



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA  
CENTRO DE GEOCIENCIAS

**DETERMINACIÓN DE HALÓGENOS POR CROMATOGRFÍA IÓNICA EN  
INCLUSIONES FLUIDAS POR EL MÉTODO CRUSH-LEACH: VALIDACIÓN Y  
APLICACIÓN A ROCAS CARBONATADAS DEL GOLFO DE MÉXICO.**

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
**MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA TIERRA**

PRESENTA:  
**GABRIELA HERNÁNDEZ QUEVEDO**

**DR. GILLES LEVRESSE**  
CENTRO DE GEOCIENCIAS  
TUTOR

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR

<b>Dra. Ofelia Morton Bermea</b>	Instituto de Geofísica	<b>PRESIDENTE</b>
<b>Dra. María Teresa Orozco Esquivel</b>	Centro de Geociencias	<b>VOCAL</b>
<b>Dr. Gilles Levresse</b>	Centro de Geociencias	<b>SECRETARIO</b>
<b>Dra. Maricela González Leal</b>	CEACA-UAQ	<b>SUPLENTE</b>
<b>M.C. María Carolina Muñoz Torres</b>	Centro de Geociencias	<b>SUPLENTE</b>

MÉXICO, D. F. FEBRERO 2014



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## DEDICATORIAS

Primeramente a Dios por no dejarme desistir.

A toda mi familia que siempre ha estado conmigo y me apoya incondicionalmente.

A mi ángel en el Cielo que me acompaña todos los días de mi vida, a ti papi.

Al motor de mi vida, mi ángel aquí en la Tierra...gracias mami por confiar siempre  
en mí.

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada durante la realización de este proyecto.

Agradezco de manera especial al Dr. Gilles Levresse por todas sus enseñanzas y consejos en este proceso académico, por haberme facilitado siempre los medios suficientes para llevar a cabo todas las actividades propuestas, por el tiempo que dedicó en la dirección de esta tesis, su paciencia, confianza y amistad durante este largo trayecto.

Agradezco profundamente a la Dra. Teresa Orozco Esquivel su aportación y orientación acerca de la mejor forma de expresar los resultados del proyecto, por todo el tiempo dedicado a la revisión de este trabajo...muchas gracias.

A la Dra. Ofelia Mortón Bermea por los valiosos comentarios realizados para mejorar este trabajo.

A la Dra. Maricela Leal por las observaciones y orientación que recibí durante esta revisión.

Un especial agradecimiento a la M.C. María Carolina Muñoz Torres, por las enseñanzas y conocimiento transmitido, por el tiempo dedicado a mi formación, gracias por nunca dejar de creer en mí, al fin veo culminar una etapa de mi formación y créeme en parte te lo debo a ti.

Agradezco a mis profesores por sus enseñanzas, Dra. Marina Vega González, M.C. María Carolina Muñoz Torres, Ing. José Solorio Munguía, Dr. Gilles Levresse, Dr. Alejandro Carrillo Chávez, Dra. Dora Carreón Freyre, M.C. Sara Solís Valdez, Dr. Adrián Ortega Guerrero.

Mi mas sincero agradecimiento a la Lic. Marta Pereda Miranda asistente del posgrado en Ciencias de la Tierra, por todo el esfuerzo realizado con los trámites académicos, por la asesoría brindada y sobre todo por su amistad.

Agradezco a la Dra. Teresa Orozco Esquivel y a la M.C. María Carolina Muñoz Torres, responsable y encargada del Laboratorio de Geoquímica Ambiente y Geoquímica de Aguas por permitirme y facilitarme realizar mi proyecto satisfactoriamente.

Al Sr. Juan Tomás Vázquez Ramírez encargado del Taller de laminación, por el apoyo brindado para la preparación de mis muestras.

Agradezco a la Dra. Carmen Aceves y a la M.C. María Guadalupe Delgado, responsable y encargada del laboratorio de Metabolismo Energético del Instituto de Neurobiología de la UNAM por el apoyo que me brindaron en la realización de este trabajo.

Agradezco a la Dra. Marina Vega González por el apoyo brindado en el análisis de mis muestras y por su sincera amistad.

Agradezco al Dr. Juan Martín Gómez González, M.C. Sara Solís, Lic. Guadalupe Hernández Olascoaga, Ing. Carlos Hernández Cabrera, Ing. Jesús Silva, Lic. Araceli Rivera, Fabián Quijas, Rodolfo Hernández, del Centro de Geociencias por toda la ayuda y amistad recibida durante mi estancia.

Agradezco a Vicente Méndez y a su familia por el apoyo incondicional brindado durante este tiempo.

A mis amigos de toda la vida, Mónica Arias, Nancy Larrainzar, Gladys Espinoza, Karina Bustos, Ingrid Paniagua y Filiberto González gracias por su apoyo y valiosa amistad

A mis compañeros....

No podrían faltar los buenos amigos que se forjaron en esta estancia, gracias, Rodrigo León, Maria Isabel, Rocha, Erik Salas, Paulina Patiño, Eliseo Hernández, Daniele Dell'Érba, Ignacio Ortiz, gracias por todos los buenos momentos.

Un agradecimiento muy grande a Paola Botero, Ángel Figueroa, Rosa María Aparicio, Myrna Pérez, Berlaine Ortega, Rossana Bonasia, Ángeles Caballero, Daniela Calvo, Cynthia Córdova y Brenda Moreno, por la amistad y el apoyo brindado, por esas buenas y largas pláticas.

A Norma L. Cruz Ortiz, no tengo palabras para agradecerte todo tu apoyo, paciencia, toooda tu ayuda pero sobre todo tu amistad, gracias de verdad por estar a mi lado todo este tiempo.

A Marco Caballero gracias por toda la alegría y motivación que me trajiste nuevamente y por este último empujoncito para concluir este trabajo.

Les agradezco de todo corazón a todos por cada consejo, comentario y hasta regaño brindado para mejorar este trabajo, sin ustedes este largo camino hubiera sido mucho más complicado.

## ÍNDICE

<b>DEDICATORIA</b>	ii
<b>AGRADECIMIENTOS</b>	iii
<b>ÍNDICE DE TABLAS</b>	ix
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b>	xii
<b>RESÚMEN</b>	xiv
<b>I INTRODUCCIÓN</b>	1
<b>1.1 Objetivo General</b>	3
<b>1.1 Objetivos Particulares</b>	3
<b>II MARCO TEÓRICO</b>	5
<b>2.1 Importancia de los halógenos en la geología</b>	5
<b>2.2 Estudio de halógenos en aguas de formación</b>	7
2.2.1 Naturaleza de las aguas de formación	7
2.2.2 Halógenos en aguas de formación de ambientes sedimentarios	9
2.2.3 Procesos que afectan la concentración de halógenos en aguas de formación	11
<b>2.3 Análisis de halógenos en aguas de formación</b>	13
2.3.1 Inclusiones Fluidas	14
2.3.2 Técnicas para el análisis de halógenos en inclusiones fluidas <i>in situ</i>	16
2.3.3 Método de extracción crush-leach de inclusiones fluidas	19
2.3.4 Cromatografía de líquidos de alta eficacia HPLC	20
2.3.4.1 Cromatografía de intercambio iónico	23
<b>2.4 Validación de métodos analíticos</b>	32
2.4.1 Clasificación de métodos analíticos	33
<b>2.5 Parámetros de validación</b>	35
2.5.1 Selectividad	35
2.5.2 Linealidad e intervalo de trabajo	35
2.5.3 Límites	39
2.5.3.1 El límite crítico ( $L_{\text{crítico}}$ )	42
2.5.3.2 Límite de detección del método (LDM)	42
2.5.3.3 Límite de cuantificación (LC)	43
2.5.4 Sensibilidad	43
2.5.5 Exactitud	44
2.5.5.1 Veracidad	45
2.5.5.2 Precisión	48

<b>III GEOLOGÍA REGIONAL DEL SURESTE DEL GOLFO DE MÉXICO</b>	<b>53</b>
<b>3.1 Introducción</b>	<b>53</b>
<b>3.2 Secuencia estratigráfica regional</b>	<b>54</b>
<b>3.3 Cuencas Petroleras</b>	<b>56</b>
<b>IV METODOLOGÍA Y EQUIPOS</b>	<b>58</b>
<b>4.1 Ubicación de núcleos</b>	<b>58</b>
<b>4.2 Preparación de la muestra por el método crush- leach para el análisis de halógenos</b>	<b>59</b>
<b>4.3 Análisis de halógenos por cromatografía de intercambio iónico</b>	<b>62</b>
4.3.1 Reactivos y muestras de referencia	62
4.3.2 Instrumentación para cromatografía de intercambio iónico	65
4.3.3 Análisis de muestras por cromatografía de intercambio iónico	67
<b>V RESULTADOS</b>	<b>70</b>
<b>5.1 Resultados de la validación del método</b>	<b>70</b>
5.1.1 Resultados de selectividad	71
5.1.1.1 Resultados de selectividad para el método 2A	71
5.1.1.2 Resultados de selectividad para el método 2B	73
5.1.2 Resultados de linealidad e intervalo de trabajo	74
5.1.2.1 Resultados de linealidad para los métodos 2A y 2B	74
5.1.2.2 Resultados del intervalo de trabajo para los métodos 2A y 2B	77
5.1.3 Resultados del $L_{\text{crítico}}$ , LDM y LC para los métodos 2A y 2B	78
5.1.4 Resultados de sensibilidad de los métodos 1B, 2A y 2B	81
5.1.5 Resultados de exactitud	81
5.1.5.1 Resultados de sesgo para el método 2A	82
5.1.5.2 Resultados de sesgo para el método 2B	83
5.1.5.3 Resultados de recuperación del método 2A	83
5.1.6 Resultados de precisión	88
5.1.6.1 Resultados de la repetibilidad del instrumento. Método 2A	89
5.1.6.2 Resultados de repetibilidad del método 2A	90
5.1.6.3 Resultados de precisión intermedia. Método 2A	91
5.1.6.4 Resultados de la repetibilidad del instrumento. Método 2B	93
5.1.6.5 Resultados de repetibilidad del método 2B	94
5.1.6.6 Resultados de precisión intermedia. Método 2B	95
<b>VI APLICACIÓN DEL ESTUDIO DE HALÓGENOS EN LA CUENCA DEL SURESTE</b>	<b>96</b>
<b>6.1 Consideraciones para la selección de las muestras</b>	<b>96</b>
<b>6.2 Resultados del análisis de halógenos en inclusiones de las muestras estudiadas de la Cuenca del Sureste del Golfo de México</b>	<b>102</b>
6.2.1 Área 2: Cuenca	104
6.2.2 Área 3: Alto de Akal	106

6.2.3 Área 5: Plataforma	109
<b>6.3 Relaciones molares de halógenos en las muestras estudiadas de la Cuenca del Sureste.</b>	<b>113</b>
<b>VII CONCLUSIONES</b>	<b>116</b>
<b>VIII PERSPECTIVAS</b>	<b>121</b>
<b>IX REFERENCIAS</b>	<b>122</b>
<b>Anexo 1</b>	<b>131</b>
<b>Anexo 2</b>	<b>136</b>

## LISTA DE TABLAS

Tabla	Título	Página
2.1	Iones mayores en la hidrosfera	6
2.2	Ejemplos de la composición natural del agua en diferentes localidades y ambientes (todas las concentraciones en mg/L)	7
2.3	Variaciones de la salinidad en diferentes tipos de agua	9
2.4	Parámetros a evaluar según el nivel de normalización del método	34
2.5	Valores aceptables de recuperación en función de la concentración del analito según la AOAC	47
4.1	Concentración (mg/l) de los patrones de calibración y de las muestras control MCL y SClyF para el método 1B	63
4.2	Concentración (mg/l) de los patrones de calibración y de las muestras control MCL y SClyF para el método 2A	63
4.3	Concentración (mg/l) de los patrones de calibración y de las muestras control MCL y SClyF para el método 2B	64
4.4	Condiciones de operación para la determinación de aniones para el método 2A (AS14+UTAC)	69
4.5	Condiciones de operación para la determinación de aniones para el método 2B (AS14)	69
5.1	Clasificación y descripción del método establecido y los métodos implementados	71
5.2	Tiempos de retención (TR) obtenidos con el método 2A para $F^-$ , $Br^-$ , $NO_3^-$ , $PO_4^{3-}$ , desviación estándar y coeficiente de variación (CV)	72
5.3	Tiempos de retención (T.R) obtenidos con el método 2B para $Cl^-$ y $SO_4^{2-}$ , con su desviación estándar (Desvest) y su coeficiente de variación (CV)	74
5.4	Resultados de la linealidad del método 2A (AS14+UTAC) a partir de los parámetros obtenidos en la prueba de linealidad (coeficiente de determinación $R^2$ y la prueba t de Student)	75
5.5	Resultados de la linealidad del método 2B (AS14) a partir de los parámetros obtenidos en la prueba de linealidad (coeficiente de determinación $R^2$ y la prueba t de Student)	75
5.6	Resultados de la determinación del intervalo de trabajo del método 2A (AS14+UTAC) a partir de los parámetros obtenidos de la prueba de linealidad y del coeficiente de variación	77
5.7	Resultados de la determinación del intervalo de trabajo del método 2B (AS14) a partir de los parámetros obtenidos de la prueba de	78

	linealidad y del coeficiente de variación	
5.8	$L_{\text{crítico}}$ , LDM, LC calculado para $F^-$ , $Cl^-$ , $Br^-$ , $NO_3^-$ , $PO_4^{3-}$ y $SO_4^{2-}$ de los métodos 1A, 2A y 2B	80
5.9	Sensibilidad del método 1B, 2A y 2B para $F^-$ , $Cl^-$ , $Br^-$ , $NO_3^-$ , $PO_4^{3-}$ y $SO_4^{2-}$	81
5.10	Sesgo calculado para el método 2A de las muestras de control MCL y SClyF	83
5.11	Sesgo calculado para el método 2B de las muestras de control MCL y SClyF	83
5.12	Recuperación (%R) en el análisis de $F^-$ , $Br^-$ y $NO_3^-$ por el método 2A para las muestras PH y HM	86
5.13	Concentraciones originales en mg/l utilizadas para el cálculo de la repetibilidad del instrumento del método 2A de las muestras HM y PH	89
5.14	Resultados de repetibilidad del instrumento del método 2A para las muestras HM y PH	90
5.15	Concentraciones originales en mg/l utilizadas para el cálculo de la repetibilidad del método 2A de las muestras HM y PH	90
5.16	Resultados de repetibilidad del método 2A para las muestras HM y PH	91
5.17	Resultados de la precisión intermedia del método 2A para las muestras HM y PH	92
5.18	Concentraciones originales en mg/L utilizadas para el cálculo de la repetibilidad del instrumento del método 2B de las muestras HM y PH	93
5.19	Resultados de repetibilidad del instrumento del método 2B para las muestras HM y PH.	93
5.20	Concentraciones originales en mg/L utilizadas para el cálculo de la repetibilidad del método 2B de las muestras HM y PH	94
5.21	Resultados de repetibilidad del método 2B para las muestras HM y PH	94
5.22	Resultados de la precisión intermedia del método 2B para las muestras HM y PH	95
6.1	Temperatura de homogeneización, salinidad, tipo y tamaño de algunas inclusiones estudiadas.	102
6.2	Clasificación de las muestras estudiadas de la Cuenca del Sureste según su edad, área y profundidad.	103
6.3	Concentración de halógenos obtenidos con el método 2A (AS14+UTAC), para el área 2: Cuenca.	104
6.4	Concentración de halógenos obtenidos con el método 2B (AS14),	105

	para el área 2: Cuenca.	
6.5	Concentración de halógenos obtenidos con el método 2A (AS14+UTAC), para el área 3: Alto de Akal.	107
6.6	Concentración de halógenos obtenidos con el método 2B (AS14), para el área 3: Alto de Akal.	108
6.7	Concentración de halógenos obtenidos con el método 2A (AS14+UTAC), para el área 5: Plataforma.	110
6.8	Concentración de halógenos obtenidos con el método 2B (AS14), para el área 5: Plataforma.	110

## LISTA DE FIGURAS

Figura	Título	Página
2.1	Movimiento del agua y procesos que pueden incidir en la evolución del agua de formación	8
2.2	Mecanismos de captura de inclusiones primarias	15
2.3	Concepto de tiempo de retención y tiempo muerto	22
2.4	Anatomía de un pico ideal	23
2.5	Esquema ilustrativo de las etapas de intercambio sucesivas en el contacto de una fase estacionaria para aniones, entre un anión $A^-$ y un contra anión $E^-$ de la fase móvil	25
2.6	Esquema de la instrumentación empleada en cromatografía de intercambio iónico	25
2.7	Esquema de una columna de relleno para cromatografía iónica	27
2.8	Esquema de la autosupresión aniónica en un supresor tipo ASRS 300	30
2.9	Distribución de valores de un blanco alrededor de cero y valor crítico ( $L_{crítico}$ )	40
2.10	Valor crítico ( $L_{crítico}$ ) y límite de detección para una probabilidad b. El riesgo de cometer un falso negativo es del 50%	41
2.11	Nivel crítico y límite de detección para $a=b$ (errores pequeños)	41
2.12	Sensibilidad del método (pendiente)	44
2.13	Diferencia entre exactitud y precisión	45
3.1	Unidades estructurales del Sureste de México y ubicación de los principales campos petroleros en la cuenca del Sureste	54
3.2	Localización de las cuencas petrolíferas del Golfo de México (Derecha). Cuenca del Sureste (Izquierda).	56
4.1	Localización de los pozos estudiados	59
4.2	Sistema IQAir, HealthPro Series (Purificador de aire).	61
4.3	Sistema Dionex ICS-2500 HPLC/IC	66
4.4	Modo de carga e inyección de una válvula tipo Rheodyne	68
5.1	Cromatograma obtenido con el método 2A para comprobar la selectividad de los siguientes analitos: $F^-$ , $Br^-$ , $NO_3^-$ , $PO_4^{3-}$	72
5.2	Cromatograma obtenido con el método 2B para comprobar la	73

	selectividad de los siguientes analitos: $\text{Cl}^-$ y $\text{SO}_4^{2-}$	
5.3	Curvas de calibración para los analitos $\text{F}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{NO}_3^-$ y $\text{PO}_4^{3-}$ del método 2A (AS14+UTAC)	76
5.4	Curvas de calibración para los analitos $\text{Cl}^-$ y $\text{SO}_4^{2-}$ del método 2B (AS14)	76
5.5	Difractograma de la muestra PH	87
5.6	Difractograma de la muestra HM	87
6.1	YXC- 11141: Fotomicrografía de luz transmitida (Izquierda). Fotomicrografía de catodoluminiscencia (Derecha).	98
6.2	KXN- 1012: Fotomicrografía de luz transmitida (Izquierda). Fotomicrografía de catodoluminiscencia (Derecha).	99
6.3	NX-412. Fotomicrografía de luz transmitida (Izquierda). Fotomicrografía de catodoluminiscencia (Derecha).	100
6.4	Microfotografía bajo luz polarizada de las inclusiones acuosas bifásicas primarias. Las inclusiones aparecen en relación con cristales de dolomita.	101
6.5	Concentración de halógenos en mg/kg y edades para las muestras del área 2: Cuenca.	106
6.6	Concentración de halógenos en mg/kg y edades para las muestras del área 3: Alto de Akal.	109
6.7	Concentración de halógenos en mg/kg y edades para las muestras del área 5: Plataforma.	111
6.8	Concentración de halógenos en mg/Kg y edades para las muestras de las tres áreas de estudio.	112
6.9	Gráfica $\text{Cl}^-/\text{Br}^-$ vs $\text{Cl}^-$ (mg/l) de las muestras estudiadas de la Cuenca del Sureste y de los resultados obtenidos por Martínez-Ibarra (KS MCR).	114
6.10	Gráfica $\log \text{Cl}^-$ (mg/l) vs $\log \text{Br}^-$ (mg/l) de las muestras estudiadas en la Cuenca del Sureste	115

## RESUMEN

El contenido de halógenos en inclusiones fluidas es una información muy útil en el estudio de la evolución de aguas de formación asociadas a cuencas sedimentarias. Sin embargo, su cuantificación representa un reto analítico debido a los pequeños volúmenes de fluido atrapado, lo cual hace necesario desarrollar métodos de extracción en condiciones ambientales limpias y contar con técnicas que permitan analizar los pequeños volúmenes de muestra extraídos. De manera particular, se requieren métodos de análisis que aporten datos confiables de la concentración de bromuros, que es relevante en el estudio de aguas de formación. Debido a estas limitaciones son escasos los laboratorios en los que se realiza el análisis de halógenos en inclusiones fluidas.

