K ⁺	74
I ⁻	77	NH ₄ ⁺	73
NO ₂ ⁻	72	½Mg ²⁺	53
NO ₃ ⁻	71	½Ca ²⁺	60
HCO ₃ ⁻	45	½Sr ²⁺	59
½CO ₃ ²⁻	72	½Ba ²⁺	64
H ₂ PO ₄ ⁻	33	½Zn ²⁺	53
½HPO ₄ ²⁻	57	½Hg ²⁺	53
1/3PO ₄ ³⁻	69	½Cu ²⁺	55
½SO ₄ ²⁻	80	½Pb ²⁺	71
SCN ⁻	66	½Co ²⁺	53
ACETATO	41	1/3Fe ³⁺	70
SALICILICATO	30	N(Et) ₄ ⁺	33

II.3.2 Cromatografía iónica directa

En la cromatografía de iones sin supresión química (Cromatografía de ion directa), las demandas más altas se realizan en el detector de conductividad, de aquí que la conductividad de fondo pueda ser compensada relativamente en comparación con la medida de la señal. La principal importancia de supresión electrónica es la constancia de los valores de fondo. De aquí que la conductividad mencionada es alta, que depende fuertemente de la temperatura, una temperatura constante del eluyente en la conductividad de la celda es de ≤ 0.01 °C.

La sensibilidad de las medidas de conductividad dependen de la diferencia entre las conductividades iónicas equivalentes de una muestra de un ion (a) y el ion eluente (e)

$$\Delta k \propto c(eq) \times (\lambda_a - \lambda_e) \quad \text{Ec. 8}$$

$$\lambda_a > \lambda_e \text{ pico positivo}$$

$$\lambda_a = \lambda_e \text{ sin pico}$$

$$\lambda_a < \lambda_e \text{ pico negativo}$$

En determinaciones en aniones de sales de ácido ftálico, o ácido salicílico, así como ácido benzoico, son usualmente empleados para obtener bajas conductividades iónicas equivalentes. Si un anion con alta conductividad iónica equivalente, aparece en la celda del detector la conductividad se incrementa y se obtiene un pico positivo. Por otro lado se obtiene un pico negativo cuando la conductividad equivalente de una muestra de un ion es más baja que la del ion eluente.

Un ejemplo de esto es el fosfato, por ejemplo en 2 mmoles/L de ácido ftálico pH= 5.0 esta presente como $H_2PO_4^-$. De aquí que $\lambda_{\infty}^- (H_2PO_4^-) = 33$ es más bajo que λ_{∞}^- (ftalato) = 38, un pico negativo intenso es obtenido bajo estas condiciones (Medidas correctivas: alto pH, de aquí que $\lambda_{\infty}^- (H_2PO_4^-) = 57$). La sensibilidad de Δk para aniones es en general de 0.1-0.5 $\mu S/cm$. por 1 mg/L (=1 ppm).

Con cationes alcalinos y tierras alcalinas, la cromatografía se realiza con ácidos diluidos tales como 2 mmol/L HNO_3 como eluente. De aquí que el protón tenga alta conductividad iónica equivalente como el resultado de un mecanismo especial de migración, la conductividad baja drásticamente tan pronto como otro catión remplace a los iones H^+ . Generalmente los picos negativos se obtienen con altos valores de $\Delta \lambda$ (en general 1 - 10 $\mu S/cm$. por 1 mg/L).

El límite bajo de sensibilidad depende del ruido del detector, el cual cae entre 1-10 nS/cm. Este ruido es determinado esencialmente por la calidad de la alta presión de la bomba y la conductividad de fondo. Si el límite de detección es definido como una señal alta para la relación señal/ruido S/N = 3, este tendrá un valor de 2-50 $\mu g/L$ para aniones y de 1-10 $\mu g/L$ para cationes. (Schafer et al., 2003).

II.3.3 Sistemas de tratamiento de reservorios de fase móvil y disolventes.

Un aparato moderno de HPLC esta equipado con uno o más reservorios de vidrio o de acero inoxidable con volumen variable para contener más de 1000 ml de un disolvente. Con frecuencia se incluyen medidas para eliminar los gases disueltos y el polvo de los líquidos. Los gases producen burbujas en la columna causando una extensión del cromatograma, tanto las burbujas como el polvo interfieren con el comportamiento de los detectores. Los desgasificadores pueden consistir en sistemas de bombas de vacío, en sistemas de filtrado y dispositivos que sirven como trampas de humedad.

Una elución con un solo disolvente de composición constante se le denomina isocrática. En la elución con gradientes se emplean dos o más sistemas de disolventes que difieren significativamente en su polaridad. La proporción de los dos disolventes varia en una forma programada, algunas veces continuamente y otras en una serie de pasos. Con frecuencia la elución con gradiente mejora la eficiencia de la separación de la misma manera como la programación de la temperatura ayuda en la cromatografía gaseosa. Los modernos instrumentos cromatográficos de HPLC están equipados con válvulas que suministran líquidos de dos o más reservorios con velocidades que pueden ser variadas según los requerimientos de las columnas (Skoog, 2000).

II. 3.4 Sistemas de Bombeo

Los requerimientos para las bombas empleadas en la cromatografía líquida deben contar con las siguientes características:

- 1) La generación de presiones de mas de 421.8 kg/cm^2 (6000 lb/inch^2)
- 2) Salida libre de pulsos
- 3) Velocidades de flujo que estén entre 0.1 a 10 ml/min
- 4) reproducibilidades de flujo de 0.5%
- 5) Resistencia a la corrosión para una variedad de disolventes.

Se debe hacer notar que las elevadas presiones que generan las bombas para la HPLC no constituyen un peligro de explosión debido a la incompresibilidad de los líquidos. La ruptura de un componente produce solo escurrimiento de disolvente. Por seguridad debe evitarse el escurrimiento debido a que existe peligro de incendio (Skoog , 2000)

Un caudal fluctuante en HPLC da origen a ruido en el detector, lo que puede causar que no registre debidamente las señales débiles. Generalmente las bombas tienen pistones de zafiro que producen caudales programables y constantes de 10 ml/min, a presiones de 400 Mpa.

II. 3.5 Sistemas de inyección de muestra

El método que más se emplea en la introducción de la muestra en la cromatografía líquida se basa en el loop o lazo de muestreo. Estos dispositivos son una parte integral del equipo moderno para cromatografía líquida y tienen loops o lazos intercambiables que proporcionan una selección del tamaño de la muestra que van desde 5 a 500 μ l. La reproducibilidad de las inyecciones con un loop sencillo de muestreo es de unos pocos décimos de un porcentaje relativo (Skoog, 2000).

Se utiliza una jeringa, en la posición de "carga" para lavar y llenar el lazo o loop con una nueva muestra a la presión atmosférica. El líquido que procede de la bomba a alta presión pasa por una válvula giratoria la cual arrastra la muestra a alta presión, e introducen a la columna de separación.

II. 3.6 Columnas cromatográficas líquidas

Las columnas para cromatografía líquida están construidas a partir de tubería de acero inoxidable o de plástico de calibre uniforme. La mayoría de las columnas para cromatografía líquida varían en longitud a partir de 10 a 30 cm. normalmente, las columnas son rectas, y su longitud se aumenta, cuando es necesario, acoplando dos o más columnas. El diámetro interno de las columnas líquidas es de 4 a 10 mm; los tamaños comunes de partículas de empaque son 3,5 y 10 μ m (Skoog, 2000).

Las columnas cromatográficas son caras y se degradan con facilidad por el polvo o las partículas de las muestras o del disolvente. Por esto se protege la entrada de la columna con otra más corta denominada precolumna, que contiene la misma fase estacionaria que la columna analítica. Las partículas finas y solutos que se absorben quedan retenidos en las precolumnas que hay que reemplazar periódicamente (Harris 1999).

Calentando una columna cromatográfica, se disminuye la viscosidad del disolvente, reduciéndose así, la presión requerida o bien permitiendo mayor caudal. Al aumentar la temperatura se acortan los tiempos de retención y mejora la resolución, ya que se aumenta la velocidad de difusión de los solutos; sin embargo, con este aumento de temperatura se puede degradar la fase estacionaria y reducir la vida de una columna. Es posible utilizar un horno a una temperatura solo por encima de la temperatura ambiente, se mejora la reproducibilidad de los tiempos de retención y la precisión del análisis cuantitativo (Harris 1999).

II. 3.7 Precolumnas

Es común que se introduzca un pequeño guarda columnas antes de la columna analítica para incrementar la vida de la columna analítica eliminando cualquier material contaminante de los disolventes. En la cromatografía líquido-líquido, el guarda columna o precolumna sirve para saturar la fase móvil con la fase estacionaria de modo que se minimizan las pérdidas de este disolvente de la columna analítica. La composición del empaque debe ser similar al de la columna analítica; el tamaño de partícula es mayor para minimizar la caída de presión (Skoog, 2000)

II. 3.8 Fase Estacionaria

El soporte más común en HPLC son partículas micro porosas esféricas de sílice pura, que son permeables al disolvente, las cuales tienen una área superficial de 150-70 m²/g, debido a su estructura semejante a la de una esponja su porosidad es del 50-70 %. La sílice se disuelve en agua a pH superior a 8, sin embargo algunas calidades de sílice son estables hasta pH 9 o

10. Para cromatografía de compuestos básicos a pH entre 8 y 12, se puede usar soportes poliméricos, como el poliestireno (Harris 1999).

La superficie de la sílice tiene hasta 8 μmoles de grupos sianol (Si-OH) por metro cuadrado. Todos los grupos sianol están prácticamente protonados si el pH es $\sim 2-3$. Si se disocian formando Si-O^- en un intervalo por encima de pH 3. Los grupos Si-O^- superficiales retienen con fuerza las bases protonadas (p. ej. RNH_3^+) y originan deformaciones en los cromatogramas (Harris 1999).

II. 3.9 Termostatos de columna

En muchas aplicaciones no es necesario el control estricto de la temperatura de la columna y las columnas pueden manejarse a temperatura ambiente, sin embargo se obtienen mejores cromatogramas manteniendo constante la temperatura. La mayor parte de los instrumentos comerciales están equipados con calentadores de columna que controlan la temperatura en unas décimas de grado hasta 150 °C. También se pueden adaptar columnas con chaquetas de agua alimentadas con un baño a temperatura constante para dar un control preciso de la temperatura (Skoog, 2000).

II. 3.10 Cromatografía iónica basada en supresores

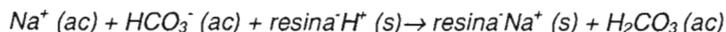
Los detectores de conductividad tienen muchas de las propiedades de un detector ideal, son muy sensibles, universales y como regla general responden en forma predecible a los cambios de la concentración. Además estos detectores son fáciles de manejar económicos en su mantenimiento, fáciles de miniaturizar y en general dan un servicio prolongado libre de problemas, las limitaciones de estos detectores las cuales retardan su empleo en la cromatografía de iones, se debe a que se necesitan elevadas concentraciones de electrolitos, para eluir la mayor parte de los iones de los analitos en un tiempo razonable. En consecuencia la conductividad de los componentes de la fase móvil tiende a enmascarar la conductividad que proviene de los iones del analito reduciendo la sensibilidad del detector. El problema de la elevada conductancia de los eluyentes se resolvió mediante la introducción de una columna supresora de eluyente colocada después de la

columna de intercambio iónico. La columna supresora es empacada con una resina intercambiadora de iones que convierte los iones del disolvente-eluyente a especies moleculares de ionización limitada sin afectar la conductividad debida a los iones del analito. Por ejemplo, en el momento de separar y determinar los cationes se escoge el ácido clorhídrico como el reactivo de elución, y la columna supresora es una resina intercambiadora de iones en la forma hidróxido.



Los cationes del analito no son retenidos por esta segunda columna.

Para separaciones de aniones, el empaque del supresor es la forma ácida de una resina intercambiadora de iones, y el agente de elución es bicarbonato o carbonato de sodio. La reacción en el supresor es



Como el ácido carbónico, muy poco disociado, no contribuye significativamente a la conductividad (Skoog, 2000).

II.4 Cromatogramas

Los solutos fluidos en una columna cromatografica que se obtienen por medio de alguno de los distintos detectores son llamado cromatograma, que es una gráfica que representa la respuesta del detector en función del tiempo de elución. Si un detector que responda a la concentración de soluto se coloca en el extremo de la columna y su señal se lleva a una gráfica como una función del tiempo (o del volumen de fase móvil adicionada) se obtiene una serie de picos simétricos, las posiciones de los picos sobre el eje del tiempo se emplean para identificar las componentes de la muestra; las áreas bajo los picos proporcionan una medida cuantitativa de la cantidad de cada especie.

Los efectos de las velocidades relativas de emigración y el ensanchamiento de la banda en la resolución en la Figura 2a se muestran los perfiles de concentración para las bandas que contienen solutos A B en la Figura 2b de la columna en el tiempo t_1 y en un tiempo posterior t_3 . Debido a que B es retenido con más fuerza por la fase estacionaria que A, B, se retrasa durante la migración. Se ve claramente que la distancia entre las dos se

incrementa a medida que se mueven hacia abajo en la columna. Sin embargo al mismo tiempo tiene lugar el ensanchamiento de ambas bandas lo cual disminuye la eficiencia de la columna como un dispositivo de separación. Mientras el ensanchamiento de bandas es inevitable, se pueden encontrar condiciones donde esto ocurra más lentamente que la separación de las bandas. Así como se muestra en la Figura 2b es posible una separación limpia de las especies considerando que la columna sea lo suficientemente larga.

Diversas variables químicas y físicas influyen en las velocidades de separación de las bandas en su ensanchamiento. Como consecuencia, se pueden obtener con mayor facilidad separaciones mejoradas mediante el control de las variables que 1) aumenten la separación de las bandas, o 2) disminuyan la velocidad de ensanchamiento de bandas.

II.4.1 Características cromatográficas

La curva de señal de elución vs. tiempo de una separación cromatográfica es llamado cromatograma y en general tiene las siguientes características (Figura 3).

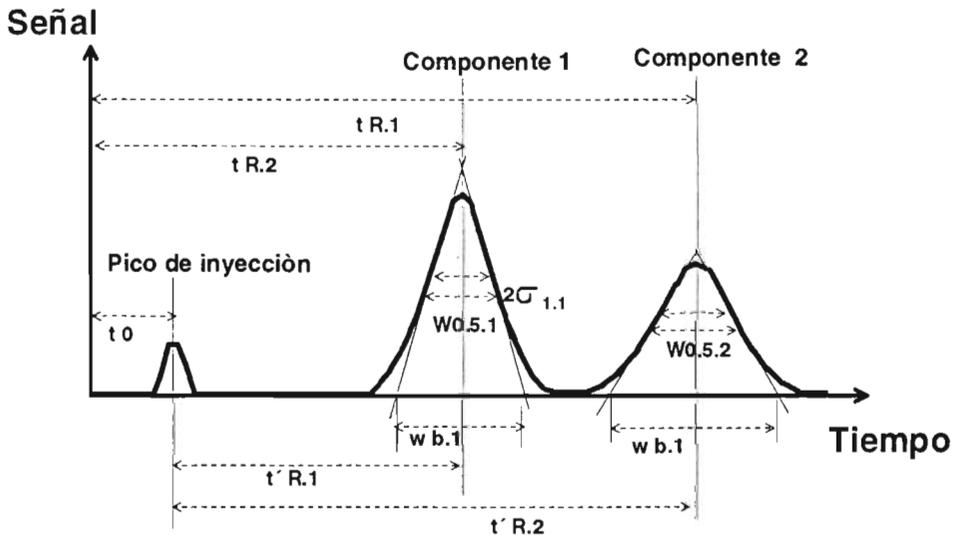


Figura 3. Características de la separación cromatográfica

El parámetro de tiempo es resultado de las bandas (picos) caracterizado por el cromatógrafo ilustrado en la Figura 3.

t_0 tiempo muerto, es el tiempo necesario para que la fase móvil fluya a través del sistema de separación

t_R tiempo de retención, es el tiempo necesario para que una sustancia inyectada aparezca como concentración máxima y del fin del sistema de separación.

t'_R Red de tiempo de repetición, tiempo de retención t_R -Tiempo muerto t_0 .

σ Desviación estándar, la media del ancho del pico en los puntos de inflexión.

$W_{0.5}$ Ancho del pico a la altura media = 2.354σ

W_b Ancho de la base del pico = 4σ

Los parámetros de tiempo t_0 , t_R , y t'_R pueden ser convertidos dentro de volumen recto V_0 a volumen de retención V_R y al volumen de red de retención V'_R usando la relación de flujo constante. Si los perfiles de elución son simétricos, la forma de los picos cromatográficos pueden ser descritos con suficiente exactitud por una curva gaussiana. El ancho de la curva de un pico de curva gaussiana es determinada del cromatograma como la desviación estándar σ , el ancho de la mitad del alto $W_{0.5}$ o de la base W_b . (Schafer et al., 2003).

II.4.2 Factor de asimetría T

La elución de las señales cromatográficas como picos gaussianos no son logrados en la práctica. Una forma de pico asimétrico, conocido como tailing (retroceso) es a menudo encontrado.

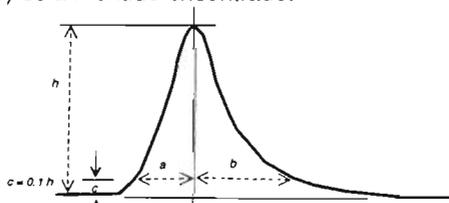


Figura 4. Factor de asimetría

La asimetría del pico es cuantificada por el factor de asimetría (Factor tailing) T con a y b han sido determinado como el 10 % del alto del pico

$$T = \frac{b}{a} \quad \text{Ec. 9}$$

Para un problema de evaluación libre o del área del pico, T deberá ser < 2.5 , por encima de esta, y al final del pico puede ser reconocido con dificultad. La asimetría puede tener muchas causas.

Volumen Muerto

El volumen muerto entre el inyector y el detector permiten que el pico sea ensanchado y que se efectúe asimetría. La asimetría es más pronunciada con picos elucidados tempranamente que aquellos tardíos, y se incrementa con el flujo.