Con la finalidad de contribuir al estudio de halógenos en aguas de formación, se desarrolló el método de extracción de inclusiones fluidas conocido como “*crush-leach*” en un laboratorio limpio que fue implementado para este propósito dentro del Laboratorio de Aguas del Centro de Geociencias, UNAM. Para la cuantificación del contenido de halógenos y otros aniones en los lixiviados se implementaron dos métodos de análisis por Cromatografía de intercambio iónico: 2A (AS14+UTAC) para la cuantificación de  $F^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$  y  $PO_4^{3-}$  y 2B (AS14) para la determinación de  $Cl^-$  y  $SO_4^{2-}$ . Al ser metodologías desarrolladas por primera vez en dicho laboratorio, fue de gran valor realizar la validación del método implementado con la finalidad de evaluar el alcance y establecer las limitaciones del método.

Para la validación del método se utilizaron preparaciones múltiples de dos muestras de dolomita (PH y HM) con las cuales se estableció la cantidad mínima de muestra a utilizar ( $0.25 \pm 0.0009$  g) y el volumen de lixiviado ( $2 \pm 0.003$  ml).

Para este fin también se hicieron mediciones repetidas de patrones de calibración, patrones de control de laboratorio, muestras de campo y muestras de campo fortificadas. Se verificó la (a) *Selectividad*, encontrándose tiempos de retención coincidentes y con bajos coeficientes de variación (<1%) para todos los

analitos. Además se determinaron los siguientes parámetros: *b) Linealidad*; las curvas de calibración de todos los analitos tienen coeficientes de determinación ( $r^2$ ) mayores que 0.999 y correlación lineal significativa de acuerdo con la prueba t de Student. *c) Intervalo de trabajo*; siendo para  $F^-$  de 0.03 a 1.33 mg/l,  $Br^-$  de 0.005 a 3.35 mg/l,  $NO_3^-$  de 0.17 a 6.67 mg/l,  $PO_4^{3-}$  de 0.25 a 10 mg/l,  $Cl^-$  de 0.10 a 8.00 mg/l y para  $SO_4^{2-}$  de 0.25 a 40.01 mg/l. *d) Sensibilidad*; con la columna concentradora UTAC (*Ultratrace Anion Concentrator Column*) se mejoró la capacidad de respuesta instrumental para el método 2A, lo que permitió analizar aniones en menor concentración. *e) Límite crítico, límite de detección del método y límite de cuantificación*; éstos se lograron bajar para la mayoría de los analitos respecto a los límites previamente establecidos en el laboratorio, y en particular se redujo en un orden de magnitud el límite de cuantificación para  $Br^-$ , de 0.035 mg/l a 0.004 y 0.007 mg/l para los métodos 2A y 2B, respectivamente. *f) Exactitud*; el sesgo no fue significativo en ninguno de los dos métodos y las pruebas de recuperación indican que el método no es aplicable a muestras que contienen sulfatos. *g) Precisión*; la imprecisión del método fue menor al 10% y la imprecisión intermedia de cuatro días fue menor al 17%.

Una vez validados, los métodos se aplicaron a muestras de rocas carbonatadas de tres áreas de la Cuenca del Sureste del Golfo de México: Cuenca, Alto de Akal y Plataforma. En el área de Cuenca las concentraciones más altas para la mayoría de los analitos fueron para muestras del pozo KXN del Jurásico Superior-Oxfordiano; para el Alto de Akal nuevamente las concentraciones más altas de los aniones, exceptuando  $F^-$ , son para las rocas más antiguas encontradas en esta área (Jurásico Superior-Kimmerdgiense). La distribución de las relaciones molares de halógenos en las aguas de formación de las muestras estudiadas sugiere un proceso de mezcla con aguas de baja salinidad.

## I INTRODUCCIÓN

Las concentraciones absolutas y las relaciones entre los halógenos ( $F^-$ ,  $Br^-$ ,  $Cl^-$ ,  $I^-$ ,  $Br^-/Cl^-$ ,  $I^-/Cl^-$ ) con algunos cationes ( $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ) se utilizan como trazadores del movimiento de fluidos y proporcionan información para determinar su origen a partir de la comparación con la composición media del agua mar, así como para establecer la evolución de los fluidos por procesos de evaporación, la formación de salmueras de cuenca, aguas de sistemas geotérmicos y aguas meteóricas (Stoessel y Carpenter, 1986; Stueber y Walter, 1991).

En particular, la naturaleza conservativa que presentan el  $Cl^-$  y el  $Br^-$  en solución, al no intervenir en la mayoría de las reacciones diagenéticas agua-roca (Kesler *et al.*, 1996), hace que los halógenos tengan una gran relevancia al aplicarse a diferentes estudios entre ellos a los de aguas de formación.

El estudio de las aguas de formación es una herramienta útil para describir la evolución de una cuenca sedimentaria (evaporación, mezcla con aguas evaporadas, o aguas de baja salinidad, interacción con rocas asociadas a cuerpos de sal y precipitación de minerales), y también se aplica a la exploración y evaluación de yacimientos petroleros (Martínez-Ibarra, 2009).

Los fluidos atrapados en inclusiones fluidas son una fuente de información directa de las aguas de formación asociadas a cuencas sedimentarias; se estudian esencialmente en minerales sin exfoliación como cuarzos y en minerales con buena exfoliación como fluorita, esfalerita, dolomita, calcita. Para el caso de los ambientes sedimentarios y rocas carbonatadas (dolomitas), la información obtenida es de vital importancia, ya que en este tipo de rocas se suelen grabar las características de los procesos que las afectaron durante su depósito (porosidad y permeabilidad) y registran la variación de las condiciones físicoquímicas de los fluidos diagenéticos (aguas de formación) (Marshall, 1988).

Las técnicas aplicadas al análisis de halógenos en inclusiones fluidas son limitadas. La microtermometría es la técnica *in situ* más utilizada para la determinación indirecta de Cl<sup>-</sup> (Banks *et al.*, 1991). La ablación láser acoplada a ICP-MS (Hun *et al.*, 2011) es una técnica puntual multielemental que presenta buena precisión a concentraciones bajas, pero tiene sus limitaciones. El método de preparación de muestras para estas técnicas es no destructivo.

El método de preparación de muestra para el análisis directo de inclusiones fluidas es el método conocido como “*crush-leach*” (Banks y Yardley, 1992). La extracción de las inclusiones fluidas se realiza triturando la muestra y lixiviando el precipitado resultante con agua desionizada. La solución se analiza mediante cromatografía de intercambio iónico, lo que permite determinar de forma muy precisa el contenido de iones.

Uno de los objetivos principales de esta tesis fue implementar el método de extracción “*crush-leach*” y métodos de análisis de aniones en los lixiviados obtenidos con la técnica de cromatografía de intercambio iónico. Para poder evaluar el alcance del método, así como sus limitaciones se realizó la validación del mismo.

La aplicación de este método se realizó a fragmentos de rocas carbonatadas (dolomitas) de núcleos recuperados de pozos petroleros. Estas muestras pertenecen a lo que PEMEX denomina “Zona Marina” en aguas territoriales de la Cuenca del Sureste del Golfo de México. Se analizaron 30 fragmentos procedentes de 13 núcleos con edades del Jurásico Superior al Cretácico Superior. Para el análisis se seleccionaron muestras representativas de procesos diagenéticos, con inclusiones fluidas primarias y patrones de catodoluminiscencia homogéneos.

# OBJETIVOS

## 1.1 Objetivo General

Desarrollar y validar el método de extracción de inclusiones fluidas *crush-leach* para la cuantificación de halógenos y otros aniones por cromatografía de intercambio iónico y aplicarlo al estudio de rocas carbonatadas de la Cuenca del Sureste del Golfo de México.

## 1.1 Objetivos Particulares

No se encontraron entradas de tabla de contenido.

- ✓ Desarrollar el método *crush-leach* y establecer las condiciones óptimas para la extracción de inclusiones fluidas en muestras de rocas carbonatadas (dolomitas).
- ✓ Desarrollar el método para la cuantificación de los halógenos F<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> y Cl<sup>-</sup> y otros aniones (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) en los lixiviados obtenidos por el método *crush-leach*, empleando la técnica de cromatografía de intercambio iónico.
- ✓ Validar el método de preparación y análisis de aniones en inclusiones fluidas, evaluando para cada analito los parámetros de selectividad, linealidad, intervalo de trabajo, límite de detección y límite cuantificación así como la sensibilidad, sesgo, recuperaciones, repetibilidad del método y precisión intermedia.
- ✓ Seleccionar muestras de núcleos de pozos petroleros de la Cuenca del Sureste del Golfo de México que cumplan con los requisitos de homogeneidad para el análisis de inclusiones fluidas.

- ✓ Aplicar el método validado a la cuantificación de halógenos y otros aniones en muestras de rocas carbonatadas de la Cuenca del Sureste del Golfo de México y evaluar los resultados.

## II MARCO TEÓRICO

### 2.1 Importancia de los halógenos en la geología

Los elementos del grupo de los halógenos se han venido utilizando desde hace varios años como trazadores geoquímicos del origen de los fluidos. Debido a la naturaleza conservativa que tienen tanto el  $\text{Cl}^-$  como el  $\text{Br}^-$  en solución al no intervenir en la mayoría de las reacciones diagenéticas agua-roca (Campbell y Edmond, 1989; Kesler *et al.*, 1996). La única circunstancia en que la interacción agua-roca puede alterar el contenido de estos halógenos es cuando el agua entra en contacto con cuerpos de sal (Worden, 1996). El  $\text{I}^-$  es menos utilizado como trazador debido a que es mucho menos conservativo y se puede intercambiar durante las reacciones agua-roca, sobre todo cuando las rocas son muy ricas en materia orgánica (Fuge, 1974; Collins, 1975). El  $\text{F}^-$  puede también interaccionar con la roca encajonante y ser adsorbido en minerales arcillosos en reacciones de intercambio iónico.

En fluidos sedimentarios a bajas temperaturas las proporciones de halógenos son frecuentemente usadas para distinguir entre diferentes tipos de salmueras, pero su uso es limitado cuando se trata de caracterizar fluidos de sistemas magmáticos. Tanto las concentraciones absolutas como las relaciones entre los halógenos ( $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-/\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-/\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+/\text{Br}^-$ ) se utilizan como trazadores del movimiento de los fluidos y proporcionan información para determinar su origen a partir de la comparación con la composición media del agua del mar, salmueras de cuenca, aguas magmáticas, aguas de sistemas geotérmicos, aguas meteóricas y la evolución del agua de mar durante su evaporación (Stoessel y Carpenter, 1986; Stueber y Walter, 1991). Además, debido al comportamiento similar de algunos halógenos, los procesos de dilución, evaporación y mezcla, entre otros, aunque pueden afectar las concentraciones absolutas, no modifican el valor de las relaciones elementales. Sin embargo se debe considerar que las relaciones de

halógenos no tienen un origen único y relaciones similares pueden ser generadas dentro ambientes muy diferentes.

### **Halógenos en la hidrosfera**

Los contenidos de iones mayoritarios y de sólidos totales disueltos (STD) así como el pH varían considerablemente dependiendo del tipo de agua a la cual pertenecen como lo muestra la tabla 2.1, donde se observa que el Cl<sup>-</sup> y el Br<sup>-</sup> están especialmente bien representados en reservorios de agua de los océanos.

*Tabla 2.1 Iones mayores en la hidrosfera (Carillo-Chávez, 2010)*

Constituyentes mayores	Agua de Mar	Agua superficial	Agua subterránea
	mg/Kg (ppm)	mg/L	mg/L
Sodio (Na <sup>+</sup> )	10 500	6.3	30
Magnesio (Mg <sup>2+</sup> )	1 350	4.1	7
Calcio (Ca <sup>2+</sup> )	400	15	50
Potasio (K <sup>+</sup> )	380	2.3	3
Cloruro (Cl <sup>-</sup> )	19 000	7.8	20
Sulfato (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	2 700	3.7	30
Bicarbonato (HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	142	58	200
Bromuro (Br <sup>-</sup> )	65		
Sílice (SiO <sub>2</sub> aq)	3	14	16
pH		6-8	7.4
STD	34 500	120	350

La Tabla 2.2 ilustra la composición típica de aguas naturales, desde agua de lluvia hasta el agua de mar y del agua subterránea que ha estado en contacto con distintos tipos de rocas por diferentes periodos de tiempo. Las marcadas diferencias en la composición de los distintos tipos de agua reflejan la variedad de procesos y condiciones que determinan la composición de las aguas, como la disolución de minerales, la evaporación, la cristalización de nuevas fases

minerales, la actividad hidrotermal, el tipo de rocas con las que interactúan y el tiempo de residencia.

*Tabla 2.2 Ejemplos de la composición natural del agua en diferentes localidades y ambientes (todas las concentraciones en mg/L).*

<b>Constituyente</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>
Bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ )	4	-	251	152	622	77	20	55
Sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ )	7.6	2.2	16,400	2,700	60	15	1.0	1
Cloruro ( $\text{Cl}^-$ )	17	0.57	140,000	19,000	53	17	0.5	12,600
Sílice ( $\text{SiO}_2$ aq)	0.3	-	48	3	22	103	16.4	8.5
STD	38	4.7	254,000	35,000	670	222	36	20,338

*STD: Sólidos totales disueltos. \*(-) Indica que los componentes no fueron detectados o que el agua no fue analizada para ese constituyente. (1) Agua de lluvia. Menlo Park, California, (2) Promedio del agua de lluvia Carolina del Norte y Virginia, (3) Great Salt Lake, Utah, (4) Promedio del agua de mar, (5) Agua subterránea en calizas de la formación Supai, Gran Cañón, (6) Agua subterránea en rocas volcánicas, Nuevo México. (7) Agua subterránea a partir de un manantial, Montañas en la Sierra Nevada (tiempo de residencia corto), (8) Agua subterránea en rocas metamórficas en Canadá (tiempo de residencia largo), (Nelson, 2002).*

## **2.2 Estudio de halógenos en aguas de formación**

### **2.2.1 Naturaleza de las aguas de formación**

Aproximadamente 20% en volumen de la mayoría de las cuencas sedimentarias consiste en agua de poro con una amplia variación de temperatura, presión y composición química. El agua atrapada en los poros de sedimentos cuando éstos se depositan se llama agua connata. El agua de formación es el agua intersticial que no necesariamente es el agua que estuvo presente durante el depósito de sedimentos en una cuenca. La composición de estos fluidos proporciona información importante sobre la evolución geoquímica,

hidrogeológica, termal y tectónica de la corteza terrestre y una serie de aplicaciones relacionadas específicamente con la generación de depósitos minerales y para la exploración y producción de hidrocarburos (Hanor, 1994). La composición del agua está en función de varios factores que incluyen:

- ✓ La composición química del agua incluida en los espacios porosos de los sedimentos en el tiempo en que ocurrió el depósito.
- ✓ Los efectos netos del intercambio diagenético de los componentes entre el agua y a) la matriz de sedimentos y b) otros fluidos, tales como gases o hidrocarburos líquidos, los cuales pueden estar presentes.
- ✓ La interacción entre el agua y la roca, la producción de fluidos y el reemplazo de los fluidos por agua de otras formaciones, o por infiltración de agua meteórica o de acuíferos (Figura 2.1) (Abdou *et al.*, 2011).

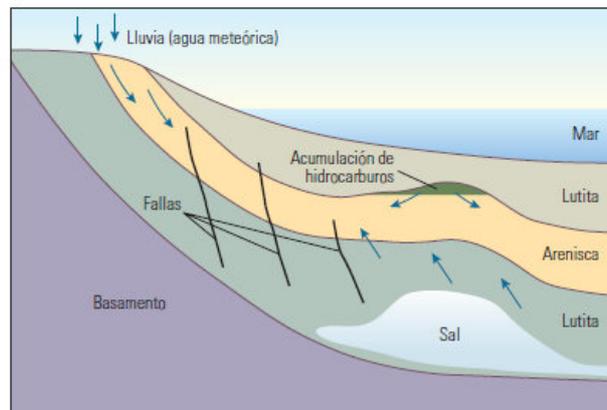


Figura 2.1 Movimiento del agua y procesos que pueden incidir en la evolución del agua de formación (Abdou *et al.*, 2011).

El agua de formación, que es el resultado de la mezcla de agua y de otros procesos físicos y químicos, presenta un amplio rango de salinidades, y puede alcanzar valores muy altos, como se muestra en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3 Variaciones de la salinidad en diferentes tipos de agua (Warren, 2006).

Tipo de agua	Salinidad (partes por mil)
Agua fluvial promedio	0.11
Agua de mar	35
Sistemas evaporíticos	35 - 350
Aguas de formación	7- 270

El interés en la geoquímica de las aguas de formación se ha incrementado por varias razones, se emplea en la exploración y evaluación de yacimientos petroleros. La caracterización de este tipo de aguas por medio de análisis químicos e isotópicos sirve para determinar los procesos experimentados por los fluidos contenidos en cuencas sedimentarias, y así poder establecer un modelo de su origen y el de los solutos (Méndez-Ortiz, 2007).

## 2.2.2 Halógenos en aguas de formación de ambientes sedimentarios

Los halógenos son constituyentes muy importantes de las aguas de formación y tienen gran relevancia en estudios de este tipo de aguas debido a que pueden ser empleados como trazadores de la formación y migración de fluidos (Kesler, *et al.*, 1996).

El **cloruro** ( $\text{Cl}^-$ ) es el halógeno más abundante en aguas de formación con un amplio rango de concentración que varía entre 100 y 250,000 mg/l. Las principales fuentes de  $\text{Cl}^-$  en las aguas de cuenca son: 1) el  $\text{Cl}^-$  sepultado al tiempo del depósito de los sedimentos (atrapado en el agua connata), 2) la disolución de minerales evaporíticos como la halita ( $\text{NaCl}$ ) y de aerosoles marinos, 3) el entrapamiento y/o infiltración en los sedimentos de agua marina evaporada, y 4) en algunos casos puede encontrarse en bajas concentraciones en minerales hidroxilados como las micas o el apatito (Kesler *et al.*, 1996). El agua de lluvia puede ser también una fuente importante de  $\text{Cl}^-$ , especialmente en zonas próximas a la costa, disminuyendo rápidamente tierra adentro (Carpenter, 1978). A excepción de las evaporitas y las rocas de origen marino, las rocas por lo común

presentan muy bajas concentraciones de  $\text{Cl}^-$ , sin embargo, dada la elevada solubilidad de sus sales, el  $\text{Cl}^-$  presente pasa rápidamente a la fase acuosa pudiendo alcanzar concentraciones muy altas en los fluidos que circulan a través de ellas.

El **bromuro** ( $\text{Br}^-$ ) por lo general ocupa el segundo lugar en importancia por su concentración entre 1 y 6,000 mg/l (Worden, 1996). El  $\text{Br}^-$  es considerado como un ión no formador de minerales en cuencas sedimentarias (por lo cual se considera conservativo), pero puede presentarse concentrado en rocas arcillosas ricas en materia orgánica (McCaffrey *et al.*, 1987). El  $\text{Br}^-$  es abundante en agua de mar y casi inexistente en aguas dulces, por lo que es un buen indicador de intrusión marina.

Las concentraciones de **yoduro** ( $\text{I}^-$ ) en aguas de formación en ambientes sedimentarios varían entre 0.1 y 100 mg/l (Worden, 1996). Las fuentes naturales más importantes de  $\text{I}^-$  son el agua de mar y los sedimentos marinos (Price y Calvert, 1977). En estos últimos los altos contenidos de  $\text{I}^-$  son el reflejo del enriquecimiento de este ión en el fitoplancton marino y algas en comparación con el agua de mar. La concentración de  $\text{I}^-$  en partículas marinas comúnmente alcanza entre 200 y 1300 ppm, mientras que el agua de mar contiene únicamente 0.05 ppm (Elderfield y Truesdale, 1980).

El  $\text{I}^-$  en materiales geológicos no aparece más que como elemento traza, pero puede tener gran importancia hidrogeoquímica y su circulación parece estar influenciada notablemente por procesos bioquímicos. Cuando las aguas de formación se enriquecen en  $\text{I}^-$  es por que se ha producido la entrada de materia orgánica o interacción con petróleo (Worden, 1996).

El **fluoruro** ( $\text{F}^-$ ) se encuentra en concentraciones de 0.1 y 30 mg/l en aguas de formación de ambientes sedimentarios (Worden, 1996). Este halógeno puede interaccionar fuertemente con la matriz de la roca, ya que forma parte del mineral

fluorita ( $\text{CaF}_2$ ) y en otras ocasiones es adsorbido en minerales arcillosos tales como la gibbsita  $[\text{Al}(\text{OH})_3]$  y la caolinita  $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$  en reacciones de intercambio iónico.

Análisis de aguas de formación indican una covariación de las concentraciones de  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  y en menor medida de  $\text{F}^-$ , así como concentraciones relativamente altas de  $\text{F}^-$  únicamente a concentraciones elevadas de  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Br}^-$ , lo que sugiere que estos tres aniones están posiblemente controlados por los mismos procesos químicos (Worden, 1996). Por otra parte, las concentraciones de  $\text{I}^-$  no se correlacionan con las de  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  y  $\text{F}^-$ , implicando que su concentración depende de un proceso independiente (Worden, 1996).

### **2.2.3 Procesos que afectan la concentración de halógenos en aguas de formación**

El principal control geológico que influye en la concentración de halógenos en aguas de formación está relacionado a la presencia de sales en los sedimentos de la cuenca. El depósito y disolución de sales desempeña un papel importante en el control de la concentración de halógenos, pero existen otros procesos que pueden también afectar la concentración de halógenos. A continuación se presentan algunos de los procesos más importantes que determinan la concentración de halógenos en aguas de formación en ambientes sedimentarios.

#### ***Evaporación del agua de mar***

La evaporación del agua de mar ha sido propuesta como el origen de las elevadas concentraciones de  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Br}^-$  en aguas de formación. La concentración de halógenos durante la evaporación está controlada por los coeficientes de partición de esos elementos en minerales que precipitan (Holser, 1979).

Las altas concentraciones de  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Br}^-$  generadas por la evaporación del agua de mar, disminuyen cuando inicia la precipitación de halita. Durante la precipitación de la halita el  $\text{Br}^-$  es excluido preferentemente de la red de la halita y por lo tanto su concentración se incrementa en el agua mucho más rápido que la

concentración de  $\text{Cl}^-$  (Fontes y Matray, 1993). La evaporación también da lugar a un aumento en la concentración de  $\text{I}^-$  debido a sus bajos coeficientes de partición en haluros que precipitan del agua de mar como la halita, silvita y carnalita. No hay datos publicados para la conducta del  $\text{F}^-$  durante la evaporación del agua de mar (Holser, 1979).

### ***Evaporación de agua no marina***

El agua de mar no es la única agua superficial que puede ser concentrada por evaporación subaérea, ya que también en lagos y ambientes cerrados hidrológicamente pueden precipitar sales dando lugar a la formación de salinas y salmueras. La evolución específica de la concentración de halógenos y las relaciones durante la evaporación dependerán de la composición química del agua inicial (Worden, 1996; Sanford y Wood, 1991).

### ***Dilución por agua meteórica***

La infiltración de agua meteórica tendría el efecto de alterar la composición de las aguas de formación. El efecto del proceso de mezcla resultante sobre la concentración de halógenos sería predecible y resultaría en una reducción proporcional de la concentración de los mismos. Este proceso se interpreta para aguas de formación que tienen concentraciones de  $\text{Cl}^-$  más bajas que las del agua de mar (Worden, 1996).

### ***Procesos de hidratación/deshidratación***

La diagénesis de rocas clásticas y carbonatadas puede tener una influencia en la salinidad total de las aguas de formación, aunque es poco probable que se afecten las relaciones de halógenos (Hannor, 1994). Sin embargo, en cuencas sedimentarias pueden ocurrir reacciones de deshidratación, como la transformación de yeso a anhidrita o de esmectita a illita, que dan lugar a una disminución del contenido de halógenos por el efecto de dilución del agua liberada (Worden, 1996).

### ***Agua asociada con cuerpos de sal y diagénesis***

La disolución de sales de ciertas rocas es el principal mecanismo para el incremento de las concentraciones de halógenos en fluidos. Como se mencionó anteriormente, la halita tiene bajo coeficiente de partición para el  $\text{Br}^-$  (Holser, 1979). Si la halita recristaliza en presencia de agua con concentraciones de  $\text{Br}^-$  menores que las asociadas con la precipitación de halita del agua de mar, entonces las aguas llegarían a estar enriquecidas en  $\text{Br}^-$  porque bajo estas condiciones el NaBr se disuelve preferentemente con respecto al NaCl (Stoessel y Carpenter, 1986). Esto es conocido como una disolución incongruente y está asociado con la recristalización de sales con relaciones bajas de agua-roca. Por el contrario, la disolución congruente (o total) de halita involucra la disolución total de la sal dando como resultado concentraciones altas de  $\text{Cl}^-$  y relaciones altas de Cl/Br. Esto probablemente ocurre a relaciones altas de agua-roca (Worden 1996).

## **2.3 Análisis de halógenos en aguas de formación**

El estudio de las aguas de formación es una herramienta útil para describir la evolución de una cuenca sedimentaria (evaporación, mezcla con aguas evaporadas, o aguas de baja salinidad, interacción con rocas asociadas a cuerpos de sal y precipitación de minerales) y los fluidos contenidos en ellas. Esto se lleva a cabo a través del análisis preciso tanto de aniones como cationes que quedaron atrapados en pequeñas cantidades de fluido llamadas inclusiones (Martínez-Ibarra, 2009).

Las inclusiones fluidas son una fuente de información directa acerca de la evolución y migración de hidrocarburos y aguas de formación asociadas en cuencas sedimentarias (Martínez-Ibarra, 2009). La extracción de estos fluidos se realiza mediante el método conocido como crush-leach, el cual consiste en la trituración de las muestras con inclusiones fluidas, el evaporado del agua, y el lixiviado del precipitado resultante mediante agua desionizada. La solución

resultante se analiza mediante diferentes técnicas, lo que permite determinar de forma muy precisa el contenido de iones. A continuación se hará una descripción del tipo de inclusiones fluidas y de las principales técnicas y métodos empleados para su estudio.

### **2.3.1 Inclusiones Fluidas**

Las inclusiones fluidas son pequeñas cantidades de fluido (líquido y/o gas) que quedaron atrapadas en ciertas imperfecciones dentro de los cristales de minerales (Roedder, 1984). Se asume que los fluidos atrapados dentro de las inclusiones son muestras representativas de los fluidos (salmueras, hidrocarburos) que circulaban en la roca (fracturas, intersticios) en el momento en que se formó el mineral o posteriormente.

El criterio más ampliamente utilizado de clasificación de las inclusiones fluidas es el que se basa en su origen; en el cual se consideran tres tipos principales (Roedder, 1984):

#### ***Inclusiones primarias***

Cuando un cristal crece o recristaliza se forman ciertas irregularidades capaces de atrapar pequeñas porciones de fluido y/o gas, de tal manera que cuando el cristal continúa creciendo, estas irregularidades son selladas formándose las inclusiones primarias. Estas inclusiones son las más representativas de las condiciones termodinámicas en el momento del atrapamiento y se caracterizan por aparecer aisladas o siguiendo los planos de crecimiento (Figura 2.2).

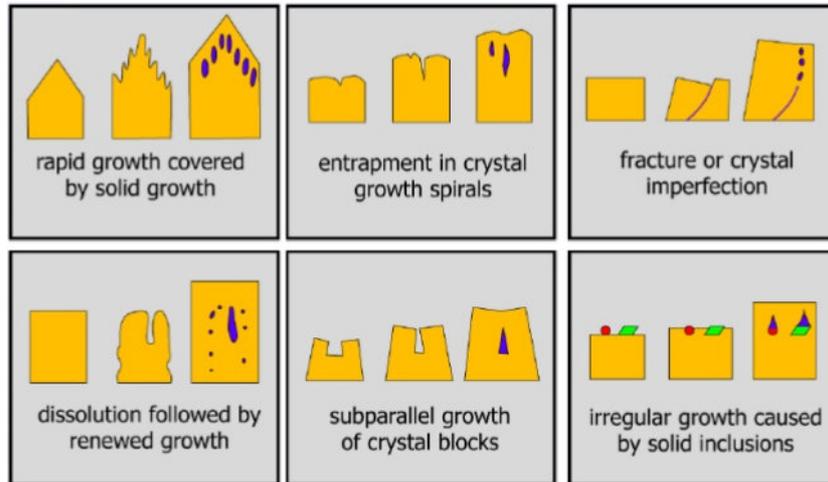


Figura 2.2. Mecanismos de captura de inclusiones primarias (Tomada de Núñez, 2007).

### ***Inclusiones secundarias***

Son las inclusiones que se forman por cualquier proceso posterior a la cristalización del mineral. Generalmente son fluidos que han quedado atrapados en fracturas generadas por esfuerzos mecánicos o térmicos, y que posteriormente han sido selladas. Estas fracturas se producen una vez que el cristal ha dejado de crecer. Evidentemente estas inclusiones no aportan información sobre las características de los fluidos que generaron el cristal al que afectan, sino de los fluidos que percolaron al sistema en etapas posteriores a la formación del mismo. La morfología de este tipo de inclusiones es variada e irregular (Crespo, 2000).

### ***Inclusiones pseudo- secundarias***

Se originan de igual forma que las inclusiones secundarias pero con la diferencia de que la fracturación del cristal se origina antes de que este haya dejado de crecer. Si un cristal se fractura durante su crecimiento, los fluidos pueden entrar dentro de esta fractura, recristalizando el mineral huésped y quedando los fluidos atrapados dentro del cristal. El posterior crecimiento del cristal "sella" la fractura. Para que se puedan definir exactamente, es necesario que las fracturas estén bien delimitadas dentro del cristal (Crespo, 2000).

Las inclusiones primarias y pseudosecundarias nos dan información del fluido presente durante el crecimiento del cristal a diferencia de las inclusiones secundarias que proporcionan información sobre los fluidos que circularon por las fracturas del cristal, después de que éste ya se había formado (Lamadrid, 2009)

La identificación de los distintos tipos de inclusiones es un proceso esencial para la posterior interpretación de los datos obtenidos mediante cualquier técnica. Estas inclusiones pueden ser monofásicas (una sola fase), bifásica (dos fases, líquida y gaseosa), trifásica (líquida, sólida y gaseosa) o polifásica (presenta más de tres fases).

Las inclusiones fluidas se estudian esencialmente en minerales sin exfoliación como cuarzos y en minerales con buena exfoliación como fluorita, esfalerita, dolomita, calcita, previo análisis petrográfico de los mismos. Este tipo de muestras deben contener una sola familia de inclusiones fluidas primarias (Martínez-Ibarra, 2009).

Para el caso de los ambientes sedimentarios y las rocas carbonatadas (dolomitas), la información obtenida es de vital importancia, ya que en este tipo de rocas se suelen grabar las características de los procesos que las afectaron durante su depósito (porosidad y permeabilidad) y registran la variación de las condiciones físicoquímicas de los fluidos diagenéticos (aguas de formación e hidrocarburos) (Marshall, 1988).

### **2.3.2 Técnicas para el análisis de halógenos en inclusiones fluidas *in situ***

En los últimos años se ha realizado un gran esfuerzo y avance en el microanálisis cuantitativo de inclusiones fluidas. Las técnicas aplicadas al análisis de halógenos en inclusiones siguen siendo limitadas, siendo la microtermometría (Banks *et al.*, 1991) y la cromatografía de intercambio iónico (Channer y Sponner, 1991; Banks y Yardley, 1992) las más utilizadas. Debido a las mejoras analíticas la ablación láser acoplada a ICP-MS (Hun *et al.*, 2011) se ha venido utilizando

recientemente. La elección de una u otra técnica dependerá del tipo de muestra a analizar, la cantidad de muestra disponible, de la precisión, exactitud, límites de detección y cuantificación del método. A continuación se hará una breve descripción tanto de la microtermometría como de la ablación láser acoplado a masas, para enfocarse en la cromatografía de intercambio iónico, técnica utilizada durante este estudio.

### **Método de preparación de muestras para estudios de microtermometría y ablación láser ICP-MS**

En éste método básicamente se elige el área donde se pretende obtener una sección doblemente pulida, generalmente donde hay presencia de cuarzo, calcita, dolomita u otro mineral traslucido que es donde se puede realizar el análisis. Se realiza un corte en una sierra de diamante para obtener una rebanada de entre 0.5-1.0 cm de espesor. Se moldea una muestra de 1 pulgada de diámetro para ser incluida en resina transparente, al incluirse en resina no se debe calentar a más de 80°C, para no provocar cambios de volumen en las inclusiones. De la probeta obtenida se desbasta la superficie donde está la muestra, con abrasivos de diferente granulometría de carburo de silicio y óxido de aluminio. El pulido se realiza en un equipo semiautomático con spray de diamante de 5, 3, 1 y 0.25 micras, el acabado final se realiza con alúmina en suspensión de 0.005 micras, hasta obtener un acabado metalográfico. La muestra pulida se monta con un adhesivo transparente soluble en acetona, sobre un portaobjetos a no más de 80°C. Una vez que se ha realizado la polimerización se realiza un corte y desbaste en un equipo Petro-Thin hasta un espesor aproximado de 100 micras. El siguiente paso consiste en rectificar la superficie con abrasivos de diferente tamaño de partícula, hasta obtenerla perfectamente plana y libre de rayas. Se obtiene también acabado metalográfico (spray de diamante y alúmina en suspensión).

## **Técnicas para el análisis de halógenos en inclusiones fluidas (*in situ*)**

### ***Microtermometría***

La microtermometría es una técnica de determinación indirecta de la salinidad y el sistema al que pertenece el fluido atrapado, el análisis de las inclusiones se realiza *in situ*, donde la inclusión no sufre ninguna alteración (Lamadrid, 2009).

La microtermometría es una técnica empleada para determinar los cambios que sufre el fluido atrapado en la inclusión en función de la temperatura. Para ello, las inclusiones se someten a ciclos controlados de enfriamiento-calentamiento, y éstas deben comportarse como sistemas cerrados. Del análisis microtermométrico se obtiene información fundamental de tres tipos, la temperatura eutéctica del sistema que indica el tipo de iones presentes en la inclusión. La temperatura de fusión del último cristal de hielo dentro de la inclusión que permite calcular la salinidad del sistema y la temperatura de homogeneización que se considera como la mínima temperatura a la que ocurrió el atrapamiento del fluido (Núñez, 2007). Esta técnica se complementa con la aplicación de métodos espectroscópicos (UVF, FTIR, Raman) o de análisis directo (crush-leach).

### ***Ablación láser acoplado a ICP-MS***

La técnica de ablación láser, por si sola es una técnica de muestreo de sólidos, cuando esta es acoplada al ICP-MS, se vuelve una técnica micro analítica muy útil y eficaz para el análisis multielemental.