Sobrecarga de la columna

Si demasiada sustancia ha sido inyectada, o bien cuando la carga de la columna ha sido excedida, los picos han sido ensanchados. La sobrecarga es reconocida por el bajo factor de capacidad por más del 10 %.

Efectos químicos

El mecanismo de separación dominante es influenciado adversamente por otro mecanismo, por ejemplo por el fenómeno de adsorción en el intercambio iónico cromatográfico; el flujo bajo es el retroceso más evidente (Schafer et al., 2003).

II.4.3 Separación cromatográfica iónica

El tiempo de retención de los parámetros cromatográficos forma de pico, tiempo muerto y selectividad son el resultado del sistema completo cromatográfico. Por ejemplo la alteración de la columna eluyente o la relación del flujo permiten la alteración inevitable de los parámetros cromatográficos. Este es él por que de las pruebas de cromatogramas no son incluidas con las columnas de separación, para demostrar que el comportamiento de la separación alcanza las condiciones definidas (Schafer et al., 2003).

II.4.3.1 Dependencia de la separación con respecto al material de la columna

El comportamiento de separación de un intercambio iónico es básicamente determinado por grupos de intercambio iónico de enlace que soporta el material. Sin embargo la interacción del analito con el material de soporte también ocurre. Estos son considerablemente más fuertes para los iones orgánicos, más que para los iones inorgánicos. Por esta razón es una buena idea usar columnas con materiales de diferente soporte para resolver un problema analítico. Los materiales de soporte usados para la separación de la columna son

Copolimeros de poliestireno /divenilbenzeno

Polimetacrilatos, polidroxilos alcalimetacrilatos

Silicagel

La combinación de estos materiales y los grupos de intercambiadores iónicos permiten las condiciones óptimas para la separación especial de problemas. Aún cuando las interferencias sean causadas por el eluente o por ejemplo por el contenido de carbonatos en las muestras de agua, dichos carbonatos pueden ser evitados por la selección de una columna adecuada (Figura 5).

Mientras que con el material de la primera columna de la Figura 5, el pico del carbonato se traslapa con el pico de cloruro; en la columna dos la separación del carbonato y del cloruro es obtenida claramente. Esta diferencia del comportamiento puede ser trazada por el material de soporte de la columna

Columna 1

Columna 2

Copolimeros poliestireno /divenilbenzeno

hidroxietilmetacrilato

Figura 5. Diferencia de comportamiento con diferentes intercambiadores iónicos.

Estos efectos son más fuertes en la separación de aniones orgánicos. En tales casos es una buena idea hacer pruebas con diferentes combinaciones de materiales de soporte y con diferentes grupos de intercambiadores iónicos (Schafer et al., 2003).

11.4.3.2 Influencia de la composición del eluyente en la separación

Durante la separación de los iones por medio de las columnas intercambiadoras, pequeños iones son eluidos después de los grandes iones y los iones monovalentes después de los iones di y trivalentes, por ejemplo para aniones de las siguientes secuencia es obtenido fluoruro, cloruro, nitrato, bromuro, nitrito, fosfato, sulfato, arseniato, seleniato.

Cuando eluentes carbonatados son usados y presentan un pH entre 9 y 10 debidos a la mezcla de Na_2CO_3 y $NaHCO_3$ los iones son eluidos en esa misma secuencia. Si el pH cambia hacia valores más altos entonces la disociación del fosfato y del arseniato ocurren: HPO_4^{2-} a PO_4^{3-} y $HAsO_4^{2-}$ a AsO_4^{3-} . Hay así un incremento en el tiempo de retención lo cual significa el incremento en la porción Na_2CO_3 del eluyente en ambos, fosfato y arseniato los cuales pueden ser cambiados en los cromatogramas, por ejemplo, el fosfato únicamente es eluido cuando los sulfatos han sido eluidos correctamente.

En principio los tiempos de retención pueden ser cambiados por la adición de polaridad del eluyente en la determinación de los iones. Los más selectivos de los ligandos, y los menores tiempos de retención de otros cationes son influenciados. Este efecto es usado en particular para la separación de la formación compleja de los metales, y los metales de transición.

III VALIDACIÓN

El objetivo de la validación es probar el método analítico utilizado, con la finalidad de generar datos creíbles y exactos. Los datos son generados para la comprobación cualitativa, así como en el desarrollo y la aprobación del método.

La validación es el proceso por el cual un método es probado y desarrollado para ser usado confiablemente, la exactitud y la precisión están incluidas en la validación. En la validación se considera que el método debe ser reproducible cuando sea usado por otro analista, en otro equipo equivalente, en otro día, en otra localidad, así como a través de la vida útil del mismo equipo.

Los procesos de validación consisten en cuatro pasos

- 1) La validación del software
- 2) Validación del hardware (instrumentación),
- 3) Validación del método
- 4) Conveniencia del sistema.

Los conceptos de la validación se basaron en las consideraciones hechas por Swars y Krull, (1997).

Antes de emprender la tarea de la validación de un método es necesario invertir tiempo y energía para asegurarse que el propio sistema analítico es validado o certificado. La cuantificación es un subconjunto de procesos de validación que verifica el funcionamiento del módulo y del sistema antes de que el instrumento se ponga en línea según la norma (ISO 9001). Si un instrumento no es calificado antes de ser usado y surge un problema, la fuente del problema puede que sea difícil de identificar.

El desarrollo del método usualmente requiere seleccionar los requerimientos del método y decidir que tipo de instrumentación se utilizará y por que. En la etapa de desarrollo las decisiones con respecto a la columna, la fase móvil, los detectores, y el método de cuantificación debe dirigirse a la optimización del equipo; de esta manera, el desarrollo considera todos los parámetros que pertenecen al método. Existen diversas razones para desarrollar un nuevo método de análisis:

- No puede haber un método conveniente para un analito particular en la matriz de la muestra específica.
- Los métodos existentes también pueden tener errores, por el aparato y/o contaminación, o ellos pueden ser no creíbles.
- Los métodos existentes pueden ser demasiado caros, con altos tiempos de consumo, energía intensiva, o no pueden ser fácilmente automatizados.
- Los métodos existentes pueden no aportar sensibilidad adecuada o selectividad analítica en muestras de interés.
- Nuevas instrumentaciones y técnicas ofrecen la oportunidad de mejorar los métodos, así como la identificación del analito, los límites de detección, la exactitud o precisión o una mejor corrida.
- Puede haber una necesidad por un método alternativo, por las razones legales o científicas.

Las metas de un nuevo método analítico pueden incluir lo siguiente.

- La identificación cuantitativa de un analito (s) específico (s) de interés, proporcionando información estructural para confirmar el comportamiento general (Tiempo de retención, cambio de color, pH).
- Determinación cuantitativa para niveles traza, esto es exacto, preciso, y reproducible en cualquier laboratorio según los procedimientos establecidos.
- La facilidad de uso, la habilidad de ser automatizado
- El decremento de los costos por análisis del uso de calidad simple y procedimientos de alta calidad.
- La preparación de muestra que minimice el tiempo, los materiales y el volumen de muestra utilizada.
- Salida directa de datos cualitativos o cuantitativos a las computadoras del laboratorio en un formato utilizable para la evaluación, interpretación, impresión y transmisión a redes locales.

La colaboración inter laboratorio es tal vez el procedimiento más ampliamente aceptado para validar un nuevo método analítico, pero tiene desventajas. El acercamiento de colaboración es costoso y consume mucho tiempo, y puede tomar años del comienzo al final. Se pueden gastar esfuerzos considerables coordinando los procesos, enviando muestras y recibiendo resultados analizando estadísticamente e interpretando resultados y finalmente interpretando y verificando datos. El método es generalmente aceptado como una validación completa.

III.1 Terminología y definiciones

Validación del método, de acuerdo a la United States Pharmacopeia (USP), el funcionamiento para asegurar la metodología es exacta, específica reproducible, sobre un rango específico en el cual un analito puede ser analizado.

III.1.1 Referencias y estándares

Un estándar de referencia es un compuesto altamente purificado el cual esta debidamente caracterizado (certificado).

Los métodos cromatográficos deben estar basados en un estándar de referencia altamente confiable para producir datos exactos. Por lo tanto la calidad y pureza de los estándares de referencia son muy importantes. Hay dos tipos de estándares de referencia, los químicos y los nucleídicos, este último implica que el nivel de pureza es en el ámbito de radio.

III.1.2 Exactitud

La exactitud es la medida de como los valores experimentales se acercan a un valor verdadero, o la cercanía entre los valores medidos y el valor aceptado como convencional o de referencia. La exactitud es medida del porcentaje del analito recuperado por ensayo o muestras de un estudio. En el estudio de la exactitud es recomendada una exactitud con niveles de 80, 100 y 120 %

Para cada nivel de estudio, las replicas son evaluadas. El RSD de las replicas pueden proveer el análisis de variación o como el método es preciso. Las medias de las replicas, expresadas como el % del nivel de demanda, indica que tan exacto es el método.

Para documentar la exactitud es recomendable coleccionar datos de un mínimo de nueve determinaciones y un mínimo de tres niveles de concentraciones, cubriendo el rango especificado, reportando el porcentaje recuperado y la cantidad analizada, así como la diferencia entre la media y los valores verdaderos con los intervalos de confianza.

Usando el valor aceptado del estándar de referencia (STD_r) dividido entre el analito recuperado en el ensayo (STD_a) multiplicado por 100 y expresado en porcentaje.

$$E = \frac{STD_r}{STD_a} \cdot 100 \quad \text{Ec. 10}$$

El sistema Metrohm presenta una alta exactitud ya que el valor mínimo de recuperación es de 96.8% y el máximo de 103.6%, siendo estos valores aceptados ya que no exceden el 90% de recuperación. Los valores referidos son obtenidos de la tabla 19 y 20.

III.1.3 Precisión

La precisión es una medida del grado de repetitividad de un método analítico bajo operación normal y es expresado como el porcentaje relativo de la desviación estándar de un número significativo de muestras.

De acuerdo a la International Conference of Harmonization (ICH), la precisión se debe al comportamiento de tres niveles: la repetitividad, la precisión intermedia y la reproducibilidad. La repetitividad se refiere a los resultados de un método de operación en un intervalo corto de tiempo, bajo las mismas condiciones (precisión ínter ensayo). Este puede ser determinado por un mínimo de nueve determinaciones cubriendo un rango específico del procedimiento.

La precisión intermedia se refiere a los resultados de las variaciones dentro del laboratorio debido a los eventos aleatorios, tales como diferencias y

periodos experimentales, analistas, equipo entre otros. En la determinación de la precisión intermedia, el plan experimental debe ser analizado sobre los efectos de las variables individuales que pueden ser monitoreadas. La reproducibilidad se refiere a los resultados de estudios ínter colaboración de laboratorios. Documentos de soporte de estudios de precisión deben incluir la desviación estándar, y el intervalo de confianza.

La precisión que presenta el sistema Metrohm es buena si tomamos en cuenta que la desviación estándar tiene un rango de 0.12- 0.43 y que el coeficiente de variación es de 0.01, estos valores muestran que los datos utilizados para obtener la precisión son representativos del sistema.

III.1.4 Especificidad

Especificidad es la habilidad para medir exactamente y específicamente un analito de interés en presencia de otros componentes en la misma matriz. Esta es una medida del grado de interferencia, de impurezas o degradación de productos, asegurando un pico de respuesta debido a un componente único, que no existe en co-elusión. La especificidad es una medida documentada por separado de la resolución, la eficiencia. La ICH divide el término especificidad en dos categorías: identificación y ensayo-pruebas de impurezas. Para propósitos de identificación, la especificidad es demostrada por la habilidad de discriminar entre compuestos de estructuras cercanas relacionadas, o por comparación de materiales de referencia conocidos. Para ensayos y pruebas de impurezas la especificidad es demostrada por la resolución de dos compuestos eluidos cercanos. Estos compuestos son usualmente componentes mayores o ingredientes activos y una impureza. Si las impurezas están disponibles, se deberá mostrar que el ensayo no fue afectado por la presencia de un material ya sea una impureza o un excipiente. Si las impurezas no están disponibles, el resultado de la prueba es comparado con un segundo procedimiento bien caracterizado.

III.1.5 Límites de detección y cuantificación

El límite de detección es la concentración más baja del analito que puede ser detectada, sin necesariamente ser cuantificada (Que va a depender de la calibración realizada), bajo condiciones experimentales declaradas.

Este es un límite de prueba que especifica sí o no un analito esta por encima o por debajo de cierto valor. Es expresado como una concentración para una señal específica de relación señal-ruido, una relación de 2 a 3. La ICH ha reconocido por convención la relación señal-ruido, pero también, tiene otras opciones para determinar el LDD: Los métodos visuales no instrumentales y las medias de los cálculos. Los primeros pueden incluir técnicas tales como cromatografía de capa fina o titulaciones.

Los límites de detección pueden ser calculados con base en la desviación estándar (SD) de la respuesta y de la pendiente (S) de la curva de calibración de niveles de aproximación de acuerdo a la ecuación 11.

$$\text{LDD} = y_B + 3 \times s_B \quad \text{Ec. 11}$$

$y_B = a$ =ordenada al origen

$s_B = s$

A continuación se da un ejemplo, con el fin de entender los pasos a seguir a partir de datos experimentales, en este ejemplo se utilizan datos de otro experimento Tabla 3. (J.C.Miller, 1993).

Tabla 3. Valores utilizados para ejemplificar la obtención del límite de detección.

x_i (pg/ml)	X_i^2	y_i (fluorescencia)	\bar{Y}_i	$ y_i - \bar{y}_i $	$(y_i - \bar{y}_i)^2$
0	0	2.1	1.52	0.58	0.3364
2	4	5	5.38	0.38	0.1444
4	16	9	9.24	0.24	0.0576
6	36	12.6	13.1	0.50	0.2500
8	64	17.3	16.96	0.34	0.1156
10	100	21	20.82	0.18	0.0324
12	144	24.7	24.68	0.02	0.0004

Cálculo de s_B que está dado por la ec.12.

$$s_B = \left\{ \frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad \text{Ec. 12}$$

En donde el denominador se obtiene de (n-2), ya que en un cálculo de regresión lineal el número de grados de libertad es (n-2).

$$s_B = \sqrt{\frac{0.9368}{5}} = 0.4329$$

Teniendo los valores de ordenada al origen y pendiente obtenidos de la regresión lineal de los datos presentados en la tabla 3 se obtiene el límite de detección. $a = 1.5178$, $b = 1.93$, $r = 0.9988$, se sustituye en la Ec.12 dando como resultado.

$LDD = 1.52 + 3(0.4329) = 2.82$, siendo este valor un valor localizado en el eje y , por lo que se tendrá que evaluar este valor con la ecuación de regresión lineal dando como resultado el valor de límite de detección, que es 0.6745 $\mu\text{g/ml}$.

La desviación estándar de la respuesta puede ser determinada basándose en la desviación estándar del blanco o bien de residuales de la desviación estándar de la regresión lineal.

El límite de cuantificación es la concentración más baja del analito en una muestra que puede ser determinada con precisión y exactitud aceptable bajo condiciones de experimentación siendo la fórmula 13 la que describe este límite.

$$LDC = y_B + 10s_B \quad \text{Ec.13}$$

La desviación estándar de la respuesta puede ser determinada basándose en la desviación estándar del blanco o bien de residuales de la desviación estándar de la regresión lineal. El método usado para determinar el límite de detección debe ser documentado y soportado, con un número

apropiado de muestras que deberán ser analizadas para un límite de nivel validado.

El límite de cuantificación es la concentración más baja del analito en una muestra que puede ser determinada con precisión y exactitud aceptable bajo condiciones de experimentación. Este límite deberá ser sustentado con un número representativo de datos.

Para bajos niveles de concentración se necesita el aseguramiento de los límites de detección y cuantificación que son alcanzados con el método de prueba. Esto ocurre utilizando un estándar de referencia, así mismo el estándar servirá para detectar impurezas o la detección de picos extraños que pueden aparecer o desaparecer. Un método crudo para evaluar la credibilidad de un pico extraño es usar el porcentaje exigido por el límite de detección de las áreas tomadas en cuenta del analito. Por ejemplo, el límite de detección exigido de 0.01% para un área del analito integrado considerada de 50, 000 puede dar una cuenta de área de 5 el cual no es detectable

Los límites de detección y de cuantificación en términos de 2 o 3 y 10 veces el ruido del nivel respectivo, este concepto no es muy práctico. El nivel del ruido en un detector durante un método en la fase del desarrollo puede ser diferente cuando las muestras son ensayadas con detectores diferentes. El uso de estándares en la prueba del método para el límite de cuantificación (propuesto por el aplicante) nos asegura que la impureza puede ser cuantificada.

III.1.6 Linealidad e intervalo lineal

La linealidad es la habilidad del método para obtener resultados de pruebas las cuales son directamente proporcionales a la concentración del analito con un intervalo lineal dado. La linealidad generalmente es reportada como la varianza de la pendiente de la regresión lineal. El intervalo lineal es el que se presenta entre los niveles superiores e inferiores del analito que ha sido demostrado para ser determinado con precisión, exactitud y linealidad usando el método. El intervalo lineal es expresado en las mismas unidades del resultado obtenido por el método.

La ICH especifica un mínimo de cinco niveles de concentración. Para pruebas de ensayo el intervalo mínimo específico es de 80- 120% de la concentración designada, para pruebas de impureza el intervalo mínimo es el reportado para cada nivel de impureza al 120% de la especificación para componentes tóxicos o impurezas el intervalo lineal debe ser correspondiente con el nivel controlado.

III.1.7 Robustez

Es la capacidad de un método de permanecer no afectado por variaciones deliberadas en los parámetros del método. La robustez de un método es evaluada por la variación de parámetros tales como el porcentaje del solvente o pH o fuerza iónica o la temperatura y la determinación del efecto en los resultados del método. La robustez debe ser considerada en el desarrollo temprano del método. En suma, si los resultados del método o de otras medidas son susceptibles a variación en los parámetros del método, estos parámetros deben ser adecuadamente controladas y un estado precautorio debe ser incluido en la documentación del método.