En esta técnica un láser de alta energía ( $\sim 8 \text{ J/cm}^2$ ) se focaliza sobre la superficie de la muestra sólida en una atmósfera de gas inerte; la muestra se vaporiza y el aerosol resultante es transportado por la corriente de un gas inerte y analizado por el ICP-MS. Lo anterior permite que se puedan realizar análisis multielementales e isotópicos *in-situ*. Sin embargo, cuando el proceso de ablación se lleva a cabo dentro de una celda de bajo volumen, y sólo bajo esas

condiciones, es posible realizar el análisis bajo un contexto espacial y textural, ya que solo en esas condiciones es posible interpretar las variaciones en la intensidad de señal como variaciones reales en concentración (Bernal *et al.*, 2010).

Las ventajas de esta técnica son el rango de concentraciones multielementales que se pueden analizar (desde % en peso a niveles traza pg/g) (Hun *et al.*, 2011), tiene una buena precisión a concentraciones bajas. Aunque también presenta ciertas desventajas, el fraccionamiento elemental (Mutchler *et al.*, 2008), el control de la profundidad durante la ablación (Heinrich *et al.*, 2003). Se necesita una población de inclusiones representativa para aplicar un método estadístico.

### **2.3.3 Método de extracción crush-leach de inclusiones fluidas**

El método convencional que se utiliza para extraer las soluciones de las inclusiones fluidas es el método conocido como “crush-leach”, utilizando el método descrito por Bottrell y Yardley (1988) e introduciendo las mejoras propuestas por Banks y Yardley (1992). El cual consiste en la trituración de la muestra y la posterior lixiviación de los fluidos liberados.

Para realizar el método crush-leach se tiene que conocer previamente el sistema y la salinidad del fluido. Por tanto, es imprescindible un estudio microtermométrico previo, para conocer la salinidad de las inclusiones fluidas y para delimitar zonas del cristal con un solo tipo de inclusiones. También se deben seleccionar zonas con inclusiones fundamentalmente primarias, pues la presencia de inclusiones fluidas secundarias es un factor contaminante importante, sobre todo si pertenecen a un fluido de distinta salinidad que el que se pretende analizar. Todos estos factores complican en gran medida la selección de muestras, para ésta y para otras técnicas analíticas. En la aplicación del método crush-leach la escasez de muestra se solventa cuando la densidad de inclusiones es importante (Martín, 2000).

Lo que parece cada vez más evidente es que los avances en cuestiones analíticas están consiguiendo reducir significativamente la cantidad de muestra necesaria para el análisis, esta técnica requiere normalmente entre 2 y 5 gr. de muestra (Bottrell y Yardley, 1988), aunque si la densidad de inclusiones es grande, a veces es suficiente con 0.1 gr. (Banks y Yardley, 1992). Recientes trabajos han abordado el desarrollo de mejorar considerablemente la selección de la muestra, la caracterización, limpieza y los procedimientos del crush-leach (Channer y Sponner, 1991; Banks y Yardley, 1992).

Este método comienza con la selección de la muestra que presenta las inclusiones fluidas, las muestras son lavadas con agua desionizada y se trituran en un mortero de ágata para liberar las inclusiones. Se adiciona agua desionizada y esta solución se agita con el fluido liberado de las inclusiones. Esta solución es filtrada y analizada por la técnica más adecuada, en función de los iones de interés y de la cantidad de muestra disponible (Bottrell y Yardley, 1988).

#### **2.3.4 Cromatografía de líquidos de alta eficacia HPLC**

La cromatografía de líquidos de alta eficacia (*high performance liquid chromatography*, HPLC) es la técnica más empleada para la separación, identificación y cuantificación de compuestos en solución. El desarrollo de esta técnica tiene una larga historia que inicia con las separaciones de pigmentos de plantas realizadas en 1903 por el botánico ruso Mikhail Tswett, quien le da el nombre de cromatografía (de *chroma*, color) (Chicharro, 2005). A partir de 1930 se desarrollaron versiones diferentes de la misma: cromatografía líquido-líquido (Martin y Synge, 1941), cromatografía de intercambio iónico (Boyd *et al.*, 1947), de capa fina (Kirchner *et al.*, 1951). En 1956 Sober y Peterson, prepararon las primeras celulosas para el intercambio iónico, y en 1952 se desarrolla la cromatografía de gas por Martín y James. A partir de este momento se produjo un espectacular desarrollo de la cromatografía, ligado principalmente a las mejoras

instrumentales que permitieron separaciones más eficaces, mayor sensibilidad y un mejor control y regulación de las variables operacionales (temperaturas, flujos, etc.).

## **Principio de la cromatografía**

La mayoría de los problemas analíticos reales comienzan con una compleja mezcla a partir de la cual es necesario separar, identificar y cuantificar uno o más componentes (Harris, 2007).

La cromatografía es una técnica de separación en la que una mezcla a resolver se introduce en un sistema formado por un fluido (fase móvil), que circula a través una fase estacionaria (sólida), que permanece inmóvil durante el proceso. El proceso cromatográfico se da como resultado de la capacidad de los diferentes componentes de una muestra para ser retenidos por la fase estacionaria, es decir, se basa en los repetidos procesos de interacción durante el movimiento de los componentes de una mezcla arrastrados por la fase móvil a lo largo de la fase estacionaria (elución), produciéndose la separación debido a las diferencias en las constantes de distribución de los componentes de la mezcla entre la fase estacionaria y la móvil (Dabrio *et al.*, 2000). Dicha separación (picos o bandas) se puede observar en un cromatograma (Figura 2.3), el cual representa la variación de la cantidad del analito en la fase móvil que sale de la columna cromatográfica en función del tiempo. Ésta es una curva que tiene una línea base la cual corresponde a la traza obtenida en ausencia de un compuesto que está siendo eluido (Rouessac y Rouessac, 2003).

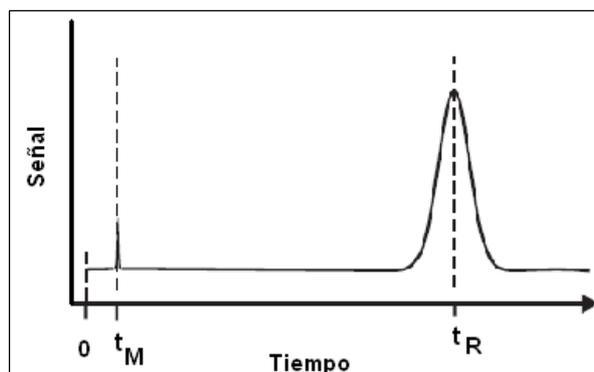


Figura 2.3 Concepto de tiempo de retención y tiempo muerto.

Cada pico cromatográfico se caracteriza por su tiempo de retención  $t_R$ , el cual representa el tiempo transcurrido desde la introducción de la muestra hasta que se detecta la máxima señal de dicho compuesto. Un constituyente que no es retenido eluirá de la columna al tiempo  $t_M$ , llamado tiempo muerto, este es el tiempo requerido para que la especie no retenida alcance el detector (Figura 2.3) (Hernández y González, 2002).

En cromatografía, el pico perfecto debería adoptar la forma de una distribución normal (Gaussiana) (Figura 2.4). De acuerdo a la notación clásica  $\sigma$  es la desviación estándar del pico ( $\sigma^2$  representa la varianza), y representa la señal (altura de pico) como función del tiempo  $x$ . Esta gráfica representa una curva simétrica (máximo  $x=0$ ,  $y=0.399$ ) teniendo dos puntos de inflexión a  $x= \pm 1$  para el cual el valor ordinario es 0.242 (representando el 60.6% del valor máximo). El ancho de la curva en los puntos de inflexión es igual a  $2\sigma$  ( $\sigma=1$ ). En cromatografía,  $w_{1/2}$  representa el ancho del pico a media altura ( $w_{1/2}=2.35\sigma$ ). El ancho del pico en la base ( $w$ ) se mide en el 13.5% de la altura. En esta posición para la curva Gaussiana,  $w=4\sigma$  por definición y representa el 95.4% del área total bajo la curva (Rouessac y Rouessac, 2003).

El análisis cuantitativo se realiza mediante la comparación del área bajo la curva o altura del pico (dependiendo de las características del pico) del analito con la de una serie de patrones inyectados bajo las mismas condiciones

cromatográficas. Para realizar el cálculo de la composición, se prepara una curva de calibración graficando la respuesta del instrumento contra la concentración de los patrones de calibración y se determina la ecuación de la recta, esto para computar la concentración de la muestra comparando la respuesta de la muestra con la curva estándar (Chicharro, 2005).

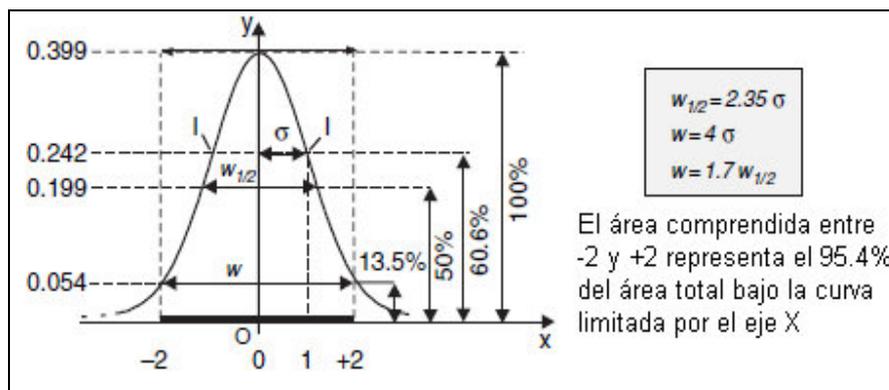


Figura 2.4. Anatomía de un pico ideal (McKillup y Darby, 2010)

Se han desarrollado distintos tipos de cromatografía basados en el tipo de fase estacionaria (líquido, sólido) y de fase móvil (gas, fluido supercrítico, líquido) y en los mecanismos de separación (adsorción, reparto, exclusión molecular, afinidad, intercambio iónico) (García-Segura, 1996; Dabrio *et al.*, 2000; Hernández y González, 2002; Rouessac y Rouessac, 2003). A continuación se presenta una descripción de la técnica de HPLC de intercambio iónico, empleada en el presente trabajo.

### 2.3.4.1 Cromatografía de intercambio iónico

Este tipo de cromatografía se da cuando la fase estacionaria (sólida) presenta sitios iónicos que crean interacciones dipolares con los analitos presentes en la muestra. Si la matriz sólida tiene grupos cargados positivamente, tales como las sales de amonio cuaternario ( $\text{NR}_4^+$ ), se le denomina cambiador aniónico; si se llevan grupos cargados negativamente, como por ejemplo sulfonato ( $\text{RSO}_3^-$ ) se le denomina cambiador catiónico. Una de las condiciones es que debe existir una electroneutralidad en todo momento en el sistema de separación.

Las separaciones de intercambio iónico se basan en los diferentes equilibrios de reparto de los iones entre la fase estacionaria y la fase móvil, los cuales son regidos por la ecuación:

$$K_d = \frac{[R_n M]}{[M^{n+}]}$$

Donde  $R_n M$  se refiere a la cantidad de un ion  $M$  ligado a la fase estacionaria y  $M^{n+}$  a la cantidad del ion en la fase móvil. En general, cuanto más grande sea la carga que posee ion en solución, más retenido será por la fase estacionaria (Dabrio *et al.*, 2000).

Considerando la Figura 2.5 en donde una fase estacionaria que separa especies aniónicas posee grupos de amonio cuaternario ( $N R_4^+$ ) en equilibrio con aniones bicarbonato (contraiones,  $E^-$ ) presentes en abundancia en el eluyente y, por tanto, fijados en todos los sitios catiónicos de la fase estacionaria. Cuando un anión ( $A^-$ ) aportado por la muestra es arrastrado por el eluyente, se produce una serie de equilibrios regidos por la ecuación de reparto. En el sentido 1 el ión  $E^-$  fijado sobre la fase estacionaria, se intercambia con la especie iónica  $A^-$  situada en la fase móvil. A continuación (2), la elución produce que el sentido de la reacción se invierta, regenerando la fase estacionaria con los iones  $E^-$  (Harris, 2007).

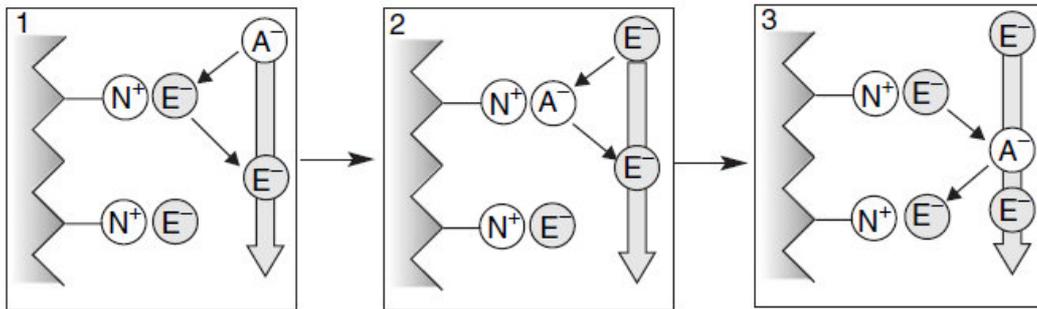


Figura 2.5 Esquema ilustrativo de las etapas de intercambio sucesivas en el contacto de una fase estacionaria para aniones, entre un anión  $A^-$  y un contra anión  $E^-$  de la fase móvil (Harris, 2007).

### Instrumentación

La instrumentación básica para llevar a cabo un análisis mediante HPLC de intercambio iónico se esquematizada en la Figura 2.6. Los componentes básicos son: dispositivo de suministro de eluyente (bomba y dispositivo de mezclado de eluyente), dispositivo de inyección, columna, supresor, detector y registrador. La mayoría de los equipos incluyen un ordenador para controlar cada uno de los componentes del cromatógrafo y para realizar la adquisición y tratamiento de los datos (Dabrio *et al.*, 2000).

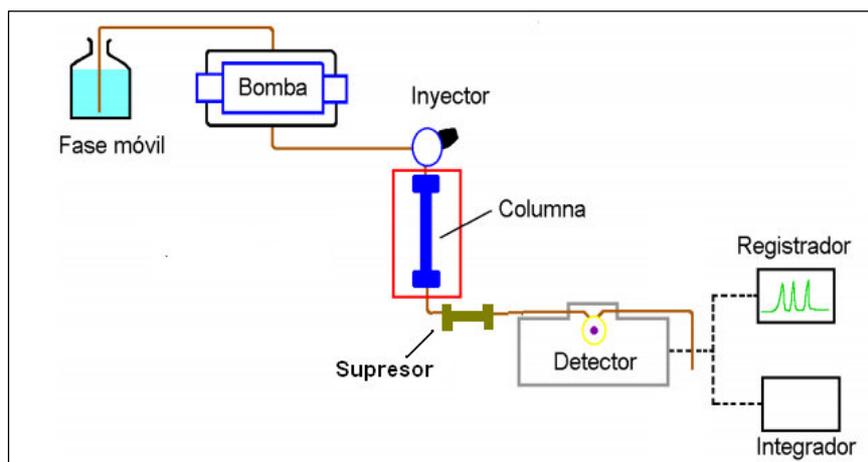


Figura 2.6. Esquema de la instrumentación empleada en cromatografía de intercambio iónico (Hernández y González, 2002).

## **Fases estacionarias**

La cromatografía iónica se puede subdividir en cromatografía de intercambio catiónico, en el cual los iones cargados positivamente se unen a una fase estacionaria cargada negativamente y cromatografía de intercambio aniónico, en el que los iones cargados negativamente se unen a una fase estacionaria cargada positivamente. Los envases de las columnas constan de una capa reactiva unida a partículas poliméricas inertes. Las fases estacionarias deben cumplir como requisito el poseer una distribución granulométrica comprimida (monodispersa), tener una gran superficie específica, presentar resistencia mecánica, permanecer estables a pH ácido o básico y ser capaces de asegurar una transferencia rápida de iones (Figura 2.7) (Rouessac y Rouessac, 2003).

Los rellenos más habitualmente usados en cromatografía iónica están constituidos por copolímeros de estireno/divinilbenceno sobre los que se ligan los grupos funcionales cambiadores. Los intercambiadores de cationes contienen grupos de ácido sulfónico (cambiadores de cationes fuertes) o bien ácido carboxílico (cambiadores de cationes débiles), en tanto que los cambiadores de aniones contienen grupos amonio cuaternario (cambiadores fuertes) o grupos amino (cambiadores débiles). Materiales a base de sílice también se utilizan en este tipo de columnas, a través de un enlace covalente, cadenas de alquilfenil llevan grupos sulfonados o grupos de amonio cuaternario

## **Fases móviles**

Los eluyentes que sirven de fases móviles son disoluciones acuosas saturadas en iones salinos u orgánicos y son las responsables de transportar los analitos presentes en la muestra a través de todo el sistema. Esta fase juega el papel principal en la retención del soluto ya que permite controlar los equilibrios entre soluto, contraion y fase estacionaria. La fase móvil debe contener los contraiones apropiados para la resina utilizada que pueden derivar de ácidos

(perclórico, benzoico, ftálico, metano sulfónico) o bases (hidróxido de sodio y carbonato/bicarbonato de sodio), existiendo dos variables que afectan a la retención de un soluto iónico sobre la fase estacionaria: la fuerza iónica y el pH (Hernández y González, 2002).

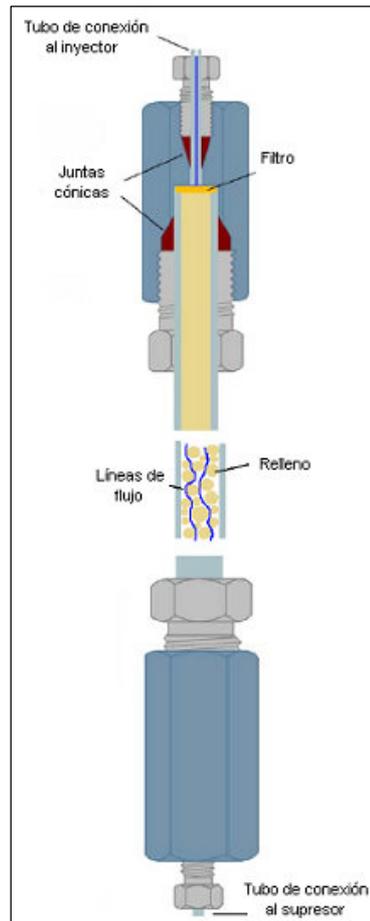


Figura 2.7 Esquema de una columna de relleno para cromatografía iónica (Hernández y González, 2002).