IV APLICACIÓN A MONITOREO HIDROQUÍMICO

IV.1 Aguas subterráneas

La exploración y evaluación del agua subterránea de una cuenca determinada, requiere de un conocimiento multidisciplinario e información estadística básica para orientar aspectos fundamentales como la recarga y las fluctuaciones interanuales propias de la zona.

Para cualquier sistema de agua subterránea se deben definir los lineamientos básicos de la geoquímica natural. Durante la reacción roca-agua a lo largo de las líneas de flujo, es adquirida una huella definida de elementos químicos disueltos, la cual también puede corresponderse con cambios en la roca hospedante. Muchos de estos procesos hidrogeoquímicos pueden ser de utilidad para el monitoreo y operan en escalas de tiempo muy cortas o bien geológicas.

Como regla general, los aniones mayores tal como Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , F^- y los cationes Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} proceden de la disolución de las rocas presentes o por las que fluye el agua subterránea (Drever 1982).

La disolución de calizas y dolomitas es una fuente de carbonatos y bicarbonatos. Las evaporitas y rocas de origen marino provén una de las fuentes mas importantes de Cl^- , siendo el agua de lluvia una fuente importante del ion Cl^- , especialmente en zonas cercanas a la costa. La concentración de Cl^- en aguas subterráneas es muy variable desde menos de 10 mg/l a mas de 2000 ó 3000 mg/l.

El ion sulfato procede del lavado del terrenos formados en ambientes marinos, sin embargo la disolución de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y anhidrita (CaSO_4) y otros tipos de sulfatos representan el mayor aporte de este ion. El ion F^- parece estar relacionado con la alteración de rocas plutónicas y raramente sobrepasa los 2 mg/l. El calcio suele ser el catión principal en la mayoría de las aguas naturales debido a su amplia difusión en rocas ígneas, sedimentarias y metamórficas. En rocas sedimentarias aparece como CaCO_3 (calcita), $\text{CaMg}(\text{CO}_3)$ (dolomita). El magnesio proviene de rocas ígneas y rocas sedimentarias (Drever 1982).

El sodio es liberado por la meteorización de silicatos tipo albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) y la disolución de rocas sedimentarias de origen marino y depósitos evaporíticos en que se presenta fundamentalmente como NaCl. El potasio procede de la meteorización de feldespatos y ocasionalmente de la solubilización de depósitos de evaporitas en particular de sales tipo silvina (KCl).

El agua subterránea puede aparecer en la superficie en forma de manantiales, o puede ser extraída mediante pozos.

Los manantiales surgen cuando el nivel de las aguas subterráneas es más alto que el nivel del terreno, efecto que puede ser debido a la existencia de fallas, fisuras, diques, discordancias y capas permeables.

La composición del agua de los manantiales varía según la naturaleza del suelo o la roca de su lecho. El caudal de los manantiales depende de la estación del año y del volumen de las precipitaciones. Los manantiales de filtración se secan a menudo en períodos secos o de escasas precipitaciones; sin embargo, otros tienen un caudal copioso y constante que proporciona un importante suministro de agua local. Algunos manantiales, a menudo explotados en balnearios, tienen un valor medicinal debido a la riqueza en sales minerales disueltas que contienen sus aguas.

IV.2 Relación entre sismicidad e hidrogeoquímica

Hay evidencias en las técnicas usadas por las investigaciones de precursores sísmicos entre estas se encuentra la geoquímica de aguas subterráneas la cual ha proporcionado señales de alta calidad, como resultado del avance tecnológico de los instrumentos de medición. Anomalías geoquímicas han sido vinculadas con la actividad sísmica, que ha permitido evidenciar la relación genética entre el flujo de fluidos y los procesos de fallamiento.

En México ha sido utilizado la técnica de $\text{Rn } 222$ (Segovia et al., 1989) como precursor sísmico para el terremoto ocurrido en 1985, debido a que ningún otro fenómeno se pudo haber encontrado como posible causa para la anomalía de radón registrada a 260 Km. de distancia en una zona geotérmica (Los Azufres)

(Segovia et al, 1989) sugiere que las relaciones tensión-esfuerzo describen el comportamiento de la ruptura, dicho comportamiento es observado en cuerpos elásticos, cuando existe un aumento de energía elástica en el área, los patrones de esfuerzos cambian en escalas cortas de tiempo antes del terremoto. Estos cambios pueden ser notados a distancias de por lo menos el orden de la longitud de la ruptura.

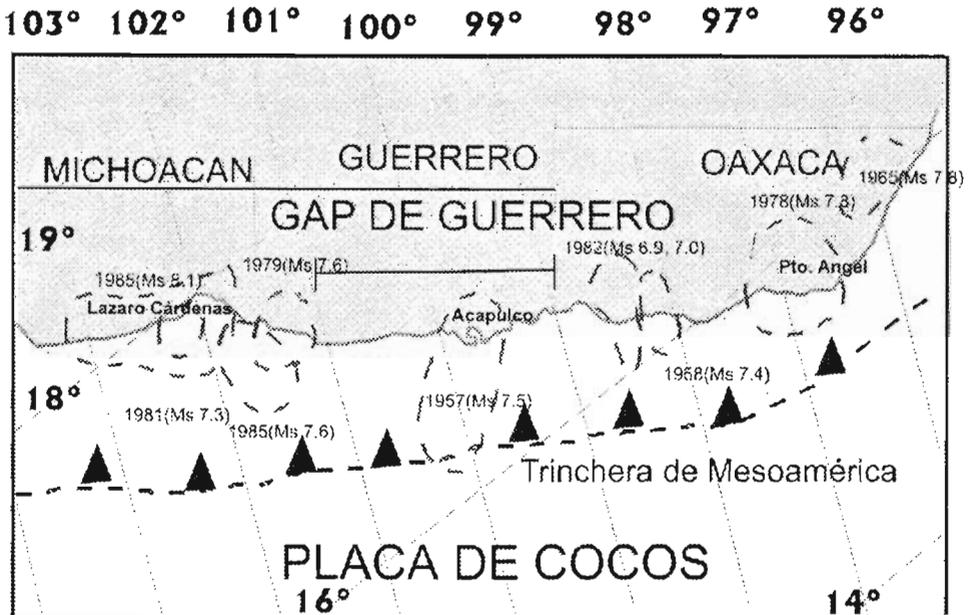


Figura 6. Brecha de Guerrero y áreas de ruptura adyacentes principales. Se muestra la región sur de la Costa del Pacífico de México, la subducción de la Placa de Cocos debajo de la Placa de Norteamérica y las rupturas de los eslabones de la Placa de Cocos, con los años y magnitud de ocurrencia, así como el Gap sísmico de Guerrero (Tomada de Singh y Mortera 1991).

Cambios en los flujos de manantiales han sido observados antes y después de grandes terremotos incluyendo los ocurridos en 1906 de San Francisco (Lawson, 1908). Otros estudios han documentado cambios en la química de manantiales y en pozos, antes y después de eventos sísmicos con magnitud > 4.0 (Tsunogai y Wakita 1995; Sugisaki et al., 1996).

Toutain y Lienard (1997) reportan anomalías de ion cloruro 5 días antes de la ocurrencia de un sismo de $M_L = 5.2$, ocurrido en la parte este de los Pirineos en Francia; esta anomalía se extendió de 10 a 13 días después del sismo. Las anomalías del ión Cl^- se caracterizaron por concentraciones superiores al 36 % con respecto a los valores de fondo registrados en el área. Este precursor químico es atribuido a los cambios de esfuerzo presísmico, el cual indujo la mezcla geoquímica de diferentes acuíferos; este fenómeno es interpretado por Toutain y Liernad (1997) como un precursor inducido por el estado de esfuerzos y confirma a los manantiales como sitio de señales naturales óptimos para estudiar precursores sísmicos.

Por otro lado las concentraciones iones cloruro (Cl^-) y sulfatos (SO_4^{2-}) en el agua subterránea localizados en dos pozos cercanos al epicentro del terremoto de Kobe en Japón (Tsunogai y Wakita 1995), aumentaron 6 meses antes por encima del valor de fondo y la magnitud fue $M_L=7.4$, además se observó relación lineal entre Cl^- y SO_4^{2-} ; en adición se observó un incremento inusual en la descarga dos meses antes del evento principal.

La parte de la costa sureste de Guerrero en el sur de México ha sido identificada como una brecha sísmica (Nishenko y Singh 1987a y 1987b; Sinhg y Mortera 1991). El gap se encuentra delimitado al NW por un evento sísmico de Petatlán ocurrido de Magnitud M_s de 7.9 acontecido el 14 de marzo de 1979 de $M_s = 7.6$ (Figura 6).

En México dentro de la región de la brecha sísmica entre Acapulco y San Marcos existen manantiales termales (Torres et al., 1993. Ramírez et al 2004).

Los terremotos constituyen una fuente de desastres que afectan a la infraestructura civil alrededor del mundo; en la Costa oeste de Guerrero en el sur de México ha sido identificado un gap o brecha sísmica (Nishenko y Singh 1987; Sinhg y Mortera 1991). Dicha brecha sísmica es señalada con alta potencialidad de ruptura (Figura 6); debido a que el tiempo de recurrencia para grandes eventos en este segmento de placa fue rebasado (Nishenko y Singh, 1987), y los momentos sísmicos acumulados evidencian un déficit en la liberación de energía.

En el gap han ocurrido grandes terremotos desde 1899 (Ms 7.9), 1907 (Ms =7.7), 1908 (Ms =7.6; 7.0), 1909 (Ms = 6.9) y 1911 (Ms =7.6). Después de esta actividad han ocurrido cinco sismos de las magnitudes considerables 1957 Ms 7.5; 1962 Ms = 7.2, 6.9; 1989 Ms = 6.9 (Singh et al 1981; Singh et al 1982; Nishenko y Singh 1987 a y 1987 b).

Los estudios de los momentos sísmicos acumulados, evidencian un déficit en la liberación de energía por lo que el eventual rompimiento del gap podría generar un terremoto entre 8.1 y 8.4 (Valdés y Novelo et. al 1997, Singh y Mortera 1991).

IV.3 Localización e hidrología del área de estudio

El área de estudio se encuentra en la región Hidrológica No 20 (Atlas del agua 1976) denominada Costa Chica-Río Verde, forma también parte de la vertiente del Pacífico. Consta de una serie de ríos de mayor longitud que de la región interior. Debido a que el parte aguas que lo separa de la cuenca del Balsas, se interna más en el continente; en las partes altas de la Sierra Madre del Sur, donde se desprenden la mayoría de las corrientes superficiales. Geomorfológicamente, presenta topografía abrupta con sierras escarpadas, las partes más bajas presentan lomeríos, dando origen a pequeños valles intermontanos.

El sistema hidrológico está compuesto principalmente por el Río Papagayo, el cual nace de los arroyos cercanos a la Ciudad de Chilpancingo y drena sus aguas con dirección noroeste-suroeste; a la altura de la población de Tierra Colorada se une con el Río Omitlán, donde cambia su curso con dirección norte-sur para desembocar en el Océano Pacífico. Otro cuerpo de agua importante es la Laguna de Tres Palos, que en general son aguas residuales de la Ciudad de Acapulco, drenadas por medio del Río la Sabana; otros ríos menores son La Estancia, El Cortés y Chacalapa (Figura 7).

Una de las principales características de la Costa Chica es que presenta planicies costeras de reducida extensión, limitada por cuerpos graníticos.

En la región de la Costa Chica se encuentran 5 grupos de manantiales situados al sur de Chilpancingo, en la región socioeconómica de la Costa Chica se encuentran los grupos de manantiales Coacoyul, Dos Arroyos, Agua caliente, Tamarindo y Arroyo Cortes, de los cuales los dos primeros manantiales fueron utilizados para el monitoreo semanal, mientras que para los tres últimos solamente se describe su comportamiento hidrogeoquímico.

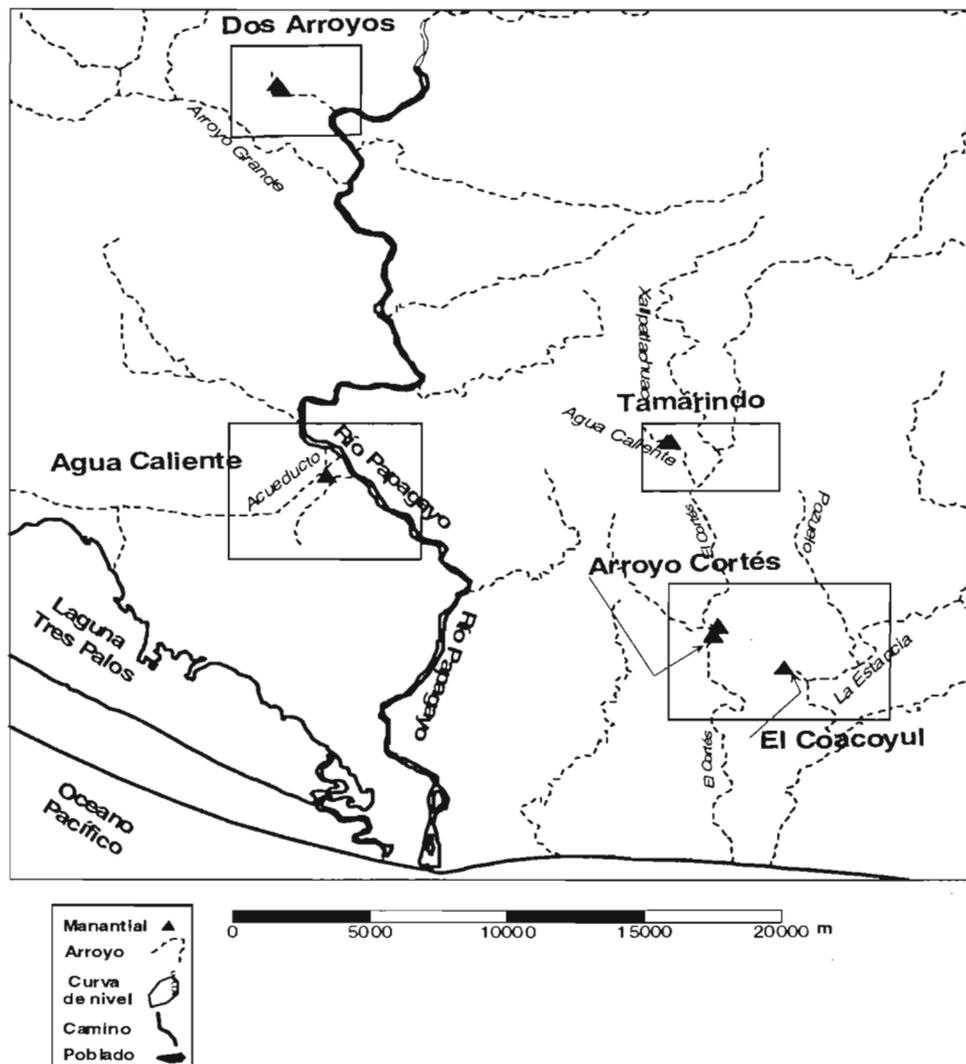


Figura 7. Manantiales termales de la Costa Chica.

IV.4 Metodología de trabajo

IV.4.1 Método de muestreo

Los manantiales antes mencionados se escogieron debido a que se encuentran libres de contaminación. En cada sitio de estudio se contactó con personas que viven en las cercanías de los manantiales,

El sitio Dos Arroyos se encuentra alejado de la comunidad mientras que Coacoyul es más visitado, sin embargo el drenaje que estos presentan, asegura que el agua tenga salida y no se estanque; lo cual es importante para los análisis ya que evita la acumulación de agentes externos introducidos por la población así como crecimientos de colonias de algas.

Los manantiales son utilizados para lavar ropa, así como para el aseo personal de los pobladores, debido a la temperatura y a la facilidad de hacer espuma por los bajos contenidos de los iones de calcio y magnesio (agua "suave").

Tres manantiales fueron desechados para el monitoreo, 1) Agua Caliente (Borbellón) debido que se trata de una pequeña noria la cual es utilizada para lavar, por lo cual se contamina con detergentes así como cloro 2) Arroyo Cortés y 3) Tamarindo, debido a que en época de lluvias son cubiertos por el arroyo del mismo nombre, sin embargo se presentan análisis hidroquímicos.

En los dos sitios de estudio se contactó con persona que vivieran cerca a los sitios de estudio, la recolección de las muestras tiene un costo con la finalidad de que exista un seguimiento por parte de los operadores. Se acordó recolectar dos botellas de agua el día miércoles de cada semana, si no fuera posible recolectar el día indicado se procedería a tomar la muestra un día antes o un día después, anotando en la libreta el día que no fue posible tomar las muestras.

El horario establecido es de 7 a 8 A. M. El llenado de las botellas se realizará por medio de una jeringa enjuagada previamente llenándola y tirando su contenido tres veces por lo menos. Posteriormente las botellas se guardan en un lugar fresco y seco, fuera de los rayos de sol (Ramírez et al 2004).

Se dejan suficientes botellas etiquetadas con la fecha y nombre de la estación (aniones). Las botellas son prelavadas con ácido nítrico y enjuagadas abundantemente con agua destilada. Las alícuotas que se obtuvieron fueron de 125 ml.

El control de calidad se realizó acudiendo a los sitios días antes de que la persona encargada de tomar las muestras fuera por ellas, con el fin de verificar que la muestra se tomara el día acordado, así mismo se supervisa el procedimiento de recolección.

IV.4.2 Trabajo de laboratorio

Las muestras preliminares fueron analizadas en el laboratorio de química analítica del Instituto de Geofísica de la UNAM. Estas muestras fueron tomadas durante el 2001 y el 2002, de esta forma se obtuvo una caracterización preliminar.

Los análisis de la colección de aniones se realizaron por medio un cromatógrafo de iones marca Metrohm, modelo 761. Con columna Asup-5. Con eluente 4.8 mM de Na_2CO_3 + 1.5 mM de $NaHCO_3$; se utilizó H_2SO_4 100 mM como regenerador de la columna de supresión y agua miliQ para limpiar las líneas.

La configuración del instrumento HPLC consiste en dos bombas de alta presión con doble pistón, de pulsaciones bajas con presión máxima de 25 MPa y caudal de 0.2-2.5 mL/min, acopladas a un amortiguador de pulsaciones, con detector de conductividad. La temperatura del detector oscila en menos de 0.01° C

El equipo cuenta con un módulo supresor Metrohm integrado con regeneración automática. Así mismo cuenta con una bomba peristáltica con manguera de dos canales para la regeneración y enjuague del módulo supresor.

La columna analítica 6.1006.5X0 METROSEP A SUPP 5 empacada con alcohol polivinílico con grupos amino cuaternarios y tamaño de partículas de 5 μ m, con capacidad de analizar soluciones en un rango de pH de 3-12.

La introducción de la muestra se realiza por medio de inyección manual utilizando guantes, con la finalidad de no introducir impurezas al momento de preparar la muestra, así mismo las muestras son filtradas con membrana $0.22\ \mu\text{m}$, esto para evitar que la columna se tape, la capacidad del cargador (loop) es de $20\ \mu\text{l}$ (Ramírez et al 2004).

El trabajo experimental se realizó con un flujo de $0.7\ \text{ml/min}$ en condiciones y a temperatura ambiente.

Para la preparación del eluente se utilizó agua descarbonatada. La concentración de la solución fue de $4.8\ \text{mM}\ \text{Na}_2\text{CO}_3 + 1.5\ \text{mM}\ \text{NaHCO}_3$. Con dicho eluente se obtuvo un tiempo de análisis de 7 minutos para la mayoría de las muestras analizadas. Se utilizó $\text{H}_2\text{SO}_4\ 100\ \text{mM}$ para la regeneración del supresor, además de agua desionizada ($18\ \text{M}\Omega$). El eluente y el regenerador fueron filtrados con membranas $0.22\ \mu\text{m}$ posterior a su preparación (Ramírez et al 2004).

Las muestras fueron inyectadas en la fase móvil con presiones ~ 5.0 MPa.

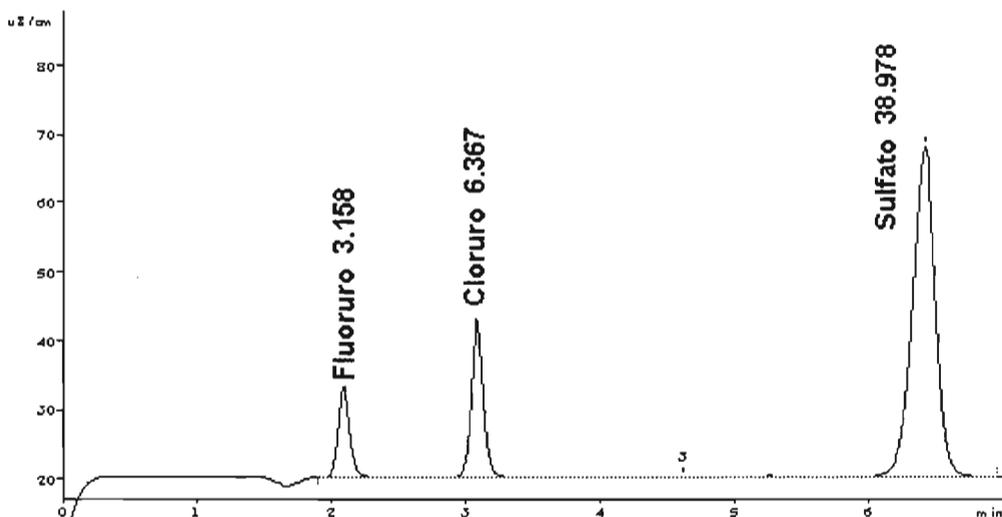


Figura 8. Cromatograma obtenido de una muestra del manantial Dos Arroyos.

Se realizó la curva de calibración de prueba por medio de seis estándares (Tabla 4), posteriormente se hace una curva específica para cada manantial.

Estandares de Calibración ppm

	STDA	STDB	STDC	STDD	STDE	STDF
F	0.2	1	2	5	7	10
Cl ⁻	0.5	5	10	15	30	70
SO ₄ ²⁻	2	10	20	40	60	100

Tabla 4. Niveles de concentración utilizados en la calibración de prueba para los iones F⁻, Cl⁻, SO₄²⁻.

Se obtuvieron coeficientes de correlación de 0.9996 para F⁻ (Figura 9) y SO₄²⁻ (Figura 10), mientras que para Cl⁻ el coeficiente de correlación fue de 0.9996 (Figura 11).

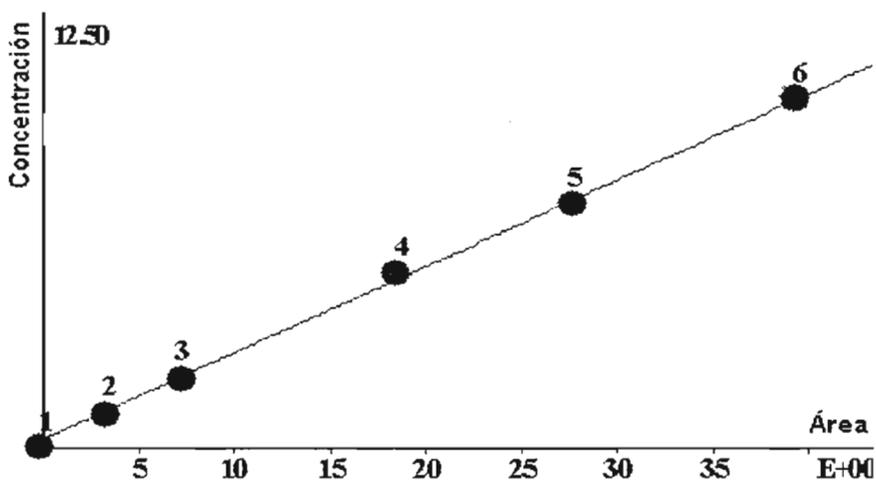


Figura 9. Curva de calibración con un coeficiente de correlación obtenido para F⁻. Corr = 0.99966, Q = 9.96.A+4.39, C.V = 2.198 %.

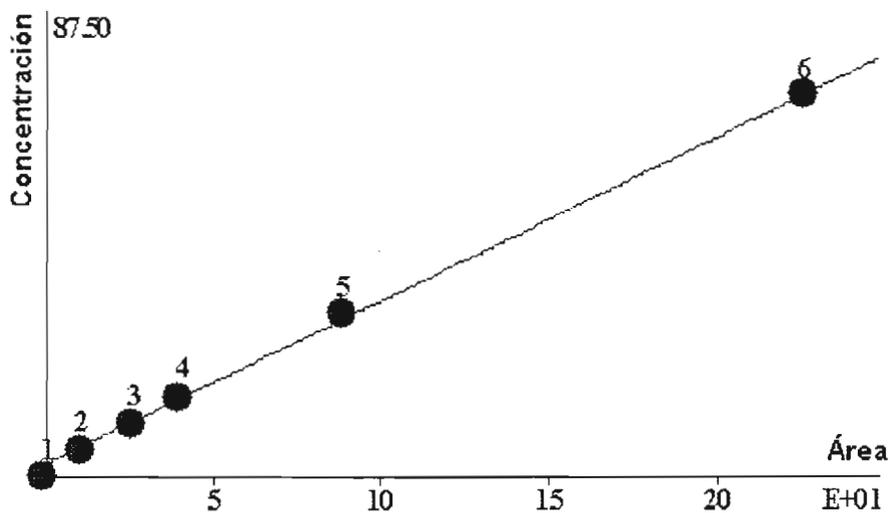


Figura 10. Curva de calibración con un coeficiente de correlación obtenido para Cl^- . $Corr = 0.99968$, $Q = 6.01.A + 48.39$, $C.V = 2.95\%$.

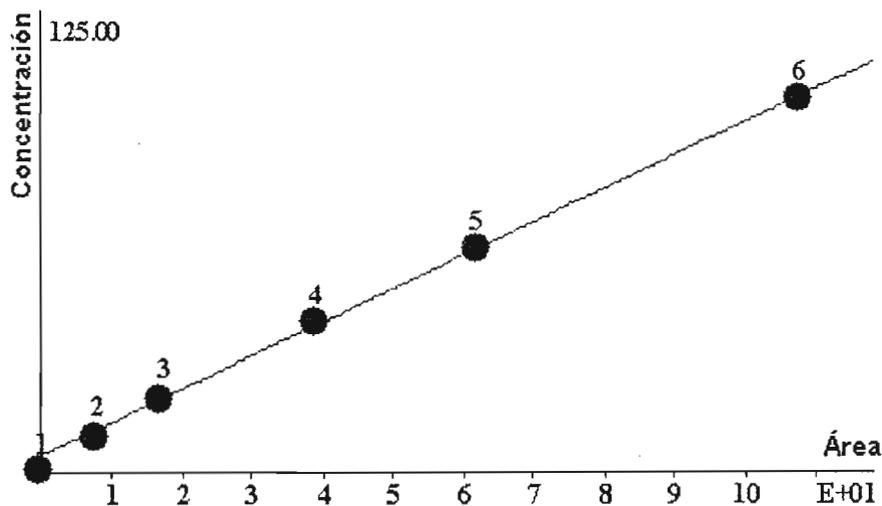


Figura 11. Curva de calibración con un coeficiente de correlación obtenido para SO_4^{2-} . $Corr = 0.99966$, $Q = 17.97.A + 80.08$, $C.V = 2.34\%$.

IV.5 Geoquímica general de manantiales

Se presentan resultados hidrogeoquímicos de cuatro manantiales termales: 1) Dos Arroyos 2) río Cortés 3) El Tamarindo y 4) El Coacoyul, (Figura 6); los cuales han sido caracterizados por medio de iones mayores, así como por sus características físico-químicas, las cuales resaltan de las aguas subterráneas debido a que las descargas de los manantiales presentan temperatura de ~ 40 °C, baja salinidad del orden de SDT < 300 mg/L y pHs alcalinos hasta ~ 9.8, enriquecidas en F del orden de 3-11 mg/L, para el manantial Dos Arroyos y Coacoyul Respectivamente (Tabla 5).

Los manantiales se localizan dentro de la planicie costera del Pacífico y en el límite de las zonas altas, El manantial Coacoyul presenta la mayor descarga con aproximadamente 4 Kg/s, los demás manantiales presentan gastos menores a 4 Kg/s.

El manantial Dos Arroyos presenta una temperatura de 40 – 42 °C, con un pH máximo de 9.3 y un mínimo de 8.8, en cuanto a la conductividad la máxima que presenta es de 296 μS y la mínima registrada es de 290 μS . En cuanto a la concentración de los iones mayores el Ca^{2+} en promedio tiene una presencia de 0.6 mg/l, el Mg^{2+} 0.05 mg/l, el Na^+ 61.4 mg/l, el K^+ 0.65 mg/l, el Cl^- 9 mg/l, el HCO_3^- 69 mg/l, el SO_4^{2-} 37.2 mg/l y el F^- 3 mg/l.

El manantial Tamarindo presenta en promedio una temperatura de 42 °C, con una conductividad casi estable que es de 350 μS . En cuanto a la concentración de los iones presentes cambia con respecto al comportamiento del manantial Dos Arroyos, y tienen una concentración en el ion Ca^{2+} 2.7 mg/l, el Mg^{2+} 0.2 mg/l, el Na^+ 76 mg/l, el K^+ 0.9 mg/l, el Cl^- 22.6 mg/l, el HCO_3^- 62 mg/l, el SO_4^{2-} 45.6 mg/l y el F^- 5.3 mg/l.

El manantial Coacoyul presenta una temperatura máxima de 41 °C, y un pH de 9.98, siendo este el máximo y el mínimo es 9.73, en cuanto a la conductividad la máxima presentada en este manantial es de 458 μS y la mínima es de 430 μS , con respecto a la concentración de los iones presenta un comportamiento similar al manantial Tamarindo, siendo el ion cloruro el que se presenta en mayor concentración, y las concentraciones de estos iones son para el ion Ca^{2+} 3.3 mg/l,

el Mg^{2+} 0.2 mg/l, el Na^+ 88 mg/l, el K^+ 0.9 mg/l, el Cl^- 61.3 mg/l, el HCO_3^- 37 mg/l, el SO_4^{2-} 22 mg/l y el F^- 11.2 mg/l.

El manantial de río Cortes tiene una temperatura mínima de 37 °C y una máxima de 39 °C, presentando una conductividad máxima de 400 μS y una mínima de 390 μS , siendo la concentración de los iones mayores la siguiente, para el ion Ca^{2+} 7.9 mg/l, el Mg^{2+} 0.23 mg/l, el Na^+ 85 mg/l, el K^+ 1.69 mg/l, el Cl^- 33 mg/l, el HCO_3^- 109 mg/l, el SO_4^{2-} 45.1 mg/l y el F^- 5.3 mg/l.

Debido a que cada manantial presenta una composición específica, en la figura 12 se muestra la composición relativa de cada manantial, siendo predominantes los iones Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- .

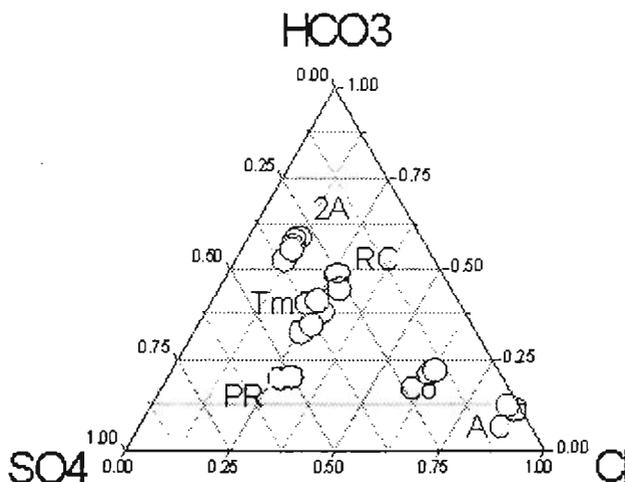


Figura 12. Concentraciones relativas de los manantiales Dos Arroyos (2A), Paso Real (PR), El Tamarindo (Tm), Coacoyul (Co), Río Cortés (RC). Los manantiales Agua Caliente (AC), Paso Real (PR), Río Cortés (RC), Tamarindo (Tm), fueron descartados para el monitoreo semanal.

Las concentraciones de los solutos mayores y F^- en manantiales termales cercanos a la zona de subducción se presenta en la Tabla 5. Con base en la abundancia relativa de los cationes mayores y aniones. Las aguas del manantial

Dos Arroyos se caracterizan por su abundancia relativa de $HCO_3^- SO_4-Cl$ con contenidos de F de ~ 3 mg/L, teniendo un pH de 9.3, con una temperatura máxima de 42 °C y una conductividad de 296 μS . Mientras que el manantial Tamarindo presenta aguas del tipo $HCO_3^-SO_4-Cl$ Con contenidos del ión fluoruro de ~ 5 mg/L, presentando este un pH de 9.6 con una temperatura máxima de 43 °C y una conductividad de 351 μS . El manantial Coacoyul presenta características $Cl-HCO_3^-SO_4$ y tiene concentraciones de F - del orden de 11 mg/L, con un pH de 9.98, con una temperatura máxima de 41 °C y una conductividad de 458 μS . Las concentraciones de los cationes calcio, magnesio y potasio son bajas en los 5 manantiales (Tabla 5), < 1 mg/L, siendo el catión sodio el que presenta valores elevados siendo estos entre 60 y 80 mg/L.

Las conductividades eléctricas presentan similitud y tienen un rango muy estrecho entre 290 μS en el manantial Dos Arroyos mientras que en el manantial Río Cortez se presenta una conductividad de 400 μS . Las temperaturas son de 41 °C en Dos Arroyos, Tamarindo y Coacoyul, mientras que el manantial Río Cortés presenta temperaturas de 39 °C.

La cantidad de sólidos totales disueltos es del orden de 300 mg/L; sin embargo, es de llamar la atención ya que la ubicación en las cercanías de la costa, indicaría la influencia del mar, en por lo menos los manantiales más cercanos a la costa; además de las altas evaporaciones dando como resultado una mayor concentración de los solutos. Sin embargo las características de los manantiales nos indican que el origen de los manantiales se debe a la intrusión de agua superficial en la corteza terrestre, dando como resultado un manantial con condiciones específicas en cuanto a temperatura y a la cantidad de sólidos totales disueltos.

Tabla 5. Características hidroquímicas de manantiales termales en la costa de Guerrero (Ramírez et al 2004).

Estación.	FECHA	pH	Tem. (°C)	Conduc. (µS)	Ca ²⁺ mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Na ⁺ mg/l	K ⁺ mg/l	Cl ⁻ mg/l	CO ₃ ²⁻ mg/l	HCO ₃ ⁻ mg/l	SO ₄ ²⁻ mg/l	F ⁻ mg/l	Bal.
D. Arroyos	7/08/02	9.23	41	296	0.6	0.05	61.4	0.65	9	69	37.2	3	3	8.02
D. Arroyos	10/12/02	8.78	42	290	0.56	0.08	61	0.69	9.2	73	33.9	3	3	7.68
Tamarindo	11/10/01	9.62	41	351	3	0.2	76	0.9	22	62	40	5.3	5.3	11.95
Tamarindo	8/08/02	9.45	42	350	0.38	0.02	72	0.88	22.6	50	43.9	5	5	9.31
Tamarindo	11/12/02	9.43	43	350	0.36	0.02	74	0.88	20.7	45	45.6	5	5	12.54
Coacoyul	11/10/01	9.73	39	458	2	3.3	84	0.9	59	35	22	11.2	2.14	
Coacoyul	11/10/01	9.96	41	433	3.3	0.2	84	0.9	59	35	22	11.2	8.01	
Coacoyul	8/08/02	9.98	41	430	0.5	0.02	88	0.84	61.3	37	20	10.4	8.03	
Río Cortés	8/08/02	7.76	39	390	0.2	0.02	83	0.63	33	109	45.1	5.2	-3.85	
Río Cortés	11/12/02	8.94	37	400	0.79	0.23	85	1.69	32.2	86	41	5.3	4.8	

V RESULTADOS

V.1 Resultados de la calibración

En la preparación de estándares se utilizó agua desionizada (18 M Ω) y estándares certificados marca Metrohm (Tabla 6). Los estándares se elaboraron con intervalos cercanos a los valores que fueron calculados en análisis previos, realizados por vía húmeda en el laboratorio de química analítica del Instituto de Geofísica (Ramírez et al 2004).