La fuerza iónica, que está relacionada con la concentración y la carga de los iones disueltos en el eluyente, va a influenciar el equilibrio entre los puntos activos del intercambiador y el soluto, permitiendo que éste sea atraído y desplazado alternativamente por las cargas de la fase estacionaria durante su recorrido a lo largo de la columna. El pH también juega un importante papel en la separación, ya que en muchos casos este parámetro es el que controlará el grado de ionización

del soluto, modificando su equilibrio de hidrólisis en el eluyente (Dabrio *et al.*, 2000).

La presencia de una cantidad no deseable de gases ambientales ( $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ), disuelto en los eluyentes, pueden perturbar las separaciones por modificación de la compresibilidad de las fases móviles que conduce a la eventual formación de burbujas. En particular, el oxígeno puede interferir en la vida de la columna dificultando el trabajo de los detectores de UV y electroquímicos. Por lo tanto, los eluyentes deben ser desgasificados, ya sea por ultrasonido, burbujeo de helio, o por difusión para que ellos pasen a lo largo de un tubo polimérico, de diámetro pequeño, permeable al gas, como si fuera una membrana (Rouessac y Rouessac, 2003).

En cromatografía de intercambio iónico es posible trabajar en dos modalidades; isocrática, cuando la fase móvil mantiene la misma composición durante la elución, y en gradiente, cuando la composición de la fase móvil cambian según una función dependiente del tiempo. Para trabajar en la modalidad de gradiente, es necesario que el equipo cromatográfico tenga un dispositivo capaz de realizar mezclas de disolventes con un control preciso y reproducible.

### **Sistema de bombeo**

El sistema de bombeo impulsa la fase móvil a través de la columna en la que se separan los componentes de la muestra que han sido introducidos en ella mediante el sistema de inyección. Se utilizan bombas de alta presión diseñadas para suministrar un flujo constante y libre de pulsaciones incluso cuando la composición de la fase móvil varíe, ya que aunque no afectan la separación en sí, pueden contribuir al ruido de fondo del detector y por lo tanto disminuir la sensibilidad. El caudal que suministran deber ser constante a lo largo del tiempo, ya que de él depende la reproducibilidad de los tiempos de retención (Hernández y González, 2002).

## **Inyectores**

La precisión de las determinaciones cromatográficas depende en gran medida de la reproducibilidad con que se puede introducir la muestra en la columna. Tanto el volumen inyectado como la anchura de la zona en que se introduce la muestra deben ser reproducibles. Además, el volumen de muestra inyectada debe ser pequeño (por ejemplo 10  $\mu\text{l}$ ) para evitar la sobrecarga de las columnas y el ensanchamiento de banda resultante. La inyección de un volumen preciso de muestra en la entrada de la columna debe hacerse lo más rápido posible con el fin de perturbar lo mínimo el régimen dinámico de la fase móvil cuyo flujo debe ser estable desde la columna hasta el detector (Rouessac y Rouessac, 2003). Además, el inyector debe ser de fácil manejo y capaz de trabajar a presiones elevadas sin producir fugas ni despresurizar el sistema (Dabrio *et al.*, 2000).

## **Válvulas de inyección**

Este sistema de inyección consiste en un válvula de seis vías (tipo Rheodyne), dos de las cuales están conectadas entre sí por medio de una espira ("*loop*"). Este *loop* es un tubo de volumen conocido, cuya misión es contener la muestra antes de efectuarse la inyección. Los *loops* son intercambiables para permitir variar el volumen de muestra inyectado.

La introducción de la muestra se lleva a cabo en dos etapas. En la primera la muestra se introduce en el *loop* a presión atmosférica con la ayuda de una jeringa; en esta posición (carga) la fase móvil pasa de la bomba a la columna y no tiene contacto con el compartimento de la válvula donde la muestra está siendo introducida (Rouessac y Rouessac, 2003).

En la posición de inyección, la fase móvil pasa a través del *loop*, se inunda la cavidad de la válvula arrastrando la muestra hacia la columna, momento en el cual la separación comenzará a realizarse (Hernández y González, 2002).

### Supresor de iones.

El supresor de iones es el elemento fundamental que permitió el desarrollo de la cromatografía iónica con detección conductimétrica. En este tipo de aplicaciones, el empleo de eluyentes fuertemente iónicos, hace difícil distinguir una pequeña señal producida por los iones de la muestra. Para mejorar la sensibilidad de la detección de la conductividad generada por el analito se intercala, entre la columna y el detector, un dispositivo destinado a intercambiar por captura los iones aportados por el eluyente, denominado supresor, cuyo fin es reemplazar los iones iniciales del eluyente por otros de conductividad más baja, como se muestra en la Figura 2.8 (Dionex, 2009) para el caso en que el eluyente es una solución de NaOH.

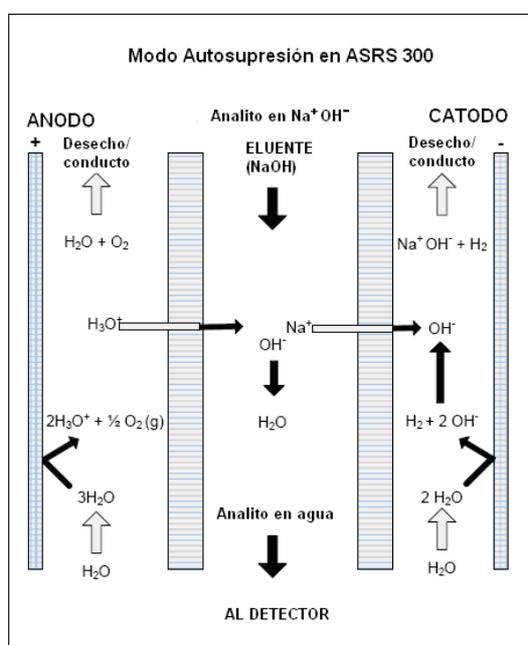


Figura 2.8. Esquema de la autosupresión aniónica en un supresor tipo ASRS 300 (Dionex, 2009).

La selección de la corriente óptima de supresión es importante ya que corrientes más bajas tienen mejores rendimientos. La configuración óptima de la corriente produce los suficientes iones hidronio o hidróxido para desplazar los iones contenidos en el eluyente y neutralizar el eluyente al valor recomendado. No más de 10% arriba de la corriente óptima es recomendado.

## **Sistema de detección**

El sistema de detección permite medir en forma continua alguna propiedad física de los componentes de la muestra o de la fase móvil, generando una señal proporcional a la concentración de la muestra medida a la salida de la columna o supresor según sea el caso (Dabrio, 2000).

Clasificación básica de los detectores:

- 1.- *Integrales*, si miden de forma acumulativa la composición del eluyente, de modo que la señal aumenta cada vez que aparece un soluto y no recupera el valor inicial de la línea base, obteniéndose un gráfico con escalones.
- 2.- *Diferenciales*, si miden continuamente las variaciones de composición del eluyente, de modo que la señal aumenta y decrece con la concentración de soluto, obteniéndose los picos.

En cromatografía se emplea una gran variedad de detectores dependiendo de la aplicación. Entre estos se pueden mencionar los basados en la absorbancia (UV-visible), fluorescencia, índice de refracción, espectrometría de masas, infrarrojo de transformada de Fourier, así como los electroquímicos.

En HPLC de intercambio iónico el tipo de detector empleado es el de conductividad electrolítica. En este tipo de detectores se mide de manera continua la conductividad de la fase móvil que eluye de la columna, indicándose la presencia de un analito por medio de un cambio en la conductividad. La respuesta de los detectores conductimétricos es lineal respecto a la concentración en un

intervalo muy amplio, de manera que es posible cuantificar la señal de salida por medio de una correcta calibración preeliminar.

Estos detectores son dependientes de la temperatura ya que ésta afecta directamente la conductividad de la solución y la reproducibilidad del análisis también se puede ver afectada. También son susceptibles a los cambios de flujo de la fase móvil por lo que los mejores resultados se obtienen en los análisis isocráticos, ya que los gradientes dan lugar a una deriva proporcional en la línea base (Rouessac y Rouessac, 2003).

## **2.4 Validación de métodos analíticos**

La validación de un método de ensayo es un requisito primordial cuando se desea obtener resultados técnicamente válidos, exactos y confiables. Sin embargo, el conocimiento sobre la importancia de la validación, de por qué debe hacerse, cuándo debe hacerse, y saber exactamente lo que necesita realizarse parece ser insuficiente (ICH, 1996).

La validación de un método analítico es la confirmación, mediante la determinación de ciertos parámetros estadísticos y la presentación de evidencia objetiva, que los requerimientos para un uso particular son totalmente cumplidos (Eurachem, 1998). Se establece bajo qué circunstancias debe realizarse un análisis asegurando que los datos obtenidos cumplen en su totalidad la calidad deseada, brindando seguridad y respaldo. Además se establecen las limitaciones del método, y se proporcionan criterios para el rechazo o reanálisis de lecturas anómalas (EMA, 2011).

El proceso de validación debe realizarse cuando:

- Se desarrolla un nuevo método para un problema en particular.
- Se establece un método utilizado en otro laboratorio.

- Un método establecido revisado para incorporar mejoras o extenderlo a un nuevo problema.
- Obsolescencia y correspondiente actualización del método.
- Cuando el control de calidad indica que el método establecido reporta valores que varían con el tiempo.
- Cuando existen alteraciones de fondo en la matriz de análisis.
- Cuando se desea demostrar la equivalencia de dos métodos, comparación entre un método alternativo y uno normalizado (Eurachem, 1998).

#### **2.4.1 Clasificación de métodos analíticos**

El laboratorio debe validar los métodos normalizados empleados fuera del alcance previsto, los no normalizados, los métodos que diseña o desarrolla, así como las ampliaciones y modificaciones de los métodos normalizados, para confirmar que los métodos son aptos para el fin previsto. Los parámetros de validación deben determinarse de acuerdo al tipo de método, como se muestra en la Tabla, 2.4 (Bedoya, 2009).

#### **Métodos normalizados**

Estos métodos son aquellos publicados por organizaciones internacionales, nacionales, y referencias legales, y que se ejecutan tal como se describen en la norma (Cofepris, 2011). Estos métodos incluyen aquellos publicados por:

- United States Pharmacopeia (USP)
- Environmental Protection Agency (EPA)
- Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists (AOAC)
- American Public Health Association (APHA)
- Food Additives Analytical Manual
- Food Chemicals Codex
- FDA Macroanalytical Procedures Manual (MPM)

## Métodos no normalizados

Los métodos no normalizados son aquellos que no han sido publicados por fuentes autorizadas y/o validadas. Es muy probable que los métodos sin normalización no dispongan de datos de validación o estudios colaborativos fiables o suficientes (CENAM, 2005). Por lo tanto, un método desarrollado por el laboratorio para resolver algún problema específico también se considera un método no normalizado (Tabla 2.4) (Bedoya, 2009).

Tabla 2.4. Parámetros a evaluar según el nivel de normalización del método (Bedoya., 2009)

Tipo de método	A comprobar	Determinar
<b>Método Normalizado</b>	Exactitud Repetibilidad Incertidumbre Límite de detección (si la norma lo indica)	Rango Linealidad Recuperación Robustez Selectividad Estabilidad Reproducibilidad
<b>Método desarrollado por el laboratorio o no Normalizado</b>	Exactitud Repetibilidad Reproducibilidad	Selectividad/ Especificidad Linealidad Exactitud Rango Repetibilidad Reproducibilidad Estabilidad Límite de detección Límite de cuantificación Recuperación Robustez Sensibilidad Incertidumbre

Una vez que se obtienen los resultados de cada prueba se deben realizar los cálculos, estadísticos y/o comparativos correspondientes a cada ensayo, y para cada parámetro de validación se debe evaluar si los resultados de las pruebas cumplen con los criterios de aceptabilidad establecidos. Los parámetros de desempeño que son necesarios determinar difieren según el alcance del método a validar (Cofepris, 2011).

## **2.5 Parámetros de validación**

### **2.5.1 Selectividad**

La selectividad es la capacidad de determinar el analito inequívocamente en presencia de otros componentes (ICH, 1996). Por lo general, un método analítico consiste de una etapa de medición que puede o no ser precedida por una etapa de separación. Es necesario establecer que la señal producida en la etapa de medición, o alguna otra propiedad medida que ha sido atribuida al analito, se debe únicamente al analito y no a la presencia de algo que sea química o físicamente similar (Eurachem, 1998).

La prueba de selectividad puede diseñarse de acuerdo al método. En el caso de cromatografía, la resolución da información sobre la selectividad del método. Los picos en el cromatograma pueden ser identificados y asociados al analito de interés basándose en un material de referencia que contenga el analito y que genere una señal en el mismo punto del cromatograma (Aguilera *et al.*, 2010).

### **2.5.2 Linealidad e intervalo de trabajo**

Para los métodos cuantitativos es necesario determinar el rango de concentración del analito al que puede ser aplicado el método. La linealidad y el intervalo de trabajo (rango) son dos parámetros muy relacionados, sin embargo el intervalo de trabajo se distingue de la linealidad en que éste toma en cuenta además la precisión y la exactitud de los valores obtenidos y por lo tanto se considera como un parámetro distinto. Sin embargo ambos se obtienen a partir del mismo grupo de ensayos (Bedoya, 2009).

La linealidad es la capacidad de un método analítico de producir resultados que sean directamente, o por medio de una transformación matemática definida, proporcionales a la concentración de analito en la muestra en un intervalo dado. La evaluación de la linealidad es muy útil para determinar qué tipo de calibración

es requerida en el uso rutinario del método. Para la curva de calibración se recomienda un mínimo de 5 patrones de medición, aunque esto depende en mayor medida del método y del instrumento a usar (ICH, 1996).

Debido a que en este proceso se desea tener la menor cantidad de factores sistemáticos que puedan influenciar y tener controlado al máximo los errores aleatorios, se recomienda:

- Realizar las mediciones de los patrones de medición de menor a mayor concentración. Esto elimina posibles efectos de memoria en el equipo.
- Las muestras deben prepararse a partir de patrones de concentración o pureza conocida. Los datos del estudio de linealidad servirían entonces también en la etapa del cálculo de recuperación y exactitud.
- La cantidad de repeticiones que se realizarán es función de la precisión del equipo o instrumento usado, y del número de mediciones que se realizarán de forma rutinaria a una misma muestra (Eurachem, 1998).

Existen dos formas de realizar un diagnóstico de linealidad, ambas útiles bajo ciertas condiciones:

- Los puntos de la curva se realizan a partir de soluciones preparadas con pesadas independientes, sin realizar sucesivas diluciones. Sin embargo este procedimiento no es muy recomendable cuando se preparan soluciones de baja concentración ya que el error al pesar será relativamente mayor a bajas concentraciones.
- La otra forma de realizar la aproximación lineal es preparando soluciones a partir de alícuotas de una solución *stock* o patrón, así es posible obtener concentraciones bajas en caso de ser necesarias en el análisis (Bedoya, 2009).

## **Evaluación estadística de la linealidad**

La curva patrón construida por la señal producida en función de una concentración, no es suficiente para evaluar si dos variables se relaciona significativamente. Por eso se debe realizar una prueba estadística, la cual nos indicará la fuerza de la relación entre ellas. Dos métodos paramétricos para analizar estadísticamente la relación entre variables son la correlación lineal y la regresión lineal.

### ***Coefficiente de correlación (r)***

El coeficiente de correlación, es una técnica que se utiliza para examinar si los valores de dos variables en este caso la concentración y la señal, están relacionados de manera significativa, además de que es un estimador indirecto de la dispersión de los datos con relación a la estimación lineal. Cuando este parámetro se acerca a un valor de 1, indica una alta relación lineal entre ambas variables, un valor de  $r=0$  indica que no hay ninguna relación entre las variables. Se recomienda un valor del coeficiente de correlación mayor a 0.999, aunque en el caso del análisis de impurezas se admite  $\geq 0.990$  (Miller y Miller, 1993). La ecuación para su cálculo es la siguiente:

$$r = \frac{\sum (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{\sqrt{\sum (X_i - \bar{X})^2 \sum (Y_i - \bar{Y})^2}}$$

### ***Regresión lineal***

El análisis de regresión se utiliza para describir la relación funcional entre dos variables, esta relación se da por una línea recta y proporciona una ecuación que se puede usar para predecir los valores de la variable dependiente a partir de la independiente. Esta ecuación es el “mejor ajuste” de un conjunto de puntos dados (McKillup y Darby, 2010). La posición de cualquier punto sobre una línea recta puede ser descrita por la ecuación:

$$Y_i = a + bX_i$$

Donde  $a$  es el valor de  $Y_i$  cuando  $X_i=0$ , y  $b$  es la pendiente de la línea.  $X_i$  es la concentración teórica y  $Y_i$  es la señal del instrumento.

Cuando los datos no se ajustan a una línea recta, se calcula la línea de “mejor ajuste”, es decir, aquella línea que hace mínimas las distancias de los puntos medidos a la recta y se considera la variación total o el desplazamiento de cada punto en relación al promedio, este cálculo se le llama ajuste por mínimos cuadrados. Con el cálculo de la pendiente de dicha recta se puede saber que tanto varía  $Y$  en relación a la variación de  $X$ . Para el cálculo de la pendiente se utiliza cada punto de un conjunto de datos. La pendiente  $b$ , como se verá más adelante, está asociada a la sensibilidad del método, con mayor pendiente significando mayor sensibilidad (Bedoya, 2009). La ecuación para el cálculo de  $b$ , la pendiente de la línea de regresión es:

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})(X_i - \bar{X})}$$

El intercepto de la línea de regresión con el eje  $Y_i$  cuando  $X_i=0$  es fácil de calcular, usando una extensión de la fórmula de la línea de regresión.

$$\bar{Y}_i = a + b\bar{X}_i \text{ entonces: } a = \bar{Y} - b\bar{X}$$

### ***Coefficiente de determinación ( $r^2$ )***

La información obtenida mediante el cálculo de  $r$  es limitada y no justifica por sí sola la linealidad, ya que se necesita una medida de la bondad del ajuste realizado, que permita decidir si el ajuste lineal fue el adecuado. Como medida de esa bondad de ajuste se utiliza el coeficiente de determinación  $r^2$ , este parámetro mide la proporción de variabilidad total de la variable dependiente  $Y$  a partir de la media de  $\bar{Y}$ . Se define como el cociente de la variabilidad explicada por la línea de regresión y la variabilidad total y su valor va de 0 a 1 (Bedoya, 2009).

$$r^2 = \frac{\text{Suma de cuadrados explicada por la regresión (a)}}{\text{Suma total de cuadrados (a) + (b)}}$$

Se puede realizar la evaluación de una curva de calibración global (construida con 7 curvas de calibración de las mismas características). En este caso será necesario utilizar una prueba estadística para ver si el coeficiente de correlación es realmente significativo, considerando el número de pares de valores usados en su cálculo. Con esa curva global se realiza una evaluación estadística, para este trabajo se realiza la prueba t de Student, utilizando la siguiente ecuación:

$$t_{\text{calculada}} = \frac{|r| \sqrt{(n-2)}}{\sqrt{(1-r^2)}}$$

Donde:

$T_{\text{calculada}}$  = Valor del estimador t de Student obtenido para el coeficiente de correlación.