Tabla 6. Concentración, lote y catalogo de estándares certificados utilizados para la calibración del equipo.

Anión	Conc.	Lot.	Cat.
F ⁻	1000 mg/l	23-109AS	M.Cal.0101
Cl ⁻	1000 mg/l	23-38AS	M.Cal.0102
SO ₄ ²⁻	1000 mg/l	6-76VY	M.Cal.0107

Se prepararon cinco estándares incluyendo, uno de verificación para comprobación, así como para la corrección de datos; la inyección del estándar de verificación se introdujo después de cada 5 muestras. En las tablas 7 y 8 se muestran los estándares utilizados para los manantiales Coacoyul, y Dos Arroyos, respectivamente.

Tabla 7. Concentración de estándares para la estación Coacoyul en mg/L.

Anión	STD1	STD2	STD3	STD4	Ver.
F	5	8	10	20	12
Cl	10	30	50	70	60
SO ₄	5	10	20	40	20

Tabla 8. Concentración de estándares para la estación Dos Arroyos en mg/L

Anión	STD1	STD2	STD3	STD4	Ver.
F	1	5	10	15	7
Cl	5	25	50	100	30
SO ₄	5	25	50	100	30

Se utilizaron cuatro niveles de concentración en cada ión, para la realización de la calibración; la linealidad entre los picos y las concentraciones fueron observadas en todas las calibraciones (Figura 13 y 14, Tabla 9 y 10).

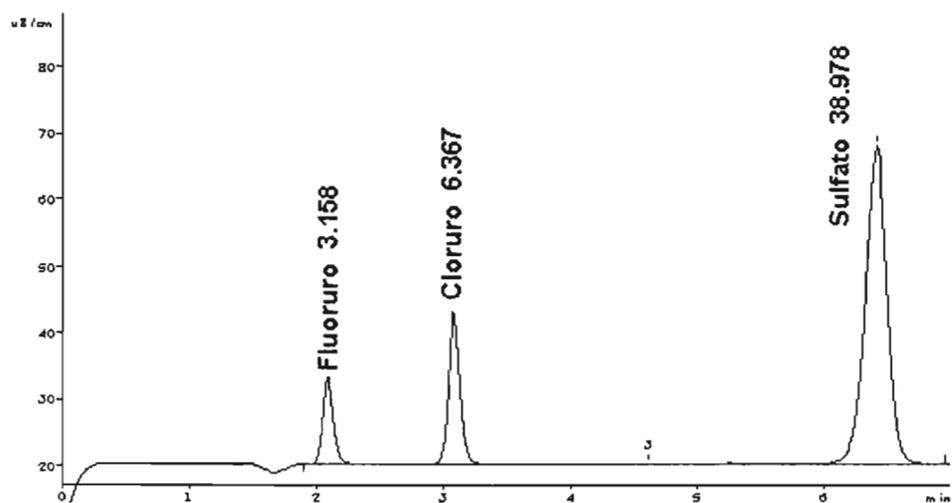


Figura 13. Cromatograma obtenido para una muestra del manantial Dos Arroyos.

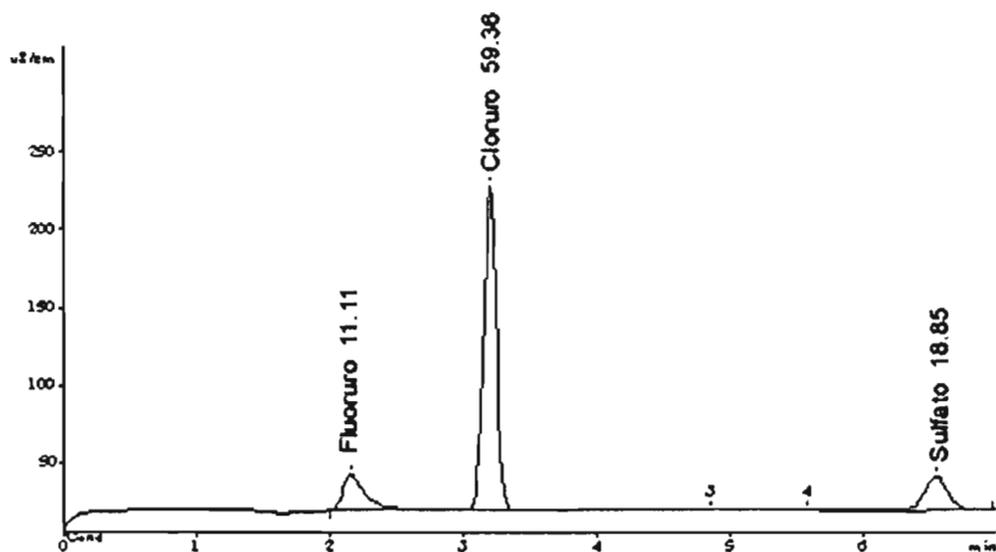


Figura 14. Cromatograma obtenido para en el manantial Coacoyul.

En las corridas de calibración la linealidad es válida debido a que las curvas de calibración evidencian excelentes coeficientes de correlación (r) que varían de 0.99926-1 para los dos manantiales (Tabla 9,10).

Tabla 9. Parámetros obtenidos de la curva de calibración en el manantial Coacoyul.

Ion	Linealidad	intercepto	pendiente	RDS	T.R.
F	0.99968	13.88	0.73	1.88%	2.18
	0.99995	16.58	0.73	0.72%	2.12
	0.99991	20.00	0.74	0.99%	2.12
Cl	0.99991	47.40	0.82	1.05%	3.23
	0.99986	39.51	0.81	1.34%	3.23
	0.99997	26.27	0.82	0.59%	3.23
SO ₄	0.99928	31.49	1.26	3.83%	6.52
	0.99926	31.43	1.26	3.89%	6.48
	0.99950	27.73	1.27	3.21%	6.54

Tabla 10. Parámetros obtenidos de la curva de calibración en el manantial Dos Arroyos.

Ion	Linealidad	Intercepto	Pendiente	RSD	T.R.
F	0.99944	-29.86	0.72	3.20%	2.08
	0.99965	-4.38	0.73	2.54%	2.07
Cl	1.00	30.48	0.82	0.30%	3.17
	0.99999	29.41	0.82	0.42%	3.15
SO ₄ ²⁻	0.99969	47.34	1.19	2.78%	6.30
	0.99968	49.29	1.20	2.83%	6.33

La Tabla 11 muestra las características con respecto a los tiempos de retención, en el manantial Coacoyul, donde el valor medio para F⁻ es de 2.14 min. con una desviación estándar igual a 0.03; para el Cl⁻ la media es de 3.13, sin desviación; en el SO₄²⁻ la media es de 6.51 y tiene una desviación de 0.03.

Tabla 11. Características obtenidas de los tiempos de retención para el manantial Coacoyul.

Ion	Tiempo de retención	Estadística	
F ⁻	2.18	Media	2.14
	2.12	Desviación estándar	0.03
	2.12	Coeficiente de variación	1.4
Cl ⁻	3.13	Media	3.13
	3.13	Desviación estándar	0
	3.13	Coeficiente de variación	0
SO ₄ ²⁻	6.52	Media	6.51
	6.48	Desviación estándar	0.03
	6.54	Coeficiente de variación	0.46

La Tabla 12 muestra las características de los tiempos de retención para el manantial Dos Arroyos, en donde la media para F⁻ es 2.07 con una desviación de 0.01, para el Cl⁻ la media es de 3.16 con una desviación de 0.01, para el SO₄²⁻ la media es de 6.33 con una media de 0.02.

Tabla 12. Características obtenida de los tiempos de retención para el manantial Dos Arroyos.

Ion	Tiempo de retención	Estadística	
F ⁻	2.08	Media	2.07
	2.07	Desviación estándar	0.01
		Coeficiente de variación	0.48
Cl ⁻	3.17	Media	3.16
	3.15	Desviación estándar	0.01
		Coeficiente de variación	0.31
SO ₄ ²⁻	6.3	Media	6.33
	6.33	Desviación estándar	0.02
		Coeficiente de variación	0.31

V.2 Resultados de precisión

La precisión para los manantiales Coacoyul y Dos Arroyos se basó en quince repeticiones del estándar de verificación. La Tabla 13 muestra las características obtenidas de los datos de exactitud para el manantial Coacoyul; se observa que la media para el F^- es 12.39 mg/L valor muy cercana al valor teórico del estándar. Para el Cl^- el valor medio del estándar es igual a 60.16 mg/L y para el SO_4^{2-} , el valor medio es de 19.31mg/L. Los valores de dispersión son muy pequeños del orden de 0.12- 0.43, evidenciando la representatividad de los datos.

Tabla 13. Características obtenidas de los estándares de verificación para el manantial Coacoyul.

	F^-	Cl^-	SO_4^{2-}
Numero de valores	15	15	15
Media	12.39	60.16	19.31
Desviación estándar	0.13	0.43	0.12
Coefficiente de variación	1.04	0.714	0.62

La Tabla 14 muestra las características obtenida de los datos de exactitud para el manantial Dos Arroyos. En los datos obtenidos se observa que la media para el F^- es 7.27 mg/L. La media para el Cl^- es de 30.40 mg/L y para el SO_4^{2-} el valor medio es de 28.86 mg/L. El rango de la desviación estándar es de 0.12 a 0.56 mg/L, como se muestra en la Tabla 14.

Tabla 14. Características obtenidas de los estándares de verificación para el manantial Dos Arroyos.

	F^-	Cl^-	SO_4^{2-}
Numero de valores	16	16	16
Media	7.27	30.40	28.86
Desviación estándar	0.12	0.56	0.33
Coefficiente de variación	1.6	1.84	1.14

V. 3 Resultados de exactitud

Las pruebas de exactitud fueron continuamente revisadas, por medio de la comparación con el valor del estándar aceptado como referencia (STD_i) dividido entre el analito recuperado en el ensayo (STD_a) multiplicado por 100 y expresado en porcentaje. Estas pruebas se obtienen utilizando la Ec. 10.

En la Tabla 15 se presentan los valores de exactitudes de la estación Coacoyul; la media en porcentaje para el ion F^- es de $96.8 \pm 1.0\%$, para el Cl^- es de $99.7 \pm 0.7\%$, mientras que para el SO_4^{2-} es de 103.6 ± 0.7 .

Tabla 15. Exactitud de estándares de 15 repeticiones. Las tres primeras columnas indican los valores de los estándares medidos en mg/L. Las tres últimas columnas, indican la exactitud con respecto al valor teórico presentado en las tres últimas filas.

F	Cl	SO4	F	Cl	SO4
12.10	59.88	19.26	99.21	100.19	103.84
12.30	60.30	19.34	97.56	99.50	103.41
12.50	60.10	19.30	96.03	99.83	103.63
12.32	60.08	19.33	97.39	99.87	103.45
12.48	60.18	19.30	96.17	99.71	103.64
12.50	60.29	19.31	95.99	99.52	103.57
12.62	60.59	19.39	95.08	99.03	103.14
12.37	59.86	19.27	96.99	100.23	103.80
12.42	60.75	19.53	96.63	98.77	102.39
12.25	59.04	18.96	97.94	101.63	105.47
12.29	59.88	19.27	97.63	100.20	103.78
12.34	59.87	19.22	97.22	100.22	104.04
12.47	60.62	19.40	96.22	98.98	103.12
12.43	60.52	19.41	96.51	99.14	103.06
12.44	60.46	19.38	96.46	99.25	103.23

Estándar de F = 12 mg/L

Estándar de Cl = 60 mg/L

Estándar de SO4 = 20 mg/L

En la Tabla 16 se muestran los valores de exactitudes de la estación Dos Arroyos. El valor medio de recuperación en porcentaje para el ion F^- es de $96.8 \pm 1.0\%$, para el Cl^- es de $99.7 \pm 0.7\%$, mientras que para el SO_4^{2-} es de 103.6 ± 0.7 .

Tabla 16. Exactitud de estándares de 15 repeticiones. Las tres primeras columnas indican los valores de los estándares medidos en mg/L. Las tres últimas columnas, indican la exactitud con respecto al valor teórico presentados en las tres últimas filas.

F	Cl	SO4	F	Cl	SO4
7.07	29.20	28.37	98.98	102.73	105.75
7.32	30.08	28.82	95.60	99.74	104.10
7.15	29.80	28.91	97.92	100.68	103.77
7.45	30.77	29.28	94.00	97.49	102.45
7.35	30.83	29.41	95.20	97.31	102.00
7.23	30.40	29.22	96.85	98.69	102.66
7.24	29.90	28.49	96.74	100.33	105.29
7.10	29.87	28.54	98.59	100.45	105.10
7.43	31.12	29.06	94.24	96.39	103.23
7.17	29.74	28.28	97.60	100.88	106.09
7.31	30.75	28.94	95.73	97.55	103.67
7.45	31.05	29.05	93.98	96.61	103.26
7.23	30.55	28.95	96.78	98.21	103.64
7.28	30.89	29.05	96.19	97.13	103.27
7.27	30.65	28.55	96.29	97.88	105.09
7.27	30.77	28.80	96.29	97.50	104.17

Estándar de F = 7 mg/L

Estándar de Cl = 30 mg/L

Estándar de SO4 = 30 mg/L

V.4 Resultados analíticos corregidos por media aritmética

En la corrección de la media aritmética se utiliza un estándar de chequeo el cual se analiza antes de empezar los análisis de las muestras y después de cada siete muestras o un número de muestras previamente determinado. Los resultados del estándar obtenidos del cromatograma se promedian, el valor resultante se suma al valor obtenido en las muestras. Cabe mencionar que el valor obtenido no siempre será positivo, y se tendrá que respetar el signo al momento de hacer la suma.

La finalidad de tener un estándar de verificación es la de indicar en que nivel de estabilidad se encuentra el cromatógrafo con respecto a las condiciones ambientales que presenta el laboratorio al momento del análisis (sistema). Si el análisis del estándar de verificación se desvía más de 10% con respecto a la concentración del valor del estándar, se evidencia que el sistema fue modificado; por lo tanto, se tendrá que hacer una nueva calibración.

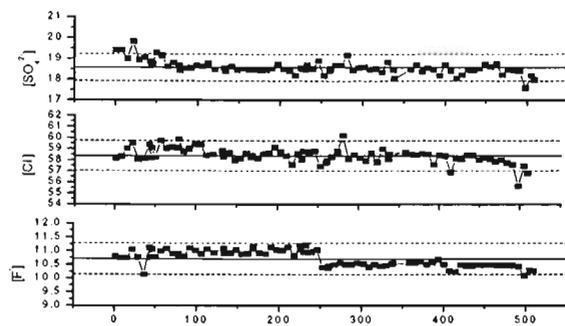
V.5 Resultados analíticos corregidos por media ponderada

En este método que se utiliza el mismo modo de verificar la estabilidad del aparato. Aquí se considera que el error cambia conforme avanza el tiempo, por lo que se le asigna un error proporcional a cada muestra.

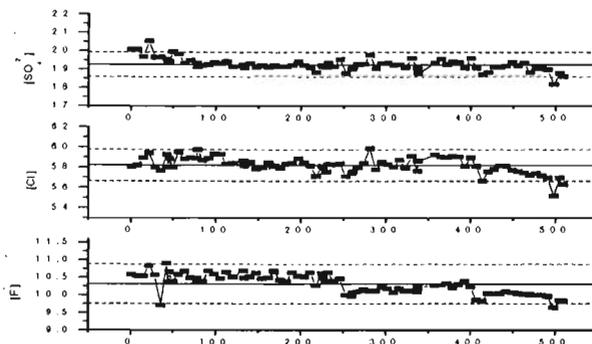
Se le agrega un valor ponderado a medida que avanza el tiempo, es decir en el primer estándar la corrección es mínima y esta va aumentando en el penúltimo resultado ya que el último de una serie de muestras es considerado que varío totalmente con respecto al primer estándar, por lo que se tendrá que referirse al siguiente estándar para hacer la corrección.

Esto se hará con las siete muestras que siguen, o con el número de muestras que se encuentren entre estándares de verificación, esto será siempre y cuando el estándar no exceda el 10 % de error, de lo contrario se tendrá que hacer una nueva calibración.