$|r|$  = Valor absoluto del coeficiente de correlación

$n-2$  = Número de grados de libertad

$r^2$  = Valor del coeficiente de determinación

El valor calculado de  $t$  se compara con el  $t_{\text{crítico}}$  al nivel de significancia deseado ( $\alpha = 0.05$ ), usando una prueba t de dos colas y  $(n-2)$  grados de libertad. La hipótesis nula  $H_0$  en este caso es que no existe correlación entre X y Y. Si el valor calculado de  $t$  es mayor que el crítico, la hipótesis nula se rechaza; esto es, se concluye que existe una correlación significativa (Miller y Miller, 1993).

### 2.5.3 Límites

Como parte del proceso de validación de un método analítico es necesario establecer los límites críticos ( $L_{\text{crítico}}$ ), límites de detección (LDM) y límites de cuantificación (LC) para cada analito.

Para dar un concepto más claro de los límites se consideran los falsos positivos y falsos negativos. Si se analizara un blanco con un cierto método analítico, se tendría una distribución de valores como la que se muestra en la Figura 2.9.

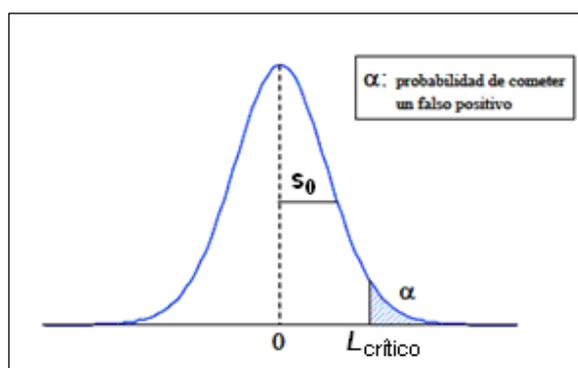


Figura 2.9 Distribución de valores de un blanco alrededor de cero y valor crítico ( $L_{crítico}$ ). Desviación estándar de las lecturas del blanco ( $s_0$ ), probabilidad de falso positivo o tipo I ( $\alpha$ ).

Los valores de concentración (en ausencia de un error sistemático) se distribuirían alrededor de cero con una desviación estándar de  $\sigma_0$ . El punto donde se acota la distribución de esos valores es el valor crítico ( $L_{crítico}$ ), este valor permite una vez medida la muestra, tomar la decisión de si el analito se halla presente o no. Si la concentración obtenida es superior a  $L_{crítico}$  entonces sin duda no corresponde a un blanco y podemos decir que el analito está presente en la muestra. Existe, sin embargo, un riesgo al acotar la distribución en  $L_{crítico}$ , y es que existe una cierta probabilidad de que el análisis de un blanco diese como resultado una concentración superior a  $L_{crítico}$ , con lo que falsamente concluiríamos que el analito está presente. Dicha probabilidad,  $\alpha$ , se denomina error de tipo I o probabilidad de falso positivo. Normalmente  $\alpha=0.05$  (Miller y Miller, 1993)

Si se analizara una muestra (curva roja) con una distribución de valores semejante a los del blanco (curva azul) y se tomara el  $L_{crítico}$ , como el límite de detección del método existiría un riesgo de probabilidad  $\beta$ , denominado error tipo II

o probabilidad de falso negativo (Figura 2.10). Esto es, que aproximadamente el 50% de los casos el analito no sería detectado.

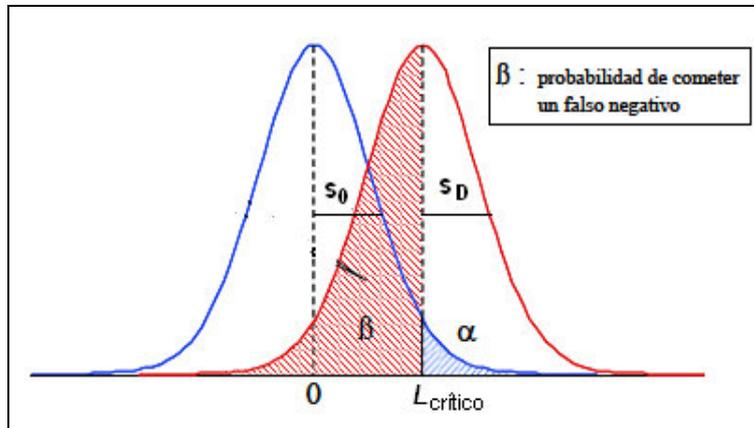


Figura 2.10 Valor crítico ( $L_{\text{crítico}}$ ) y límite de detección para una probabilidad  $\beta$ . El riesgo de cometer un falso negativo es del 50%. Desviación estándar de las lecturas del blanco ( $s_0$ ), desviación estándar de las lecturas de la muestra ( $s_D$ ), probabilidad de falso negativo tipo II ( $\beta$ ).

Como no se puede aceptar un error del 50%, la única alternativa para reducir el riesgo de falsos negativos o error tipo  $\beta$ , es aumentar el límite de detección (Figura 2.11).

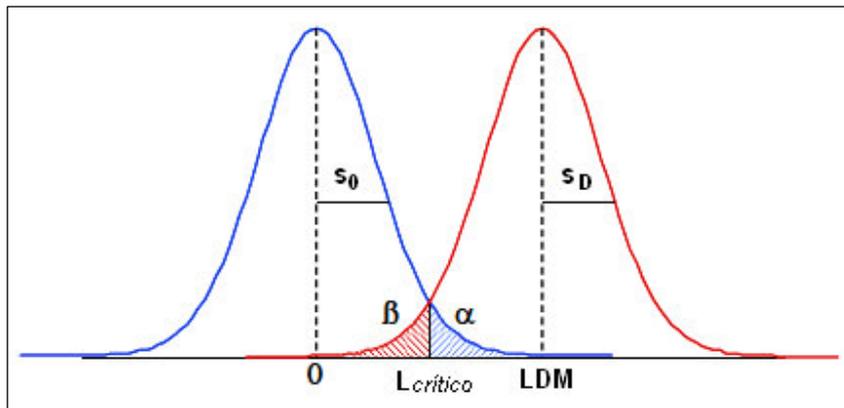


Figura 2.11. Nivel crítico y límite de detección para  $\alpha = \beta$  (errores pequeños). Desviación estándar de las lecturas del blanco ( $s_0$ ), desviación estándar de las lecturas de la muestra ( $s_D$ ), probabilidad de falso positivo o tipo I ( $\alpha$ ), probabilidad de falso negativo tipo II ( $\beta$ ).

### 2.5.3.1 El límite crítico ( $L_{\text{crítico}}$ )

Se define como un valor mínimo a partir del cual una concentración predicha se considera causada por el analito. De esta forma, existe un riesgo  $\alpha$  de cometer un error de tipo I (o falso positivo):

$$L_{\text{crítico}} = t_{(1-\alpha;v)} \times s_0$$

Donde:

t = t-Student si:  $t_{(0.05,\infty)} \rightarrow 1.645$

1 -  $\alpha$  = probabilidad

v = grados de libertad

$s_0$  = Desviación estándar de las lecturas del blanco o nivel más bajo

### 2.5.3.2 Límite de detección del método (LDM)

Cuando se realizan mediciones a niveles bajos del analito, como en el análisis de trazas, es importante saber cual es la concentración más baja del analito que puede detectarse con fiabilidad aunque no necesariamente cuantificarse con método analítico determinado, y que esta cantidad es significativamente diferente de la señal de un "blanco", (Eurachem, 1998).

Se recomienda para el cálculo del límite de detección del método al menos siete mediciones de blanco, testigo reactivo o concentración estimada cercana al blanco (EPA, 1997). Estas mediciones deben realizarse bajo las mismas condiciones del método y se obtenerse en diferentes días. El LDM se calcula de la siguiente manera, si se desea reducir el riesgo de falsos negativos o error tipo  $\beta$ , entonces:

$$\text{LDM} = 3.3 \times s_0$$

$$\text{LDM} = t \times s_0$$

Donde:

t = t-Student

v = grados de libertad

probabilidad =  $\alpha = \beta$

$s_0$  = Desviación estándar de las lecturas del blanco o nivel más bajo

La t-Student se debe recalcular cuando el número de datos es pequeño.

### 2.5.3.3 Límite de cuantificación (LC)

Es estrictamente la concentración más baja del analito que puede ser determinada con un nivel de repetibilidad, precisión y exactitud aceptable, ya que esa concentración produce una señal lo suficientemente grande para distinguirse de un blanco (ICH, 1996). El LC se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$LC = 10S_0$$

$s_0$  = Desviación estándar de las lecturas del blanco o nivel más bajo

### 2.5.4 Sensibilidad

La sensibilidad se puede describir como el gradiente de la respuesta de la curva (respuesta vs. concentración), es decir, el cambio en la respuesta de un instrumento que corresponde a un cambio en la concentración del analito. En una regresión lineal la sensibilidad corresponde a la pendiente de curva de calibración (Bedoya, 2009).

Cuando un método tiene una pendiente más alta que otro, se dice que el primero es más sensible. En la Figura 2.12 se puede observar que mientras más próxima al eje de las Y esté la recta, a ligeros cambios en las concentraciones esperadas habrá grandes variaciones en las lecturas observadas ( $m_2$ ). En el caso de  $m_3$ , con una pendiente menor, grandes cambios en la concentración no son significativos para la lectura (CENAM, 2005).

Se dice que un método es sensible cuando una pequeña variación de concentración determina una gran variación en la respuesta. La sensibilidad permite observar la capacidad de respuesta instrumental frente a una determinada cantidad de analito (Aguilera *et al.*, 2010)

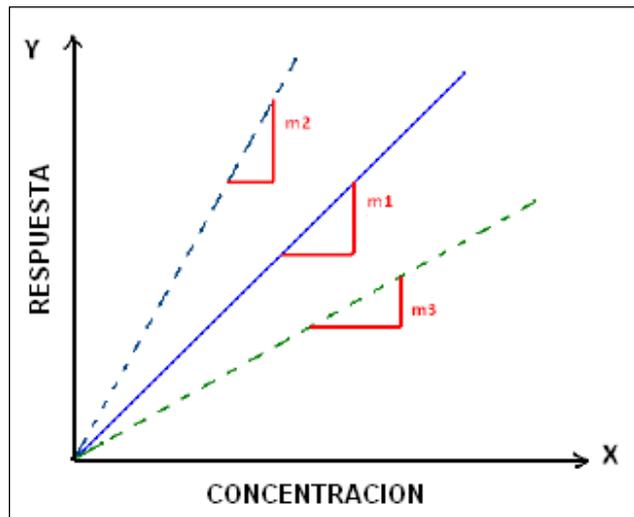


Figura 2.12. Sensibilidad del método (pendiente) (Bedoya, 2009).

### 2.5.5 Exactitud

Según la Eurachem la exactitud expresa la cercanía de un resultado al valor considerado como verdadero. La exactitud es estudiada como dos componentes: la **veracidad** y la **precisión**. La veracidad determina el grado de coincidencia existente entre el valor medio obtenido de una serie de resultados y un valor de referencia (CENAM, 2005). La precisión, es una medida de qué tan cercanos están los resultados unos con respecto a los otros.

La exactitud y la precisión a menudo son conceptos que pueden confundirse. Una mejor apreciación de lo que significa cada una se presenta en la Figura 2.13. Un método es preciso si se tiene una menor distribución del error aleatorio, aunque el error sistemático pueda ser alto generando resultados distintos al valor verdadero, mientras que la exactitud de un método se define tanto por su precisión como por su veracidad y por lo tanto contempla los errores sistemáticos como los aleatorios.

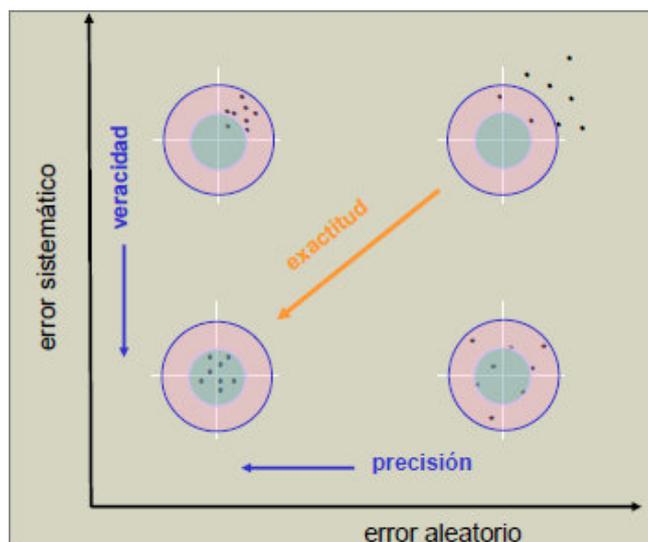


Fig. 2.13. Diferencia entre exactitud y precisión (Aguilera et al., 2010).

### 2.5.5.1 Veracidad

La veracidad normalmente se expresa en términos de **sesgo** o **recuperación** (Eurachem, 1998).

#### **Sesgo**

Es la diferencia entre los valores de prueba obtenidos y los valores de referencia aceptados como verdaderos. El sesgo es un error total sistemático en contraste con el error aleatorio (CENAM, 2005).

Existen dos métodos para determinar el sesgo, el primero y más común es realizar la comparación del valor obtenido de un material de referencia certificado, muestra fortificada (conteniendo una cantidad conocida de analito), material control (material interno) y su valor aceptado como verdadero. El segundo método es comparar los resultados con otra técnica aún más exacta o que por consenso común es referencia, este caso se usa cuando no existen materiales de referencia certificados o trazables (Bedoya, 2009). Para este fin, se debe medir un analito de concentración conocida y se determina la diferencia en valor absoluto entre el valor conocido y la media del valor obtenido. Una diferencia sistemática importante en relación al valor de referencia aceptado se refleja en un mayor valor del sesgo,

cuanto más pequeño es el sesgo, mayor veracidad indica el método (Aguilera *et al.* 2010).

### **Calculo del Sesgo**

La ICH recomienda usar un mínimo de 9 determinaciones sobre un mínimo de 3 niveles de concentración sobre un rango específico de un material de referencia, aunque la ISO acepta dos niveles de concentración. Se determina la media de una misma concentración, su respectiva desviación estándar así como sus intervalos de confianza (ICH, 1996).

$$\text{Sesgo} = \bar{X} - \mu$$

Donde  $\bar{X}$ : es el promedio de las mediciones obtenidas

$\mu$ : es el valor aceptado como verdadero (certificado).

Para evaluar si el sesgo es significativo se realiza la prueba t, en la cual  $t_{\text{calculada}} < t_{\text{crítica}}$ .

$$t_{\text{calculada}} = \frac{\mu - \bar{X}}{S \times \sqrt{n}}$$

Donde  $\mu$ : Valor aceptado como verdadero (certificado).

$\bar{X}$ : Valor promedio de las mediciones obtenidas

S: Desviación estándar

n: Número de lecturas

Se compara el valor calculado de t, con el valor tabulado o crítico, ( $t_{(1-\alpha),v}$ ), donde  $\alpha = 0.5\%$  y  $v = n - 1$ . Si se cumple  $t_{\text{calculada}} < t_{\text{crítica}}$ , el sesgo se considera normal (Aguilera *et al.* 2010).

### **Recuperación (R)**

Es la cantidad de analito recuperado de una muestra adicionada cuando ésta es conducida a través de todo el método analítico, se expresa en términos de

porcentaje. La recuperación esta relacionada a las características de la matriz de la muestra.

### **Cálculo de la recuperación**

Para determinar el porcentaje de recuperación se saca la diferencia entre las concentraciones medidas en muestras fortificadas y sin fortificar, para ver cuanto se recuperó del analito adicionado (Eurachem, 1998).

El porcentaje de recuperación se calcula de la siguiente manera:

$$\%R = \frac{(MA - MD) \times 100}{A}$$

Donde MA: Concentración medida en muestra fortificada

MD: Concentración medida en muestra sin fortificar

A: Concentración conocida adicionada

En la Tabla 2.5 se presentan los porcentajes de recuperación que la AOAC propone como aceptables según la concentración del analito. Los rangos aceptables son mayores a concentraciones menores de analito, p. ej., para analitos con concentraciones de 10 ppm se acepta un porcentaje de recuperación de 80 a 110%, mientras para analitos en concentraciones  $\geq 10\%$  los porcentajes aceptables son del 98-102%.

*Tabla 2.5 Valores aceptables de recuperación en función de la concentración del analito según la AOAC (AOAC, 1998).*

% Analito	Unidades	Factor de recuperación (%)
100	100%	98-102
$\geq 10$	10%	98-102
$\geq 1$	1%	97-103
$\geq 0.1$	0.1%	95-105
0.01	100 ppm	90-107
0.001	10 ppm	80-110
0.0001	1 ppm	80-110
0.00001	100 ppb	80-110
0.000001	10 ppb	60-115
0.0000001	1 ppb	40-120

### 2.5.5.2 Precisión

La precisión de un método analítico es el grado de proximidad entre resultados independientes obtenidos en condiciones estipuladas en periodos cortos de tiempo. La precisión depende solo de la distribución de los errores aleatorios y no se relaciona al valor verdadero (CENAM, 2005).

La precisión se expresa cuantitativamente en términos de imprecisión y se calcula como una desviación estándar de los resultados de la prueba. Una menor precisión se refleja por una desviación estándar grande (Eurachem, 1998).

La precisión se puede evaluar en tres términos: ***repetibilidad, precisión intermedia y reproducibilidad.***

#### **Repetibilidad**

La repetibilidad indica la dispersión de una serie de medidas desarrolladas en condiciones idénticas (dentro de una misma corrida), mismo laboratorio, operador, método, día, etc (ICH, 1996). Se distingue entre la repetibilidad del instrumento y la repetibilidad del método.

La ***repetibilidad del instrumento*** es la capacidad de un instrumento de proporcionar mediciones sucesivas de un mesurando con cierta proximidad entre ellas, bajo las mismas condiciones de medición, la proximidad de los resultados va a depender únicamente de las condiciones del equipo (Eurachem, 1998). Se calcula a partir de mediciones repetidas realizadas a una misma muestra homogénea como tal y no réplicas de ellas.

La ***repetibilidad del método*** es el grado de concordancia entre los resultados de mediciones independientes del mismo mesurando bajo las mismas condiciones de medición, la variabilidad entre los resultados, va a depender tanto

del instrumento como del método. A diferencia del ensayo anterior, en este caso se parte de alícuotas de una misma muestra homogénea y se les realiza todo el procedimiento indicado de forma individual, y se analizan de forma independiente como si fueran réplicas de una misma muestra. La imprecisión del método debe ser mayor a la del instrumento (Eurachem, 1998).

### **Precisión intermedia**

La precisión intermedia indica la dispersión de los resultados de una serie de medidas desarrolladas sobre un material con un método establecido dentro de un mismo laboratorio en un periodo de tiempo más largo (EMA, 2011).

#### ***Procedimiento para el cálculo de la repetibilidad y precisión intermedia***

La determinación de la repetibilidad se basa en una serie de réplicas realizadas bajo las mismas condiciones y en un intervalo corto de tiempo. Se recomienda un mínimo de 9 repeticiones en total para un mínimo de 3 niveles de concentración, o 6 determinaciones a una concentración nominal (ICH, 1996).

Uno de los factores que más puede influir en la precisión de un método es la concentración del analito, ya que la desviación estándar relativa de las respuestas obtenidas aumenta al disminuir la concentración del analito (Bedoya, 2009). La ICH (International Conference on Harmonization) recomienda reportar tanto los coeficientes de variación como los intervalos de confianza para la concentración analizada.

Para la repetibilidad se considera la desviación estándar y el coeficiente de variación y para la precisión intermedia se realiza un análisis de varianza (ANOVA), para los dos parámetros se calculan sus límites de confianza.

**Cálculo de la media**, es un valor representativo de un conjunto de datos numéricos, su objetivo es encontrar el “valor verdadero”, por eso se realiza un número n de análisis independientes sobre porciones individuales de muestra.

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}$$

Donde  $\bar{X}$ = Media de todas las repicas

X=Resultado de cada replica

n= Número de réplicas

**Cálculo de la desviación estándar**. Representa la dispersión de los datos con respecto a la media.

$$s = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$$

#### **Cálculo del coeficiente de variación**

También conocido como desviación estándar relativa, éste parámetro es un ejemplo de error relativo. Es una estimación del error dividida por una estimación del valor absoluto de la cantidad medida. Los errores relativos se utilizan con frecuencia en la comparación de las precisiones.

$$CV = \frac{s}{\bar{X}} \times 100$$

#### **Cálculo del intervalo de confianza**

Es el intervalo alrededor de la media, dentro del cual es probable que se encuentre el valor verdadero con un determinado nivel de confianza. La amplitud de este intervalo depende de dos factores: a) La precisión de los valores individuales, que dependen de la desviación estándar. b) El número de medidas de la muestra. (Miller y Miller, 1993)

$$\bar{X} \pm t^* \frac{s}{\sqrt{n}}$$

Donde  $\bar{X}$ = es el promedio de la serie de resultados

s = es la desviación estándar

n= número de réplicas

t= estadístico t de Student con n-1 grados de libertad y  $\alpha=0.05$

### **Análisis de varianza ANOVA**

En el trabajo analítico se presentan a menudo comparaciones en las que intervienen mas de dos medias, por ejemplo cuando se comparan los resultados medios obtenidos de la concentración de un analito utilizando diferentes métodos. En este tipo de situaciones puede haber dos posibles fuentes de variación, la que siempre está presente y que se debe al error en la medida (dentro de un grupo). La segunda fuente de variación es el factor controlado (métodos, laboratorios, días, etc.) El análisis de varianza de un factor (ANOVA) es una técnica estadística que se utiliza estimar si una alteración del factor control ocasiona diferencias significativas entre los valores medios obtenidos.

Esto se generaliza si se consideran  $h$  grupos, cada uno con  $n$  réplicas,  $X_{ij}$  es la  $j$ -ésima medida del  $i$ -ésima grupo. Las medias de las muestras son  $X_1, X_2, X_3, \dots, X_n$  y la media de todos los valores agrupados es  $\bar{X}$ . la hipótesis nula adoptada es que todas las muestras se extraen de una población con media  $\mu$  y varianza  $\sigma^2_0$  (Miller y Miller. 1993).

**Calculo de la varianza para cada grupo.** Esta estimación no depende de la medias de los grupos

$$\sigma^2 = \frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n-1}$$

**Calculo de la varianza dentro de los grupos.** El sumatorio sobre  $j$  y la división por  $(n-1)$  se refiere a la varianza de cada grupo. Esta ecuación se conoce como cuadrado medio, puesto que es la suma de términos cuadráticos dividida por el número de grados de libertad. Esta variabilidad no depende de la variabilidad de cada muestra.

$$\sigma^2_0 = \frac{\sum_i \sum_j (X_{ij} - \bar{X}_i)^2}{h(n-1)}$$

Para comprobar si la estimación entre grupos es significativamente diferente, se utiliza la prueba de Fisher calculando.

$$F_{\text{calculado}} = \frac{\sigma^2_0}{\sigma^2}$$

Se compara F calculado contra F crítica. Si el valor de F calculado es menor que el de F crítico, no existen diferencias significativas entre las dos varianzas, es decir el hecho de variar el factor (método, día de análisis) no introduce error significativo. Si el valor de F calculado es mayor que el crítico, la hipótesis nula se rechaza: las medias muestrales difieren de forma significativa (McKillup y Darby, 2010).

## III GEOLOGÍA REGIONAL DEL SURESTE DEL GOLFO DE MÉXICO

### 3.1 Introducción

El área de estudio se encuentra en lo que Petróleos Mexicanos denomina como Zona Marina, dentro de las aguas territoriales mexicanas en el Sureste del Golfo de México. Fisiográficamente, esta área forma parte de la plataforma continental del Golfo de México situada frente a las costas de Veracruz, Tabasco, Campeche y Yucatán. Geológicamente forma parte de una serie de pequeñas provincias marinas y continentales (Cuencas de Veracruz, Campeche, Plataforma de Yucatán, Salina del Istmo, Chiapas-Tabasco, Macuspana y la Sierra de Chiapas) (Ángeles-Aquino y Cantú-Chapa, 2001; Guzmán-Vega *et al.*, 2001).

La mayoría de los estudios geológicos realizados en el SE de México se han llevado a cabo en las áreas productoras de hidrocarburos, en lo que se conoce como la Sonda de Campeche en el Golfo de México (Grajales-Nishimura *et al.*, 2000; Aquino *et al.*, 2003; Cantú-Chapa y Ortuño, 2003; Martínez-Ibarra *et al.*, 2003) y en los campos situados en las cuencas terciarias (Ángeles-Aquino, 2006) y la Sierra de Chiapas (Guzmán-Speziale y Meneses Rocha, 2000; Meneses Rocha, 2001). Dichas cuencas con una extensión de 60,000 km<sup>2</sup> representan el área de mayor producción de hidrocarburos en México desde la década de 1970, cuando fue descubierta la provincia de aceite ligero marítima conocida como Chiapas- Tabasco.

La mayoría de los trabajos mencionados se concentran en entender los procesos de sedimentación y deformación locales (Meneses Rocha 2001; Rosenfeld, 2003), así como la reconstrucción tectónica de la zona en el contexto regional (Pindell *et al.*, 2006; Padilla-Sánchez, 2007). La mayor parte de la información disponible proviene de pozos perforados, en menor medida de estudios de geología superficial (en Chiapas y Tabasco) y de algunos estudios

geofísicos, siendo la parte menos estudiada del SE de México la Plataforma de Yucatán (Rosenfeld, 2003).

### 3.2 Secuencia estratigráfica regional

La mayor parte de los reservorios petroleros se encuentran en una estructura elevada NE-SW, llamado Alto de Akal o Reforma-Akal. Este horst está bordeado por fallas normales lístricas regionales, al oeste por la falla de Comalcalco y al este por la falla Frontera (Figura 3.1). Ambrose *et al.* (2003) sostuvo que las fallas normales que forman la cuenca de Macuspana son corticales y representan las vías preferenciales de migración de fluidos hacia las trampas.

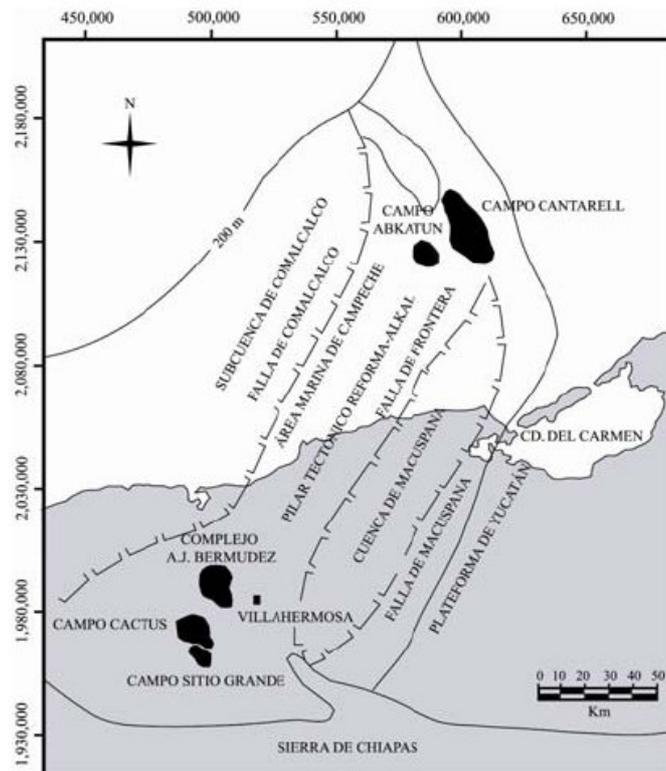


Figura 3.1. Unidades estructurales del Sureste de México y ubicación de los principales campos petroleros en la cuenca del Sureste (tomada de Méndez-Ortiz, 2007).

La configuración actual de las diferentes áreas resulta de una historia geodinámica compleja, identificándose cuatro eventos tectónicos de deformación que han tenido mayor influencia en la región:

1. Un evento de extensión (*rifting*) relacionado con la apertura del Golfo de México empieza desde el Triásico hasta el Cretácico tardío. Las primeras etapas de rift son marcadas por la precipitación de evaporitas. Durante el Jurásico Superior-Cretácico Inferior la apertura del Golfo cesó incrementando la subsidencia en la parte central del Golfo de México, e iniciando la sedimentación de carbonatos (Salvador, 1991).

2. La Orogenia Laramide de edad Cretácico Tardío, la cual ha sido interpretada como el resultado de la acreción del Terreno Guerrero al margen continental Mexicano (Campa y Coney, 1983). Este evento compresivo modificó los procesos de sedimentación, generando a lo largo del Golfo de México una serie de cuencas antepaís con sedimentos terrígenos que forman gruesos paquetes de hasta 8,000 m de espesor (Malfait y Dinkelman, 1972; Campa y Coney, 1983; Wadge y Burke, 1983; Carfantan, 1986; Pindell *et al.*, 1988; Ratschbacher *et al.*, 1991; Schaaf *et al.*, 1995).

3. Una importante fase compresiva ocurrió en el Mioceno medio (orogenia Chiapaneca). Es la máxima etapa de deformación en la parte Sur del Golfo de México que plegó y cabalgó las rocas del Mesozoico, con un nivel de despegue mayor en la cima de la sal Calloviana (Orogenia Chiapaneca) (Carfantan, 1981; Santiago y Baro, 1992).

4. Una fase extensional Plioceno–Holoceno marcada por la reactivación de varias de las fallas normales preexistentes del Jurásico y por emplazamiento de diapiros de sal desde los niveles evaporíticos del Calloviano. Este evento favorece el desarrollo de las cuencas de Macuspana y Comalcalco y el pilar Reforma Akal (Meneses-Rocha, 2001).

La columna sedimentaria Mesozoica esta compuesta por un imponente paquete de carbonatos marinos (caliza y lutitas) que puede alcanzar 9000 metros de potencia. Dicha secuencia se finaliza por en evento de flujos de talud relacionados con el impacto del meteorito Chixulub. Esta última formación sedimentaria representa la formación principal donde se desarrollan los reservorios petroleros. La columna sedimentaria Cenozoica llega a tener hasta 6000 m de espesor. Está compuesta por rocas silicoclásticas constituida por terrígenos de las áreas emergidas. Esta formada principalmente de areniscas con horizontes de arcillas bentoníticas (Meneses Rocha 2001).

### 3.3 Cuencas Petroleras

El Golfo de México es dividido por parte de Pemex en 6 cuencas siguiendo las características geológicas de cada una (Figura 3.2): Burgos, Tampico-Misantla, Veracruz, Sureste, Plataforma de Yucatán y Golfo de México profundo. El Golfo de México constituye el área petrolera más importante del país con una producción de hidrocarburos totales diarios de 13,810.3 Mbpce (millones de barriles de petróleo crudo equivalente) y que corresponden al 31.5% de las reservas probadas nacionales (PEMEX, 2013).

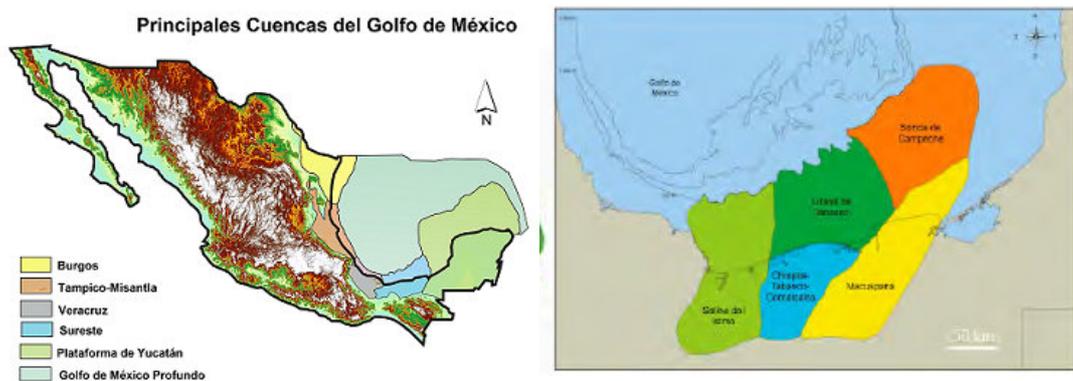


Figura 3.2. Localización de las cuencas petrolíferas del Golfo de México (Derecha). Cuenca del Sureste (Izquierda).

La región marina Noreste es la fuente principal de contribución de crudo al total nacional donde el Activo de Cantarell participa en forma destacada. La segunda región en importancia por su nivel de producción es la región Sur, se ubica en el sureste de México quedando comprendida en su parte terrestre principalmente en el Estado de Tabasco, parte norte de Chiapas, occidente de Campeche y en el extremo sureste de Veracruz, extendiéndose hacia la actual plataforma continental de esta región del Golfo de México (PEMEX, 2013; Escalera, 2010).

La cuenca del Sureste, se divide a su vez en 5 sub-cuencas con base en su origen y en las características geológicas actuales: Salina del Istmo, Chiapas-Tabasco y Comalcalco, Cuenca de Macuspana, Sonda de Campeche y Litoral de Tabasco.

## **IV METODOLOGÍA Y EQUIPOS**

### **4.1 Ubicación de núcleos**

Este proyecto es parte de un convenio entre el Centro de Geociencias, PEMEX y REPSOL, por ello los núcleos fueron elegidos por personal de REPSOL y de la Gerencia de estudios de la Zona Marina en Cd. del Carmen, Pemex-Exploración y Producción (PEP).

Todos los pozos estudiados se encuentran en el Golfo de México frente a las costas del estado de Tabasco y Campeche, desde la fosa de Macuspana hasta la zona de aguas profundas. Esta zona se divide en 5 áreas: Aguas profundas, Cuenca, Alto de Akal, Cuenca de Macuspana y Plataforma. La localización de los pozos estudiados se muestra en la Figura 4.1.

Los pozos estudiados se reparten en tres de las cinco áreas. En la zona de Cuenca (Área 2) se analizaron los siguientes pozos: NB, BKS, KXN y XLM. En la zona del Alto de Akal (Área 3) se tienen 7 pozos: AYT, PH, HM, NK, CCH, CE y YXC y finalmente en el área de Plataforma se tienen 2 pozos NX y CHM, para tener un total de 13 pozos estudiados.

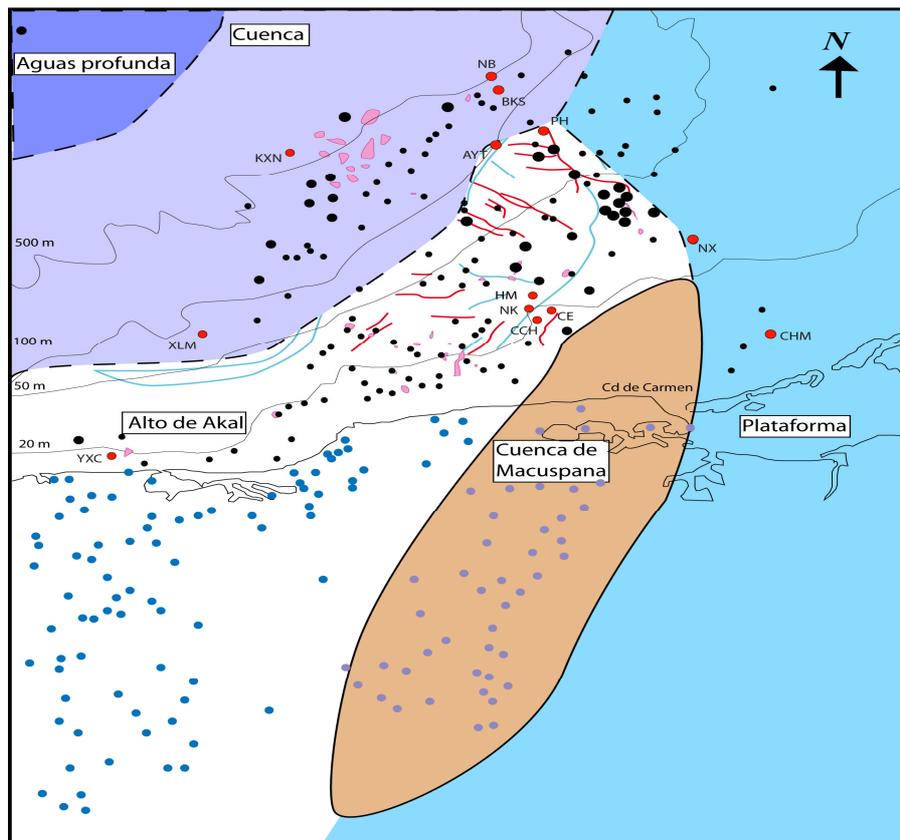


Figura 4.1. Localización de los pozos estudiados; (puntos rojos); fallas al techo del Cretácico Superior (líneas rojas); pozos de producción de la zona marina (puntos negros); pozos de producción de la Cuenca del Sureste (puntos azules); pozos de gas de la Cuenca Macuspana (puntos violeta); cuerpos de sal (puntos rosa); (Tomado de Levresse y Carrillo, 2010).