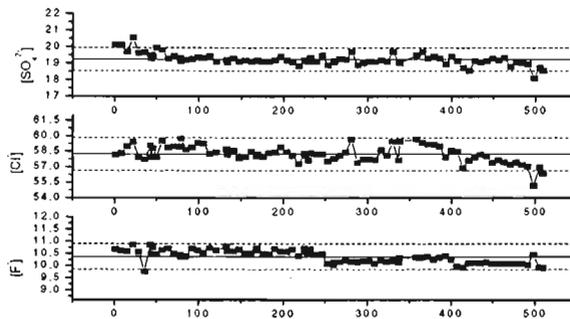
Los datos presentados en las figuras 15 y 16 son los datos contenidos en las tablas 19 y 21. El primer punto corresponde al 16-Oct-2002.



a) Días (a partir del 16/10/2020)

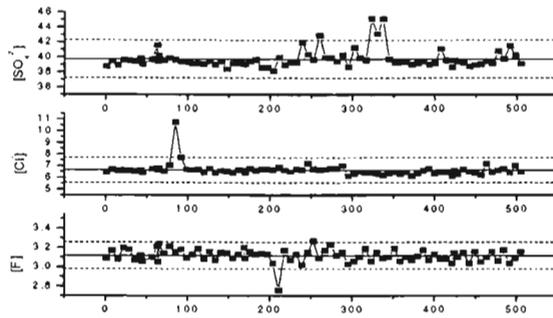


b) Días (a partir del 16/10/2020)

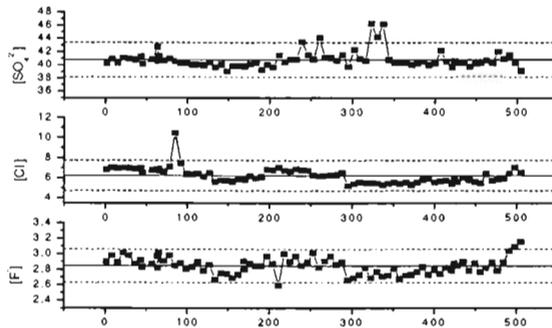


c) Días (a partir del 16/10/2020)

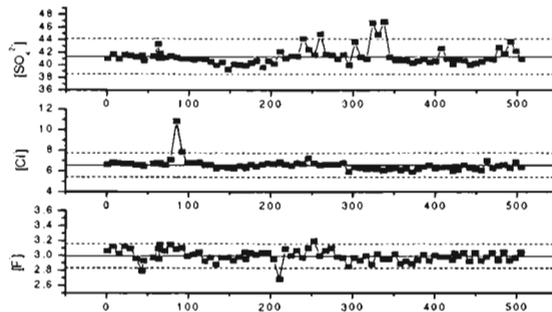
Figura 15. Diagramas obtenidos de graficar días de análisis contra concentración presentadas en mg/L. Manantial Coacoyul a) datos crudos b) datos corregidos por media aritmética c) datos corregidos por media ponderada..V.6



a) Días (a partir del 16/10/2020)



b) Días (a partir del 16/10/2020)



c) Días (a partir del 16/10/2020)

Figura 16. Diagramas obtenidos de graficar días de análisis contra concentración presentadas en mg/L. Manantial Dos Arroyos a) datos crudos b) datos corregidos por media aritmética c) datos corregidos por media ponderada.

V.6 Resultados de límite de detección

El método usado para determinar el límite de detección debe ser documentado y soportado, con un número apropiado de muestras que deberán ser analizadas para un límite de nivel validado. El límite de detección se muestra en la tabla 17 para el manantial Dos Arroyos y 18 para el manantial Coacoyul. Para cada calibración hecha hay un límite de detección.

Tabla 17. Límites de detección calculados para el manantial Dos Arroyos.

Manantial	ion	LD ppm	LD ppm
	F	0.59	0.358
Dos Arroyos	Cl	2.1	2.1
	SO4	6.41	6.35

Tabla 18. Límites de detección calculados para el manantial Coacoyul.

Manantial	ion	LD ppm	LD ppm	LD ppm
	F	1.33	0.58	0.66
Coacoyul	Cl	3.55	3.19	2.06
	SO4	3.74	3.71	3.12

V.7 Resultados analíticos

En las tablas 19 y 20 se presentan los resultados analíticos y estadísticos del manantial Coacoyul y en las tablas 21 y 22 se presentan los datos analíticos y estadísticos del manantial Dos Arroyos en mg/L en tres aspectos

- 1) Datos analíticos tomados directamente de los cromatogramas, sin ningún tratamiento, marcados con el símbolo de asterisco (*).
- 2) Datos corregidos por media aritmética marcados con el símbolo arroba (@).
- 3) Datos corregidos por media ponderada marcados con el símbolo número (#).

V.7.1 Manantial Coacoyul

Tabla 19. Datos analíticos del Manantial Coacoyul en mg/L

Manantial	Fecha	F*	Cl*	SO4*	F@	Cl@	SO4@	F#	Cl#	S04#
Coac	16-Oct-02	10.79	58.13	19.40	10.59	58.04	20.09	10.68	58.19	20.13
Coac	23-Oct-02	10.74	58.30	19.40	10.54	58.21	20.09	10.61	58.32	20.12
Coac	30-Oct-02	10.74	59.03	18.99	10.54	58.94	19.69	10.59	58.99	19.69
Coac	06-Nov-02	11.04	59.52	19.82	10.84	59.43	20.52	10.86	59.43	20.54
Coac	13-Nov-02	10.77	58.07	18.94	10.57	57.98	19.64	10.57	57.94	19.61
Coac	20-Nov-02	10.14	58.15	19.05	9.70	57.66	19.66	9.78	57.70	19.66
Coac	27-Nov-02	11.11	59.37	18.85	10.91	59.27	19.55	10.84	59.07	19.49
Coac	30-Nov-02	10.76	58.20	18.66	10.36	58.00	19.34	10.50	57.91	19.30
Coac	04-Dic-02	11.05	59.07	18.76	10.66	58.87	19.44	10.76	58.81	19.41
Coac	11-Dic-02	10.78	58.22	19.27	10.39	58.02	19.95	10.47	57.98	19.94
Coac	18-Dic-02	10.99	59.73	19.14	10.59	59.53	19.82	10.65	59.52	19.81
Coac	21-Dic-02	11.08	59.05	18.63	10.68	58.85	19.31	10.71	58.87	19.28
Coac	25-Dic-02	10.89	59.15	18.80	10.49	58.95	19.48	10.50	58.99	19.47
Coac	01-Ene-03	10.88	59.10	18.66	10.48	58.90	19.34	10.45	59.00	19.33
Coac	08-Ene-03	10.79	59.86	18.44	10.39	59.77	19.12	10.37	59.76	19.10
Coac	15-Ene-03	10.79	58.76	18.52	10.38	58.67	19.20	10.38	58.66	19.20
Coac	22-Ene-03	11.10	58.99	18.57	10.69	58.90	19.25	10.70	58.89	19.25
Coac	29-Ene-03	11.01	59.42	18.67	10.60	59.33	19.36	10.64	59.32	19.36
Coac	05-Feb-03	10.88	59.37	18.63	10.47	59.28	19.32	10.53	59.26	19.33
Coac	13-Feb-03	11.06	58.41	18.76	10.65	58.32	19.44	10.73	58.30	19.46
Coac	19-Feb-03	10.93	58.51	18.47	10.52	58.42	19.15	10.64	58.43	19.11
Coac	25-Feb-03	11.09	58.82	18.55	10.69	58.69	19.24	10.80	58.74	19.19
Coac	26-Feb-03	10.89	58.29	18.41	10.49	58.16	19.09	10.59	58.19	19.05
Coac	05-Mar-03	10.92	58.66	18.63	10.52	58.53	19.32	10.59	58.56	19.29
Coac	12-Mar-03	11.03	57.96	18.45	10.63	57.83	19.13	10.69	57.84	19.10
Coac	19-Mar-03	10.87	58.12	18.52	10.47	57.99	19.20	10.51	57.99	19.18
Coac	26-Mar-03	10.90	58.61	18.45	10.50	58.48	19.13	10.52	58.47	19.11

Continuación tabla 19

Manantial	Fecha	F*	Cl*	SO4*	F@	Cl@	SO4@	F#	Cl#	SO4#
Coac	01-Abr-03	11.09	58.22	18.48	10.69	58.09	19.16	10.67	58.05	19.15
Coac	02-Abr-03	11.15	58.41	18.50	10.66	58.18	19.19	10.72	58.24	19.17
Coac	09-Abr-03	10.92	58.16	18.44	10.43	57.92	19.14	10.50	57.97	19.11
Coac	16-Abr-03	10.89	58.56	18.45	10.40	58.33	19.15	10.47	58.36	19.12
Coac	23-Abr-03	11.13	58.65	18.53	10.64	58.41	19.23	10.70	58.43	19.20
Coac	30-Abr-03	11.03	59.15	18.73	10.54	58.91	19.43	10.60	58.91	19.41
Coac	07-May-03	11.01	58.71	18.50	10.52	58.48	19.20	10.57	58.46	19.16
Coac	14-May-03	11.13	58.37	18.41	10.64	58.13	19.10	10.69	58.08	19.06
Coac	21-May-03	10.83	57.58	18.19	10.27	57.14	18.84	10.40	57.30	18.84
Coac	28-May-03	11.18	58.58	18.54	10.62	58.14	19.19	10.72	58.26	19.19
Coac	02-Jun-03	11.04	58.46	18.51	10.48	58.02	19.15	10.57	58.09	19.14
Coac	04-Jun-03	10.95	58.03	18.49	10.39	57.59	19.13	10.46	57.63	19.11
Coac	11-Jun-03	11.20	58.78	18.70	10.64	58.34	19.34	10.69	58.33	19.32
Coac	18-Jun-03	10.96	58.71	18.51	10.40	58.27	19.16	10.45	58.23	19.11
Coac	25-Jun-03	11.03	58.81	18.90	10.47	58.37	19.55	10.49	58.24	19.49
Coac	02-Jul-03	10.40	57.41	18.19	10.00	57.11	18.79	10.08	57.54	18.88
Coac	09-Jul-03	10.36	57.75	18.42	9.97	57.44	19.02	10.04	57.76	19.08
Coac	16-Jul-03	10.46	57.92	18.51	10.07	57.61	19.11	10.14	57.81	19.14
Coac	17-Jul-03	10.49	58.30	18.67	10.10	58.00	19.27	10.16	58.07	19.27
Coac	23-Jul-03	10.55	58.76	18.68	10.15	58.46	19.28	10.21	58.41	19.24
Coac	30-Jul-03	10.51	60.18	19.16	10.12	59.88	19.76	10.17	59.69	19.70
Coac	06-Ago-03	10.51	58.09	18.44	10.11	57.78	19.04	10.15	57.37	18.88
Coac	13-Ago-03	10.55	58.45	18.57	10.22	58.56	19.32	10.20	57.73	19.02
Coac	20-Ago-03	10.52	58.19	18.60	10.19	58.30	19.35	10.19	57.71	19.12
Coac	27-Ago-03	10.41	57.92	18.48	10.07	58.03	19.23	10.09	57.68	19.09
Coac	03-Sep-03	10.51	58.63	18.51	10.18	58.74	19.26	10.22	58.63	19.19
Coac	10-Sep-03	10.44	57.83	18.35	10.11	57.94	19.10	10.17	58.07	19.11
Coac	17-Sep-03	10.46	58.98	18.83	10.12	59.09	19.59	10.20	59.46	19.70

Continuación tabla 19

Manantial	Fecha	F*	Cl*	SO4*	F@	Cl@	SO4@	F#	Cl#	SO4#
Coac	18-Sep-03	10.52	58.10	18.46	10.09	57.61	19.07	10.15	57.63	19.05
Coac	08-Oct-03	10.55	58.51	18.04	10.21	58.62	18.79	10.33	59.47	19.02
Coac	15-Oct-03	10.55	58.70	18.47	10.28	59.24	19.35	10.34	59.66	19.48
Coac	22-Oct-03	10.56	58.50	18.69	10.29	59.04	19.57	10.34	59.34	19.66
Coac	29-Oct-03	10.62	58.45	18.38	10.34	58.99	19.27	10.39	59.16	19.30
Coac	5-Nov-03	10.49	58.55	18.55	10.21	59.09	19.44	10.25	59.15	19.43
Coac	12-Nov-03	10.58	58.52	18.48	10.30	59.06	19.37	10.34	58.99	19.31
Coac	19-Nov-03	10.67	57.56	18.17	10.40	58.10	19.06	10.41	57.91	18.95
Coac	26-Nov-03	10.50	58.44	18.70	10.23	58.98	19.59	10.25	58.56	19.41
Coac	3-Dic-03	10.27	58.35	18.39	9.86	58.11	19.08	9.99	58.48	19.13
Coac	10-Dic-03	10.23	56.89	18.04	9.83	56.65	18.73	9.93	56.90	18.74
Coac	13-Dic-03	10.48	58.09	18.22	10.05	57.60	18.83	10.11	57.63	18.55
Coac	17-Dic-03	10.45	58.06	18.46	10.04	57.81	19.15	10.12	57.94	19.14
Coac	24-Dic-03	10.45	58.44	18.42	10.05	58.19	19.11	10.11	58.20	19.07
Coac	31-Dic-03	10.50	58.39	18.52	10.10	58.14	19.21	10.14	58.03	19.15
Coac	07-Ene-04	10.48	57.99	18.71	10.07	57.74	19.40	10.08	57.39	19.29
Coac	14-Ene-04	10.50	58.21	18.60	10.05	57.64	19.20	10.10	57.61	19.18
Coac	21-Ene-04	10.48	58.03	18.74	10.02	57.46	19.34	10.08	57.45	19.32
Coac	28-Ene-04	10.47	57.82	18.23	10.02	57.25	18.83	10.09	57.26	18.80
Coac	04-Feb-04	10.46	57.98	18.49	10.00	57.41	19.08	10.08	57.43	19.06
Coac	11-Feb-04	10.46	57.74	18.44	10.00	57.17	19.04	10.08	57.21	19.01
Coac	18-Feb-04	10.42	57.54	18.39	9.96	56.97	18.98	10.05	57.05	18.95
Coac	25-Feb-04	10.09	55.65	17.58	9.65	55.17	18.19	10.45	55.17	18.12
Coac	03-Mar-04	10.29	57.45	18.17	9.85	56.96	18.78	9.93	56.96	18.73
Coac	07-Mar-04	10.27	56.80	17.99	9.83	56.31	18.60	9.91	56.33	18.55

La Tabla 20 muestra las características obtenidas de los datos analíticos, los datos corregidos por media aritmética, y media ponderada. No se presenta gran variación y los valores de desviación son muy cercanos. Sin embargo creemos que es importante aplicar una corrección debido a que los análisis no se hicieron en una sola corrida, por lo que deben existir errores aleatorios que con dicha corrección se pretende minimizar.

Tabla 20. Comparación de características obtenidas de datos en mg/L de datos analíticos (*), datos corregidos por media aritmética (@), datos corregidos por media ponderada (#).

Coacoyul *

	F	Cl	SO ₄ ²⁻
Numero de valores	81	81	81
Media	10.71	58.39	18.59
Desviación estándar	0.28	0.67	0.32
Coefficiente de variación	2.61	1.14	1.72

Coacoyul @

	F	Cl	SO ₄ ²⁻
Numero de valores	81	81	81
Media	10.32	58.22	19.26
Desviación estándar	0.28	0.79	0.34
Coefficiente de variación	2.71	1.35	1.76

Coacoyul #

	F	Cl	SO ₄ ²⁻
Numero de valores	81	81	81
Media	10.38	58.23	19.24
Desviación estándar	0.26	0.80	0.35
Coefficiente de variación	2.5	1.37	1.81

V.7.2 Manantial Dos Arroyos

Tabla 21. Datos analíticos del manantial Dos Arroyos en mg/L

Manantial	Fecha	F*	Cl*	SO4*	F@	Cl@	SO4@	F#	Cl#	SO4#
DARR	16-Oct-02	3.092	6.46	38.81	3.09	6.46	38.81	3.06	6.64	41.04
DARR	23-Oct-02	3.172	6.69	39.5	3.17	6.69	39.50	3.12	6.85	41.68
DARR	30-Oct-02	3.082	6.6	38.93	3.08	6.60	38.93	3.02	6.72	40.98
DARR	06-Nov-02	3.202	6.61	39.63	3.20	6.61	39.63	3.12	6.71	41.63
DARR	13-Nov-02	3.179	6.62	39.55	3.18	6.62	39.55	3.09	6.69	41.45
DARR	20-Nov-02	3.069	6.53	39.4	3.07	6.53	39.40	2.96	6.57	41.20
DARR	27-Nov-02	3.116	6.63	39.85	3.12	6.63	39.85	2.98	6.61	41.49
DARR	29-Nov-02	3.063	6.43	39.04	2.83	6.49	40.17	2.93	6.41	40.64
DARR	11-Dic-02	3.101	6.73	39.72	2.87	6.79	40.86	2.97	6.72	41.33
DARR	17-Dic-02	3.207	6.79	41.63	2.97	6.85	42.77	3.09	6.79	43.30
DARR	18-Dic-02	3.051	6.66	39.48	2.82	6.72	40.61	2.95	6.66	41.04
DARR	25-Dic-02	3.244	6.8	40.18	3.01	6.86	41.31	3.14	6.82	41.75
DARR	01-Ene-03	3.142	6.54	39.57	2.91	6.60	40.70	3.06	6.57	41.10
DARR	08-Ene-03	3.211	7.04	39.87	2.98	7.11	41.00	3.14	7.09	41.37
DARR	15-Ene-03	3.146	10.7	39.64	2.85	10.46	40.54	3.08	10.82	41.13
DARR	22-Ene-03	3.18	7.73	39.39	2.88	7.44	40.29	3.10	7.75	40.80
DARR	29-Ene-03	3.093	6.67	39.35	2.80	6.39	40.25	2.99	6.66	40.68
DARR	05-Feb-03	3.125	6.64	39.12	2.83	6.35	40.02	3.01	6.59	40.37
DARR	12-Feb-03	3.186	6.69	39.17	2.89	6.41	40.07	3.05	6.62	40.35
DARR	19-Feb-03	3.075	6.413	39.047	2.78	6.13	39.95	2.92	6.31	40.15
DARR	26-Feb-03	3.161	6.77	39.48	2.86	6.49	40.38	2.97	6.60	40.45
DARR	05-Mar-03	3.065	6.412	38.999	2.67	5.61	39.65	2.88	6.25	39.95
DARR	12-Mar-03	3.148	6.58	39.45	2.75	5.78	40.10	2.97	6.41	40.38
DARR	19-Mar-03	3.141	6.52	38.41	2.74	5.72	39.06	2.97	6.35	39.28
DARR	26-Mar-03	3.089	6.425	39.179	2.69	5.63	39.83	2.93	6.26	40.03
DARR	01-Abr-03	3.133	6.65	39.21	2.73	5.85	39.86	2.98	6.47	39.99
DARR	02-Abr-03	3.2	6.61	39.09	2.91	5.99	39.77	3.05	6.43	39.87

Continuación tabla 21

Manantial	Fecha	F*	Cl*	SO4*	F@	Cl@	SO4@	F#	Cl#	SO4#
DARR	09-Abr-03	3.093	6.44	39.12	2.80	5.82	39.80	2.95	6.28	39.95
DARR	16-Abr-03	3.161	6.79	39.445	2.87	6.18	40.13	3.03	6.65	40.34
DARR	23-Abr-03	3.132	6.585	39.675	2.84	5.97	40.36	3.01	6.46	40.62
DARR	30-Abr-03	3.140	6.708	38.598	2.85	6.09	39.28	3.04	6.62	39.62
DARR	07-May-03	3.134	6.694	38.581	2.97	6.81	40.06	3.03	6.72	40.62
DARR	14-May-03	3.04	6.66	38.19	2.87	6.77	39.67	2.95	6.68	40.20
DARR	21-May-03	2.756	6.9	39.98	2.59	7.02	41.46	2.64	6.93	42.07
DARR	28-May-03	3.166	6.627	38.986	3.00	6.74	40.47	3.02	6.65	41.02
DARR	04-Jun-03	3.067	6.500	39.376	2.90	6.62	40.86	2.91	6.53	41.42
DARR	11-Jun-03	3.134	6.75	39.36	2.97	6.87	40.84	2.96	6.78	41.39
DARR	18-Jun-03	3.016	6.66	42.03	2.85	6.78	43.51	2.97	6.69	44.17
DARR	25-Jun-03	3.149	7.23	40.36	2.89	6.74	41.56	3.10	7.26	42.42
DARR	02-Jul-03	3.271	6.76	39.69	3.01	6.26	40.88	3.20	6.75	41.60
DARR	09-Jul-03	3.086	6.65	42.94	2.82	6.15	44.14	3.00	6.60	44.90
DARR	16-Jul-03	3.169	6.72	39.96	2.91	6.23	41.16	3.07	6.63	41.68
DARR	23-Jul-03	3.23	6.78	39.94	2.97	6.28	41.13	3.10	6.65	41.55
DARR	30-Jul-03	3.12	6.8	39.46	2.86	6.30	40.66	2.98	6.63	40.95
DARR	06-Ago-03	3.154	7.03	40.33	2.89	6.54	41.53	2.97	6.78	41.63
DARR	13-Ago-03	3.026	6.15	38.74	2.66	5.21	39.74	2.95	6.20	41.10
DARR	20-Ago-03	3.058	6.34	41.32	2.69	5.41	42.32	2.97	6.36	43.63
DARR	27-Ago-03	3.104	6.51	39.92	2.73	5.57	40.92	3.01	6.48	41.96
DARR	03-Sep-03	3.188	6.43	39.64	2.82	5.49	40.64	3.08	6.35	41.48
DARR	10-Sep-03	3.058	6.44	45.21	2.69	5.50	46.21	2.93	6.28	46.87
DARR	17-Sep-03	3.152	6.33	43.17	2.77	5.43	44.18	3.02	6.18	44.76
DARR	24-Sep-03	3.087	6.2	45.14	2.71	5.29	46.15	2.95	6.04	46.77
DARR	01-Oct-03	3.103	6.37	39.79	2.72	5.47	40.80	2.95	6.20	41.20
DARR	08-Oct-03	3.186	6.47	39.27	2.81	5.57	40.27	3.02	6.29	40.63
DARR	15-Oct-03	3.057	6.3	39.32	2.68	5.40	40.33	2.89	6.11	40.66

Continuación tabla 21

Manantial	Fecha	F*	Cl*	SO4*	F@	Cl@	SO4@	F#	Cl#	S04#
DARR	22-Oct-03	3.104	6.46	39.33	2.72	5.56	40.34	2.92	6.24	40.62
DARR	29-Oct-03	3.072	6.13	39.02	2.73	5.33	40.02	2.89	5.92	40.29
DARR	05-Nov-03	3.113	6.37	39.22	2.77	5.57	40.22	2.94	6.17	40.53
DARR	12-Nov-03	3.174	6.61	39.51	2.83	5.81	40.51	3.02	6.42	40.85
DARR	19-Nov-03	3.069	6.74	39.01	2.73	5.94	40.01	2.94	6.57	40.37
DARR	26-Nov-03	3.126	6.35	39.2	2.79	5.55	40.20	3.01	6.24	40.63
DARR	03-Dic-03	3.08	6.47	41.14	2.81	5.76	42.46	2.98	6.36	42.64
DARR	10-Dic-03	3.076	6.49	39.55	2.82	5.77	40.55	2.98	6.37	40.99
DARR	13-Dic-03	3.044	6.14	38.67	2.79	5.42	39.67	2.94	6.01	40.05
DARR	17-Dic-03	3.135	6.56	39.6	2.88	5.84	40.60	3.03	6.42	40.99
DARR	24-Dic-03	3.101	6.31	39.41	2.85	5.60	40.41	2.99	6.16	40.77
DARR	31-Dic-03	3.153	6.72	39.27	2.90	6.01	40.27	3.04	6.56	40.60
DARR	07-Ene-04	3.039	6.51	38.76	2.78	5.79	39.76	2.92	6.32	40.02
DARR	14-Ene-04	3.158	6.37	38.98	2.88	5.60	40.18	3.04	6.18	40.25
DARR	21-Ene-04	3.046	6.22	39.06	2.77	5.45	40.26	2.93	6.04	40.40
DARR	28-Ene-04	3.097	7.17	39.47	2.82	6.40	40.67	2.99	6.98	40.88
DARR	04-Feb-04	3.162	6.47	39.14	2.89	5.70	40.34	3.05	6.30	40.59
DARR	11-Feb-04	3.055	6.63	40.82	2.78	5.86	42.02	2.94	6.45	42.40
DARR	18-Feb-04	3.165	6.74	39.76	2.89	5.97	40.96	3.05	6.59	41.78
DARR	25-Feb-04	3.043	6.41	41.52	2.77	5.70	42.84	2.93	6.27	43.63
DARR	03-Mar-04	3.086	7.02	40.26	2.82	6.31	41.58	2.97	6.86	42.23

La Tabla 22 muestra las características obtenidas de los datos analíticos, los datos corregidos por media aritmética, y media ponderada. No se presenta gran variación y los valores de desviación son muy cercanos. Sin embargo se aplica una corrección debido a que los análisis no se hicieron en una sola corrida.

Tabla 22. Comparación de características de los datos en mg/L de datos analíticos (*), datos corregidos por media aritmética (@), datos corregidos por media ponderada (#).

Dos Arroyos *

	F	Cl	SO ₄ ²⁻
Numero de valores	77	77	77
Media	3.11	6.65	39.77
Desviación estándar	0.07	0.54	1.26
Coefficiente de variación	2.25	8.12	3.16

Dos Arroyos @

	F	Cl	SO ₄ ²⁻
Numero de valores	77	77	77
Media	2.845	6.2291	40.802
Desviación estándar	0.1069	0.75259	1.299
Coefficiente de variación	3.7	12	3.18

Dos Arroyos #

	F	Cl	SO ₄ ²⁻
Numero de valores	77	77	77
Media	2.994	6.5735	41.321
Desviación estándar	0.08199	0.5807	1.4029
Coefficiente de variación	2.7	8.8	3.3

VI RELACION CON SISMOS

Se presentan las muestras del monitoreo semanal de aniones, llevado a cabo en los manantiales Dos Arroyos y Coacoyul con 77 y 80 muestras respectivamente. El muestreo semanal en ambos manantiales se llevó a cabo en el mismo día, durante el periodo comprendido del 18 de octubre 2002 al 05 marzo de 2004. Los sismos (SSN) registrados entre las coordenadas geográficas 16.33 a -17.2 de latitud norte y 99.85 a 99.34 de longitud oeste (Figura 17 y Tabla 23).

El sismo de mayor magnitud en el área de estudio fue de $M = 4.8$ ocurrido el 04 de enero de 2004, al SW de los manantiales (Figura 17 y Tabla 23, sismo No. 56).

Otros dos sismos con magnitud de 4.3 y 4.2, ocurridos el 22 de junio de 2003 y el 02 de enero de 2004, respectivamente (Figura 17 y Tabla 23, sismos No. 41 y 53); estos sismos ocurrieron cercanos al sismo (No 56, fig.17). En el momento de ocurrencia de estos sismos no se asocia a ninguna anomalía en los iones analizados, de ambos manantiales. Las distancias de ocurrencia para el manantial Dos arroyos son de ~33 km y para el manantial Coacoyul es de 27 km de distancia hipocentral. Esto quiere decir que para la zona sismogénica de ocurrencia de estos sismos con su distancia hipocentral y magnitudes de 4.2-4.8 no se detectaron anomalías para las especies químicas analizadas, que tengan relación con sismicidad.

En el manantial Dos arroyos ocurrió una posible anomalía, (Figura 18) en el ión Cl por lo que se repitieron los análisis de las muestras del 8, 15 y 22 de enero de 2003 (tabla 23). La anomalía fue confirmada y se registró en el ion Cl , se asocia con un sismo ocurrido el día 16 de enero de 2003 a las 6:40 (hora de Greenwich), localizado epicentralmente a 2 km al NE del manantial Dos Arroyos (Figura 17 y Tabla 23, sismo No 16). La magnitud del sismo fue de 4.0 M, con distancia epicentral de 26 ± 10 Km. con respecto al manantial.

La anomalía registrada en el manantial Dos Arroyos puede relacionarse con un precursor químico debido a que hubo un cambio en el ión cloruro que representa el 72.8 % con respecto a la media aritmética del este ión.

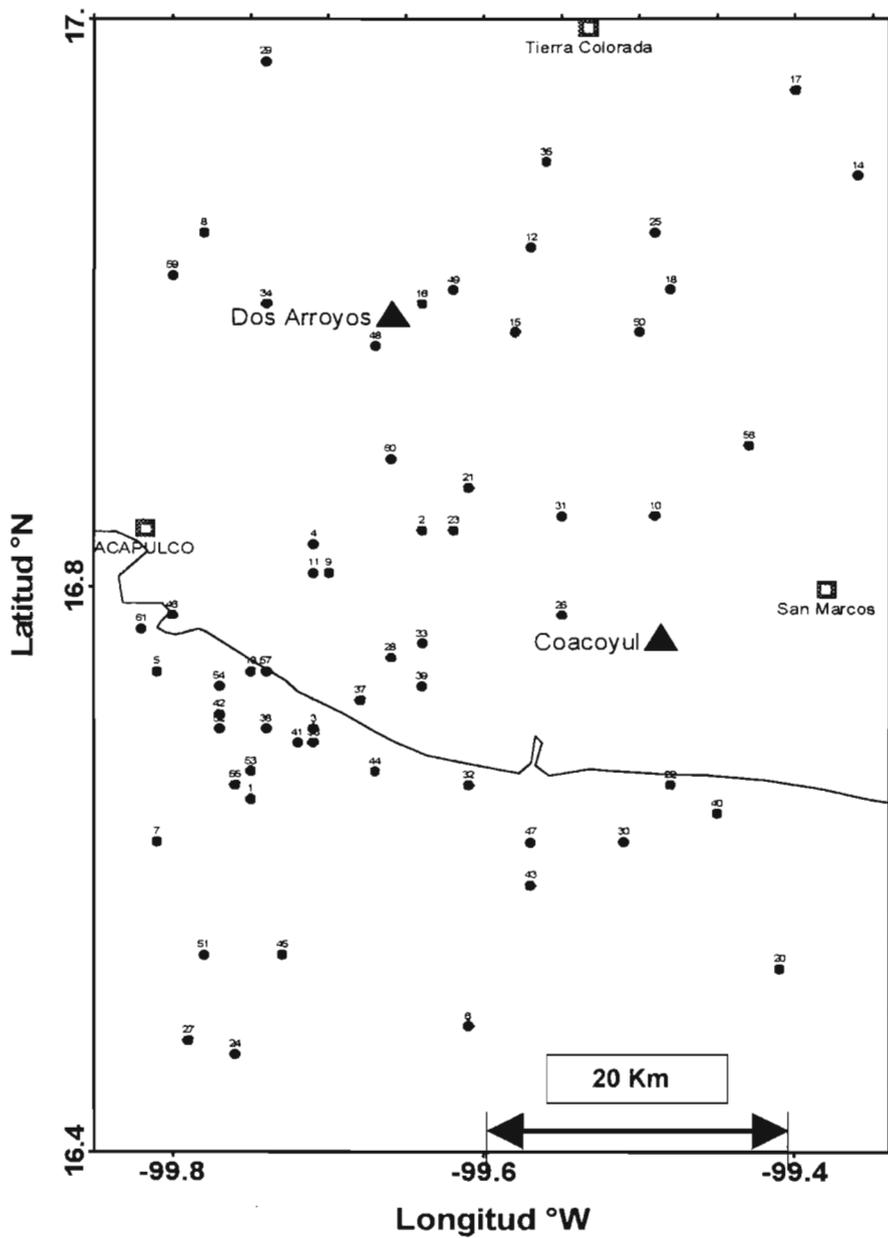


Figura 17. Localización de manantiales y sismos con magnitud ≥ 3.9 .

Tabla 23. Sismos registrados en el periodo de monitoreo. Se presenta localización, magnitud, profundidad. Así mismo se muestra la distancia hipocentral (D), distancia epicentral (d) e intensidad (I). La hora se presenta en hora Greenwich

Sismos	Fecha	Manantial					Dos Arroyos			Coacoyul		
		hora	LN	LW	Pof.	Mag.	d	D	I	d	D	I
1	18-Oct-02	2 51 14.3	16.65	-99.75	13	3.4	37	39	-8.6	32	34	-8.4
2	21-Oct-02	17 47 4.1	16.84	-99.64	9	3.7	16	18	-7.2	19	21	-7.4
3	28-Oct-02	21 26 59.0	16.7	-99.71	5	3.8	31	32	-7.8	26	26	-7.5
4	30-Oct-02	7 25 13.3	16.83	-99.71	5	3.6	18	18	-7.3	26	26	-7.8
5	09-Nov-02	20 15 26.3	16.74	-99.81	16	3.7	31	35	-8.1	36	39	-8.2
6	12-Nov-02	19 39 13.6	16.49	-99.61	4	3.6	53	53	-8.7	32	32	-8.1
7	29-Nov-02	17 7 51.7	16.62	-99.81	3	3.7	43	43	-8.3	39	39	-8.2
8	01-Dic-02	13 22 47.0	17.05	-99.78	12	3.6	15	19	-7.4	45	46	-8.5
9	18-Dic-02	13 14 43.7	16.81	-99.7	9	3.5	20	21	-7.6	24	26	-7.9
10	22-Dic-02	4 13 44.5	16.85	-99.49	8	4	24	25	-7.2	9	12	-6.3
11	25-Dic-02	0 20 41.5	16.81	-99.71	5	3.5	20	20	-7.6	25	26	-7.9
12	25-Dic-02	7 12 45.0	17.04	-99.57	7	3.9	11	13	-6.5	31	32	-7.6
13	29-Dic-02	22 52 44.2	16.74	-99.75	5	3.5	28	29	-8.1	29	30	-8.1
14	09-Ene-03	8 26 18.8	17.09	-99.36	16	3.5	35	38	-8.4	37	41	-8.5
15	11-Ene-03	0 51 38.9	16.98	-99.58	51	3.7	9	52	-8.5	25	57	-8.6
16	16-Ene-03	6 40 1.5	17	-99.64	26	4	2	26	-7.2	30	40	-7.8
17	25-Ene-03	21 52 42.2	17.15	-99.4	36	3.5	33	49	-8.7	42	55	-8.9
18	26-Ene-03	11 52 12.8	17.01	-99.48	50	3.5	20	54	-8.8	26	56	-8.9
19	18-Feb-03	18 6 19.7	17.01	-100.5	8	3.4	88	88	-9.6	110	110	-9.9
20	25-Feb-03	20 5 34.0	16.53	-99.41	9	4.2	56	57	-7.9	26	27	-7.1
21	27-Feb-03	9 38 42.9	16.87	-99.61	27	3.7	14	30	-7.8	18	32	-7.9
22	12-Mar-03	6 10 29.3	16.66	-99.48	15	3.2	40	43	-8.9	11	18	-7.8
23	15-Mar-03	5 45 26.2	16.84	-99.62	3	3.5	16	17	-7.3	17	17	-7.4
24	17-Mar-03	10 36 26.7	16.47	-99.76	10	3.9	56	57	-8.4	43	44	-8.1
25	20-Mar-03	5 54 46.4	17.05	-99.49	34	4.1	20	39	-7.6	30	46	-7.8
26	20-Mar-03	9 4 12.3	16.78	-99.55	16	3.7	25	30	-7.8	7	18	-7.1
27	21-Mar-03	9 2 42.7	16.48	-99.79	5	3.7	56	56	-8.6	45	45	-8.4
28	29-Mar-03	16 3 10.0	16.75	-99.66	2	3.5	25	25	-7.9	19	19	-7.5
29	31-Mar-03	8 14 2.7	17.17	-99.74	17	3.4	21	27	-8.1	52	54	-8.9
30	07-Abr-03	3 18 6.6	16.62	-99.51	13	3.7	42	44	-8.3	15	20	-7.3
31	07-Abr-03	23 42 22.2	16.85	-99.55	30	4	19	36	-7.6	12	32	-7.5
32	08-Abr-03	20 2 49.0	16.66	-99.61	15	3.7	35	38	-8.2	17	23	-7.5
33	14-Abr-03	22 38 57.2	16.76	-99.64	6	3.5	24	25	-7.8	17	18	-7.4
34	18-Abr-03	1 34 59.0	17	-99.74	43	3.4	9	44	-8.7	38	57	-9.1
35	23-Abr-03	6 54 2.5	17.1	-99.56	25	3.6	16	30	-7.9	37	44	-8.5
36	03-May-03	16 42 3.2	16.75	-99.93	18	3.9	39	43	-8.1	49	52	-8.3
37	08-May-03	22 37 19.0	16.72	-99.68	7	3.4	29	29	-8.2	22	23	-7.9
38	15-May-03	15 9 3.7	16.7	-99.74	10	3.5	32	33	-8.2	29	31	-8.1
39	24-May-03	20 34 26.5	16.73	-99.64	3	3.3	27	28	-8.2	17	18	-7.6
40	25-May-03	6 13 20.1	16.64	-99.45	12	3.6	44	45	-8.5	13	18	-7.3

Sismos	Fecha	Hora	Manantial			Prof.	Mag.	Dos Arroyos			Coacoyul		
			LN	LW				d	D	I	d	D	I
41	22-Jun-03	1 52 36.5	16.69	-99.72	10	4.3	32	34	-7.2	27	29	-6.9	
42	30-Jun-03	21 23 58.7	16.71	-99.77	5	3.4	32	32	-8.3	32	32	-8.3	
43	04-Jul-03	17 36 40.5	16.59	-99.57	11	3.9	43	45	-8.1	20	23	-7.2	
44	29-Jul-03	7 9 54.7	16.67	-99.67	4	4.3	34	34	-7.2	23	23	-6.7	
45	30-Ago-03	8 26 11.3	16.54	-99.73	5	3.6	48	48	-8.6	36	36	-8.2	
46	04-Sep-03	14 25 20.7	16.78	-99.8	2	3.9	27	27	-7.4	35	5	-7.7	
47	03-Oct-03	8 13 11.8	16.62	-99.57	26	3.7	40	48	-8.4	18	31	-7.9	
48	17-Oct-03	4 6 49.2	16.97	-99.67	34	3.8	2	34	-7.8	30	45	-8.2	
49	19-Oct-03	19 59 41.7	17.01	-99.62	34	3.5	5	34	-8.3	30	45	-8.6	
50	02-Nov-03	21 15 55.4	16.98	-99.5	15	4.1	18	23	-6.9	23	28	-7.2	
51	12-Nov-03	7 11 3.0	16.54	-99.78	2	4.2	50	49	-7.8	40	40	-7.6	
52	15-Nov-03	2 20 24.2	16.7	-99.77	7	3.5	33	34	-8.2	32	33	-8.2	
53	02-Ene-04	22 5 18.1	16.67	-99.75	5	4.2	35	36	-7.4	31	31	-7.2	
54	02-Ene-04	22 14 1.0	16.73	-99.77	1	3.5	30	30	-8.1	32	32	-8.2	
55	02-Ene-04	23 52 7.6	16.66	-99.76	5	3.5	37	37	-8.3	32	33	-8.2	
56	04-Ene-04	5 1 35.7	16.69	-99.71	5	4.8	32	33	-6.4	26	26	-6.2	
57	04-Ene-04	8 12 6.8	16.74	-99.74	4	3.4	28	28	-8.1	28	29	-8.2	
58	23-Ene-04	3 48 13.1	16.9	-99.43	15	3.5	27	31	-8.1	16	22	-7.7	
59	01-Mar-04	6 46 37.5	17.02	-99.8	54	3.7	16	56	-8.6	44	70	-8.9	
60	03-Mar-04	9 31 10.1	16.89	-99.66	14	3.8	11	17	-6.8	24	27	-7.6	
61	05-Mar-04	15 48 47.0	16.77	-99.82	10	3.6	29	31	-7.9	37	38	-8.3	

Para el día 8 de enero de 2004, en el ion Cl, es decir 8 días antes de la ocurrencia del sismo, se presenta un incremento de 0.89 ppm, en este mismo ión. El incremento con respecto a la media representa el 13.2 %, Sin embargo esta anomalía no sobrepasa el error de dos veces la desviación estándar (Tabla 22 y Figura 18).

Si se dejará fuera el cambio ocurrido el día 8 de enero, y solo se toma la anomalía principal ocurrida el 16 de enero de 2003 y se considera la hora local (6 horas menos) entonces, se puede tener un claro precursor en el ión cloruro, ya que la muestra fue recolectada 7 A.M y el sismo ocurrió el día 16 de enero a las 0:40 (hora local); por lo tanto el precursor funciona con 17 horas y 40 minutos con anticipación, para este manantial.

La respuesta post-sísmica es evidente ya que para el día 22, la anomalía en el ión cloruro todavía estaba presente (Tabla 21 y Figura 18), registrándose un

valor de 7.44 ppm el cual es un valor de 19.6 % por encima de la media aritmética que es de 6.22 ppm para el ión cloruro.

La Figura 18 muestra en la parte superior un apartado donde se grafica I que es una relación teórica de Dobrovolsky et al (1979) entre la deformación ϵ , la magnitud M y la distancia H , esta relación es muy parecida a la utilizada por Igarashi y Wakita 1990, Sato et al (1992) y Winderman y Major (1967). El valor de I es una medida de deformación con respecto al sismo y al sitio de observación en donde cualquier cambio de precursores ya sean geofísicos y/o geoquímicos pueden afectar al sitio de observación, en este caso al manantial Dos Arroyos.

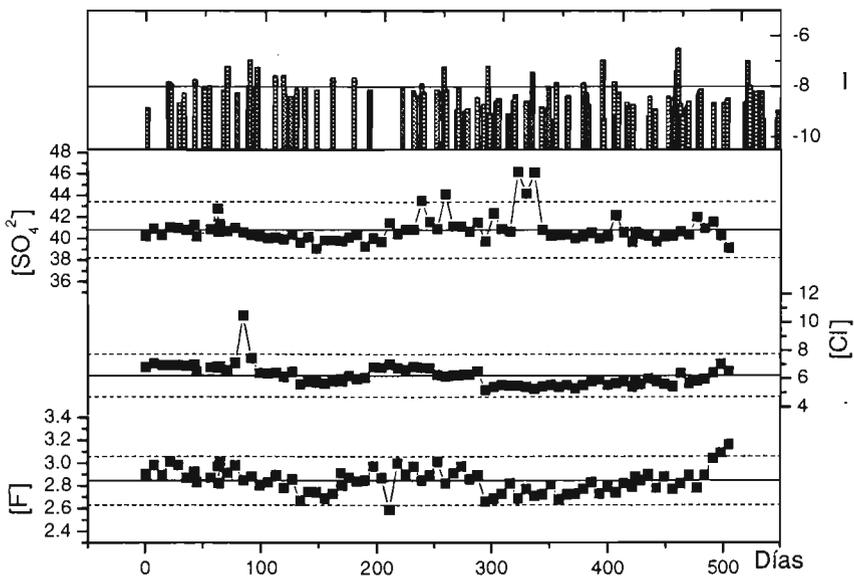


Figura 18. Serie de tiempo del manantial Dos arroyos. Comportamiento de los iones F^- , Cl^- y SO_4^{2-} en ppm; la anomalía en ion Cl^- y F^- relacionada con un sismo de magnitud 4.0.

Para calcular la intensidad se toman en cuenta la distancia que existe del manantial al sismo (distancia epicentral) y la profundidad del sismo (distancia hipocentral), por medio de la ecuación 11

$$I = 1.3 \times M - 3 \log D - 8.19 \quad \text{Ec.14}$$

en donde M es la magnitud del sismo y D es la distancia hipocentral.

Relacionando I con la distancia hipocentral y la distancia epicentral se comprende cual sismo es el que puede afectar un manantial, esto es tomando en cuenta que el sismo 16 tiene una distancia hipocentral de 26 Km con respecto a Dos Arroyos y una distancia de 40 Km con respecto a Coacoyul. Así mismo presenta una I para Dos Arroyos de -7.24 y para Coacoyul de -7.8 . Siendo que los valores de > -8 serán los que en un momento dado afectaran el comportamiento de un manantial.

Nos damos cuenta que para el manantial Coacoyul tiene una I menor y que las dos intensidades son mayores a -8 , pero hay que tomar en cuenta que también existe una mayor distancia hipocentral del manantial Coacoyul que la que existe al manantial Dos Arroyos. Lo que se traduce en una menor interacción de este sismo con el manantial Coacoyul.

En las cercanías del manantial Coacoyul ocurrió un sismo con magnitud de $3.9 M_L$ y 7 km de profundidad a 10 km al NE del manantial (25-Dic-2002). Sin presentar o estar relacionada con ningún movimiento en la línea base de los manantiales Dos Arroyos y Coacoyul.

Otro sismo de magnitud $4.1 M_L$ y 34 km de profundidad, ocurrió a 20 km al NE del manantial (20-Marzo-2003), en la ocurrencia de estos sismos no se obtuvo respuesta en los iones analizados, tanto en Dos Arroyos como en Coacoyul.

Los datos obtenidos en el manantial el Coacoyul no indican la existencia de alguna anomalía. Siendo que la ocurrencia de sismos y la cercanía de los mismos indicarían una mayor interacción de los sismos con este manantial. Un claro ejemplo es el sismo 30 ocurrido el día (7-Abr-03) con una magnitud de 3.7 y con

una distancia de 20 Km, presentado una I de -7.28 . En este ejemplo se ve claramente que existen los elementos necesarios para que exista un cambio en el comportamiento del manantial, lo cual no ocurre. Esto nos indica que no todos los sismos tendrán un impacto en los manantiales.

En este manantial no se presenta relación con sismos ocurridos dentro del periodo de muestreo, ni con la anomalía, señalada en el manantial Dos Arroyos.

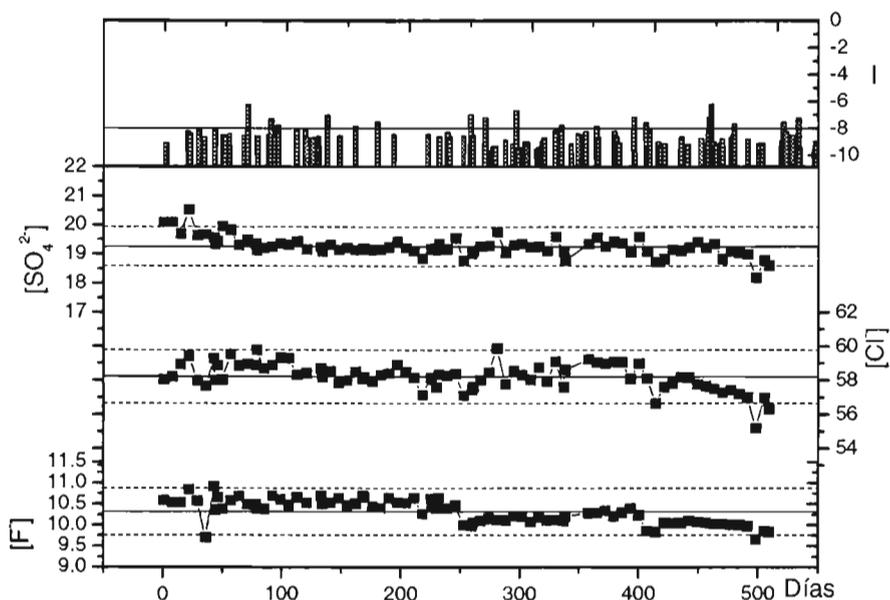


Figura 19. Serie de tiempo del manantial Coacoyul. Comportamiento de los iones F^- , Cl^- y SO_4^{2-} en ppm.

El comportamiento de los iones en los manantiales Coacoyul y Dos arroyos evidencian zonas sismogénicas diferentes al no presentar respuesta para los mismos sismos ocurridos en un radio de 15 km, así mismo las concentraciones en los dos manantiales presentan diferencias que pueden observarse en las Figuras

18 y 19; en el ion F , Cl y SO_4^{2-} los valores para el manantial Dos Arroyos son de 2.8, 6.2, 40.8 respectivamente, mientras que para el manantial Coacoyul en estos mismos iones son de 10.5 mg/L, 58 mg/L y 19 mg/L (F , Cl y SO_4^{2-}).

CONCLUSIONES

1. Se aplicó un método de cromatografía de líquidos con las características de ser confiable, rápido y de bajo costo. El cromatógrafo de líquidos utilizado Metrohm 761 muestra una gran versatilidad en vista de que se puede minimizar el tiempo de análisis, y aplicarlo a una muestra específica.

2. El método aplicado se utilizó y detalló con el fin de poder aplicarlo en un futuro a otros proyectos en los que se requiera un estudio de comportamiento de aguas naturales, (basado en el comportamiento de los iones). El método utilizado en el departamento de Vulcanología del Instituto de Geofísica es considerado apto para este tipo de estudios, viendo que los parámetros obtenidos, como la confiabilidad y reproducibilidad de los análisis son muy altos.

3. El método se aplicó a un monitoreo semanal con el objetivo de detectar anomalías geoquímicas y relacionarlas con sismicidad. El estudio se llevó a cabo en dos manantiales termales ubicados en el estado de Guerrero. Así mismo se obtuvieron parámetros geoquímicos de los grupos de manantiales relacionados con los manantiales elegidos para el monitoreo "hidrosísmico".

4. Al final de un largo periodo de monitoreo, alrededor de dos años y 80 muestras obtenidas se descubrieron anomalías geoquímicas. Se descubrió una anomalía geoquímica en el manantial Dos Arroyos, esta comenzó el día 8-Ene-03 y terminó el día 22-Ene-03 observándose el máximo de esta el día 15-Ene-03. Esta anomalía está relacionada a un sismo ocurrido el día 16-Ene-03 con una magnitud $M_L = 4$. Con epicentro a ~26 Km de la ubicación del manantial.

RECOMENDACIONES

1. Se recomienda hacer un monitoreo mas continuo ya que se observa en la anomalía encontrada un cambio muy brusco, siendo que dentro de la semana antes del máximo se pudo observar un cambio más gradual. Con este motivo se recomienda para este tipo de trabajo obtener al menos dos muestras por semana con la finalidad de representar mejor las anomalías existentes.

2. Se recomienda incluir datos de cationes ya que el comportamiento de las aguas termales implica una interacción de las sales disueltas con su entorno. Para esto se recomienda utilizar supresor de conductividad en aguas de alto pH y alta conductividad, esto se recomienda ya que en este estudio se presentaron problemas al hacer los análisis de los cationes, y esto ocurrió debido a que el cromatógrafo para cationes no contaba con modulo supresor.

REFERENCIAS

- Drever I. James 1982. The Geochemistry of Natural Waters Ed. Prentice-Hall
- Harris. D. 2001. Análisis Químico cuantitativo Ed. Iberoamerica
- I.P.Dobrovolsky, S.I. Zobkov and V.I. Miachkin. 1979. Estimation of the Size of Earthquake Preparation Zones. *Pegeoph*, vol. 117.
- Igarashi, G. and Wakita H. (1990). Groundwater radon anomalies associated with earthquakes. *Tectonophys.* 180, 237-254.
- J.C.Miller, 1993. Estadística para Química Analítica ED. Addison-Wesley, Iberoamericana, S.A.
- Lawson, A.C. 1908. The California earthquake of April 18, 1906, report of the State earthquake investigation committee, Sacramento, Calif.
- Nishenko y Singh 1987a y 1987b; Nishenko, S.P. y Singh, S.K. 1987. Conditional probabilities for the recurrence of large and great interplate earthquakes along the Mexican Subduction Zone. *Bull. Seism. Soc. Am.* 77: 2095 - 2114.
- Ramírez-Guzmán A., Taran Y.A., Armienta M.A. 2004, Geochemistry and origin of high-pH thermal springs in the Pacific coast of Guerrero, Mexico.- *Geofísica Int.*, 43, 415-425.
- Ramírez-Guzmán Alejandro H., Taran Yuri y Bernard Romero Rubén . 2004. Variaciones hidroquímicas de aguas termales de Guerrero, México y su relación con sismicidad. Entendimiento del flujo del agua subterránea, desde la escala local a la regional. Congress XXXIII IAH & 7^o-ALHSUD to be held in Zacatecas, 11th to 15th October 2004.
- Ramírez-Guzmán Alejandro H., Taran Yuri y Bernard Romero Ruben 2004. Variaciones químicas e isotópicas en manantiales termales de la costa de Guerrero, relacionados con la sismicidad. *Unión Geofísica Mexicana. GEOS.*
- Shafer, H. Laubli, M, and Dorlg, R. 2003. Ion Chromatography. Metrohm Monograph 50143 Printed in Switzerland.
- N. Segovia, S. De La Cruz-Reyna, M. Mena, E. Ramos, M. Monnini, J. L. Seidel, *Nat Haz.*, 1 (1989) 319.

Singh, S. K., Mortera, F. 1991. Source time functions of large Mexican Subduction Earthquakes, morphology of the Benioff Zone, age of the plate and their Tectonic Implications. *J. Geophys. Res.* 96: 21487-21502

Skoog D. A. and F. J., 1995. *Química Análítica* Ed. McGraw-Hill, Sexta edición.

Swars y Krull, 1997. *Analytical method development and Validation*. Marcel Dekker Inc.

Sugisaki, R. Ito K. Nagamine I. 1996. Gas geochemical change at mineral springs associated with the 1995 southern Hyogo earthquake $M = 7.2$, Japan. *Earth Planet Sci. Lett.*, 139, 239-249.

Torres R. V. Arellano V.C. Barragán R.M. Gonzáles P. E. Herrera J.F. Santoyo E. G. Venegas S.S. 1993. *Geotermia en México*. Programa universitario de energía, Coordinación de la Investigación científica UNAM. Documentos de análisis y perspectiva del programa universitario de energía.

Toutain, J.P.; Muñoz, M; Poitrasson, F.; Lienard A. C. 1997. Springwater chloride ion anomaly prior to a $M_L=5.2$ Pyrenean earthquake. *Earth and Planetary Science Letters*, 149: 113-119.

Toutain, J.P., Baubron, J.C., 1999. Gas geochemistry and seismotectonics : a review. *Tectonophysics*, 304: 1-27.

Tsunogai, U y Wakita H. 1995. Precursory chemical change in ground water: Kobe earthquake Japan, *Science*, 269, 61-63.

Tsutomu Sato, Hiroshi Wakita, Kenji Notsu and George Igarashi. (1992). Anomalous hot spring water changes: Possible precursors of the 1989 volcanic eruption of the coast of the Izu Peninsula.

Váldez-González D.A y Novelo-Casanova. 1997. The western Guerrero, Mexico, seismogenic zone from the microseismicity associated to the 1979 Petatlan and 1985 Zihuatanejo earthquakes. *Tectonophysics*. 287 (1998) 21-277.

Winderman, C.J. and Major, M.W. (1967) Strain steps associated, with earthquakes. *Bull. Seismol. Soc. Am.* 57, 1429-1433.