## 4.2 Preparación de la muestra por el método crush- leach para el análisis de halógenos

El método de preparación de muestra para la extracción de inclusiones fluidas de manera directa es el *crush-leach*. Para esta preparación, los núcleos se cortaron con una cortadora tipo Thin Section Machine (Hillquist) en láminas de aproximadamente 2 mm de espesor, después esas láminas se cortaron en cubitos de aproximadamente 2×2 mm con la ayuda de unas pinzas tipo tenaza (Comfort Grip Truper), y se tamizaron (malla #80) utilizando la fracción gruesa.

Estos cubitos se colocaron en botellas de 250 ml (HDPE, Nalgene) y se les adicionó 100 ml de agua tipo RO (Sartorius Stedium Biotech GmbH); las botellas se colocaron en un baño ultrasónico (Aquasonic VWR Scientific Products, modelo 50HT), para lavarlas durante 30 minutos. Trascorrido ese tiempo, se realizaron otros 7 lavados por 30 minutos con agua desionizada (18.3 MΩ, Nano Pure Infnit) y las botellas con las muestras se ubicaron dentro de una campana de extracción (Solare inc., modelo FCE-1200) para evaporar el exceso de agua. Después se colocaron en un papel filtro (Whatman #40) y se secaron en una estufa (VWR Lab Serve, Sartorius) durante 6 hrs a 60 °C o hasta peso constante. Una vez secas se guardaron en bolsas ziploc y se colocaron dentro de un desecador.

De cada muestra se pesaron  $0.25 \pm 0.0009$  gr en una balanza analítica (OHAUS). Es importante mencionar que para llegar a ese peso de 0.25 gr y los 2 ml de agua adicionados para lixiviar los analitos, se realizaron varias pruebas con las dos muestras que se utilizaron para validar HM y PH. En cada prueba se tomaron pesos y volúmenes diferentes, que iban desde 0.1 a 1 gr de muestra y de 0.5 a 4 ml de agua, esto con la finalidad de encontrar las condiciones ideales que dieran una señal de  $\text{Br}^-$  lo suficientemente grande para ser cuantificada de manera segura.

Es importante mencionar que la preparación de la muestra es una etapa crítica en el análisis de las inclusiones, debido a las concentraciones tan bajas de los analitos ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$  y  $\text{PO}_4^{3-}$ ) en las muestras y a las condiciones ambientales. En esta etapa se presenta la mayor probabilidad de contaminación de la muestra, es por ello que se adaptó un laboratorio bajo condiciones controladas para minimizar esta probabilidad. Se instaló un sistema de limpieza y calidad de aire en interiores (IQAir, HealthPro Series, Figura 4.2), el aire se aspira por una toma y pasa a través de un prefiltro, y después pasa a través de un ventilador centrífugo el cual genera flujo de aire que es empujado a través de un filtro plegado de alta eficiencia para partículas suspendidas en el aire (HyperHEPA). El aire limpio de baja turbulencia y baja velocidad es regresado al laboratorio por medio de un

difusor EvenFlow. Este equipo tiene una eficiencia de filtración de partículas mínimas del 99.97% a  $\geq 0.3$  micras y 99.95% a  $\geq 0.003$  micras.

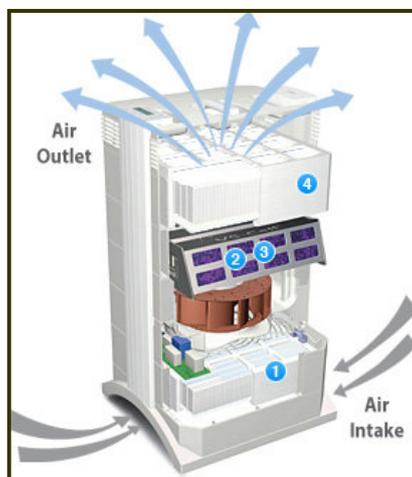


Figura 4.2 Sistema IQAir, HealthPro Series (Purificador de aire) Prefiltro Max<sup>TM</sup> (1); celda de absorción de carbón activado V5<sup>TM</sup> (2); filtro de quimisorción (3); filtro IQAir HyperHEPA (4).

Antes de prender el purificador de aire, se lavaron las paredes, vidrios, techo y suelo del laboratorio con jabón extrán y agua desionizada. Se incluyó una esclusa a la entrada del laboratorio que por medio de una diferencia de presión evitara el ingreso de aire del exterior. Se colocó un tapete adhesivo atrapa polvo entre la esclusa y el laboratorio y para entrar a él se utilizó un traje especial de una sola pieza únicamente para trabajar dentro del laboratorio. Se tomaron las precauciones necesarias para evitar la introducción de contaminantes en materiales, equipos, ropa, etc., y una vez que se tuvo una atmósfera lo suficientemente libre de partículas se procedió a desarrollar el método de preparación de muestra.

También es importante mencionar que todo el material utilizado para la preparación de la muestra fue nuevo (morteros, pissetas, puntas, tubos, jeringas) y antes de utilizarlo se lavó 3 veces con agua desionizada (EPA, 1983).

Las muestras se molieron en un mortero profundo de ágata (6 cm  $\phi$  int.) hasta que quedó un polvo fino, se le adicionaron  $2.000 \pm 0.003$  ml de agua desionizada utilizando una micropipeta (Micropipeta Ependorf, 1000-5000  $\mu$ l); se siguió moliendo para asegurar que el contenido de las inclusiones de la muestra quedara suspendido en el agua de lixiviado y se dejó reposar durante 3 minutos. Se retiró el sobrenadante con una micropipeta (Eppendorf, 100-1000  $\mu$ l) y se colocó en tubos de centrifuga de 2 ml (HDEP transparentes, Agilent Technologies). Las muestras se colocaron en una caja oscura para evitar la degradación de los  $F^-$  por acción de la luz.

La muestra fue centrifugada a 12,000 rpm durante 20 minutos (Centrifuga Sorvall), y al quedar partículas suspendidas fue necesario filtrar la muestra a través de una membrana de 0.45  $\mu$ m (Membrana de celulosa MF, Millipore), y la muestra filtrada se colocó en tubos de 1.5 ml (HDPE ámbar, Agilent Technologies). Se utilizó una jeringa para cada muestra para evitar la contaminación.

Este proceso se llevo a cabo con las 30 muestras de campo, cada una de ellas por triplicado (90 en total) y se trabajaron como muestras independientes durante todo el proceso.

## **4.3 Análisis de halógenos por cromatografía de intercambio iónico**

### **4.3.1 Reactivos y muestras de referencia**

El lavado de las muestras, la preparación de los estándares así como la limpieza del laboratorio se realizó con agua desionizada con resistividad específica de 18.3  $M\Omega$  cm suministrada por un sistema de purificación (Nano Pure Infnit).

Carbonato/ Bicarbonato de sodio (J. Baker): La solución utilizada como eluyente fue preparada por dilución de las sales de Carbonato de Sodio (8 Milimolar) y Bicarbonato de Sodio (1 Milimolar) en agua desionizada.

Las concentraciones de los patrones de calibración para el método 1B, 2A y 2B se muestran en las tablas 4.1, 4.2 y 4.3 respectivamente. Estos patrones se prepararon semanalmente para evitar la degradación de los analitos a partir de una solución patrón Multi-Ion (Inorganic Venture) con las siguientes concentraciones F<sup>-</sup>(20µg/ml), Cl<sup>-</sup>(30µg/ml), Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (100 µg/ml); PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (150 µg/ml).

Tabla 4.1. Concentración (mg/l) de los patrones de calibración y de las muestras control MCL y SClyF para el método 1B.

Método 1B						
Patrón	F <sup>-</sup> (mg/l)	Cl <sup>-</sup> (mg/l)	Br <sup>-</sup> (mg/l)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg/l)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)
STD_1	0.05	0.25	0.25	0.25	0.50	0.25
STD_2	0.10	0.50	0.50	0.50	1.01	0.50
STD_3	0.20	1.00	1.00	1.00	2.00	1.00
STD_4	0.50	2.49	2.49	2.49	4.99	2.49
STD_5	1.00	5.00	5.00	5.00	10.00	5.00
STD_6	2.00	10.00	10.00	10.00	20.01	10.00
STD_7	4.00	20.01	20.01	20.01	40.02	20.01

Tabla 4.2. Concentración (mg/l) de los patrones de calibración y de las muestras control MCL y SClyF para el método 2A.

Método 2A				
Patrón	F <sup>-</sup> (mg/l)	Br <sup>-</sup> (mg/l)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg/l)
STD_0	0.001	0.005	0.005	0.008
STD_1	0.003	0.017	0.017	0.025
STD_2	0.03	0.17	0.17	0.25
STD_3	0.07	0.33	0.33	0.50
STD_4	0.33	1.67	1.67	2.50
STD_5	0.67	3.34	3.34	5.01
STD_6	1.00	4.99	4.99	7.48
STD_7	1.33	6.67	6.67	10.00
MCL	0.10	0.50	0.50	1.01
SClyF	0.20	1.01	1.0	2.01

Tabla 4.3. Concentración (mg/l) de los patrones de calibración y de las muestras control MCL y SClyF para el método 2B.

Método 2B		
Patrón	Cl <sup>-</sup> (mg/l)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)
STD_2	0.05	0.25
STD_3	0.10	0.50
STD_4	0.50	2.50
STD_5	1.00	5.01
STD_6	1.50	7.48
STD_8	3.00	15.01
STD_9	6.00	30.01
STD_10	8.00	40.00
MCL	3.00	3.00
SClyF	3.01	3.01

Se prepararon muestras de control que se emplearon para calcular algunos parámetros de validación. Estas soluciones fueron intercaladas durante una corrida. Las soluciones utilizadas para este fin fueron:

1. Muestras de control de laboratorio (MCL). Son alícuotas de agua desionizada a la cual se le adicionaron cantidades conocidas de los analitos de interés. El MCL fue analizado exactamente como una muestra, y su propósito es determinar si la metodología esta en control y si el laboratorio es capaz de realizar medidas precisas y exactas. Se prepararon dos MCL diferentes, uno para cada método (Tabla 4.2 y 4.3). El MCL se analizó después de los patrones de calibración y posteriormente cada 6 muestras en cada uno de los métodos.
2. Blanco de reactivo de método (BRM), es una alícuota de agua desionizada utilizada como blanco y que es tratada exactamente como una muestra incluyendo la exposición a todo el material, equipos y solventes. El BRM es usado para determinar si los analitos de interés u otras interferencias están presentes en el ambiente del laboratorio, los solventes o instrumentos de análisis.
3. Patrones de concentración inicial y final (SClyF). Son soluciones que se analizan inicialmente, antes de cualquier muestra y después de la última muestra de campo. Este patrón sirve para verificar la curva de calibración previamente establecida y asegurar la cuantificación del analito exacta para todas las muestras

de campo analizadas. Este patrón también se preparó con dos concentraciones diferentes, una para cada método (Tabla 4.2 y 4.3).

4. Muestra fortificada (LMF), alícuota de una muestra de campo a la cual se le adicionó una cantidad conocida de analito. El propósito de esta muestra fue determinar si la matriz de la muestra contribuye en el sesgo de los resultados analíticos, además de que sirve para establecer la exactitud del método por medio del cálculo de la recuperación.

Las muestras de control anteriormente descritas se prepararon a partir de la dilución de un patrón estándar de siete aniones Dionex,  $F^-$  (20mg/L),  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$  y  $SO_4^{2-}$  (100 mg/L);  $PO_4^{3-}$  (200 mg/L). Exceptuando el estándar SCl<sub>Y</sub>F el cual se preparó con el mismo estándar Multi-Ion (Inorganic Venture) que se utilizó para preparar los patrones de calibración.

Todas las muestras de control fueron almacenadas durante una semana en botellas de 15 ml (HDPE ámbar, Nalgene) y se sellaron con parafilm para evitar la degradación de los  $F^-$  por la acción de la luz.

#### **4.3.2 Instrumentación para cromatografía de intercambio iónico**

Las separaciones cromatográficas fueron desarrolladas en un sistema Dionex ICS-2500 HPLC/IC (Dionex Corporation) (Figura 4.3) compuesto por una bomba inerte de gradiente cuaternario, un detector electroquímico (ED50A) con celda de conductividad con estabilizador DS3. El módulo cromatográfico (LC20, Dionex Corporation) cuenta con válvula de inyección frontal tipo Rheodyne, un *loop* de inyección (50  $\mu$ l) o una columna concentradora de aniones ultra traza de baja presión (UTAC-LP1, 4x35 mm), una columna cromatográfica AS14 (Dionex Ion Pac AS14, 4x250 mm), unida a su correspondiente guarda columna AG14A (4x50 mm) y con la cual se identifican los siguientes analitos:  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$ ,

$\text{PO}_4^{3-}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ , un supresor de auto-regeneración aniónica (ASRS-Ultra II, 4 mm, Dionex) fue usado para la supresión electroquímica.



Figura 4.3. Sistema Dionex ICS-2500 HPLC/IC (Dionex Corporation, Laboratorio de Geoquímica Ambiental, CGEO, UNAM).

Para la cuantificación de los analitos que se encuentran en niveles traza ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ) se utilizó una columna concentradora de aniones ultra traza de baja presión (UTAC, 4×35 mm). La función de esta columna es “concentrar” los iones provenientes de una muestra acuosa limpia, bajando los límites de detección de 2 a 5 órdenes de magnitud. Esta columna concentradora almacena la muestra durante la inyección, por lo que no es necesario utilizar un *loop*.

Los reservorios de plástico de almacenamiento del eluyente (botellas de 2L de HDEP, Dionex) fueron cerrados y desgasificados con helio cromatográfico (Infra) a 60 psi. Todos los datos fueron almacenados y procesados usando un programa de aplicación Chromeleon 6.50 (Dionex, 2004).

### 4.3.3 Análisis de muestras por cromatografía de intercambio iónico

El método que se desarrolló para la determinación de aniones por cromatografía de intercambio iónico se basa en el método 300.1 de la EPA (1997). Además de los aniones de halógenos  $F^-$ ,  $Cl^-$  y  $Br^-$ , se determinaron los aniones  $NO_3^-$ ,  $PO_4^{3-}$  y  $SO_4^{2-}$  que pueden ser también separados con la columna utilizada.

Fue necesario desarrollar dos métodos para la cuantificación de los analitos, ya que fue imposible concentrar analitos traza como  $F^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$ , y  $PO_4^{3-}$  en una matriz con altas concentraciones de  $Cl^-$  y  $SO_4^{2-}$ .

El análisis se realizó en dos días, en el primero se efectuó el análisis de las muestras para la determinación de  $F^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$ , y  $PO_4^{3-}$  (Método 2A). Las muestras para  $F^-$  se analizaron el mismo día que se hizo la extracción para evitar la pérdida de los mismos. En el segundo día se analizó la muestra restante para  $Cl^-$  y  $SO_4^{2-}$  (Método 2B), con la dilución correspondiente, para evitar saturar la columna.

Para la inyección se utilizaron jeringas de insulina individuales para cada una de las muestras (1 ml, Plastipak), con aguja intercambiable y así poder adaptar la aguja especial para cromatografía. Esta aguja fue lavada 3 veces con agua desionizada después de cada análisis. Al término del análisis de cada muestra las jeringas fueron desechadas, no así las agujas debido a la dificultad de su adquisición.

Una vez que la muestra es inyectada, una parte se queda almacenada en el *loop* (método sin UTAC) o en la columna concentradora (método con UTAC) según sea el caso y el exceso de la muestra se va hacia el drenaje. En este paso la válvula de inyección tipo Rheodyne debe estar en modo de carga, para que sólo el eluyente esté pasando hacia la columna (Figura 4.4). Una vez que la válvula cambia a modo de inyección el eluyente que viene de la bomba entra en el recinto



En las tablas 4.4 y 4.5 se presentan las condiciones de operación de los dos métodos para la separación aniónica por cromatografía de intercambio iónico bajo condiciones isocráticas.

Tabla 4.4 Condiciones de operación para la determinación de aniones para el método 2A (AS14+UTAC).

<b>Condiciones de operación método 2A (AS14+UTAC)</b>	
Columna	Analítica Ion Pac AS14 (4x250 mm) Guarda Ion Pac AG14 (4x50 mm)
Columna concentradora UTAC	UTAC (4x35mm)
Analitos	F <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
Eluyente	8 Mm Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /1 Mm Na <sub>2</sub> HCO <sub>3</sub>
Flujo del eluyente	1 ml/min
Volumen de inyección	500 µl /UTAC
Detección	Detector de conductividad ED50A
Supresión	Supresor de auto-regeneración aniónica (ASRS-Ultra II, 4 mm)
Corriente de Supresión	43 mA
Inyección de la muestra	Directa

Tabla 4.5 Condiciones de operación para la determinación de aniones para el método 2B (AS14).

<b>Condiciones de operación método 2B (AS14)</b>	
Columna	Analítica Ion Pac AS14 (4x250 mm) Guarda Ion Pac AG14 (4x50 mm)
Analitos	Cl <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Eluyente	8 Mm Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /1 Mm Na <sub>2</sub> HCO <sub>3</sub>
Flujo del eluyente	1 ml/min
Volumen de inyección	50 µl / Loop
Detección	Detector de conductividad ED50A
Supresión	Supresor de auto-regeneración aniónica (ASRS-Ultra II, 4 mm)
Corriente de Supresión	43 mA
Inyección de la muestra	Dilución

## V RESULTADOS

### 5.1 Resultados de la validación del método

Para facilitar y no hacer tan repetitiva la descripción de los métodos, se les dará una nomenclatura corta y continuación se describe cada uno de ellos (Tabla 5.1).

El **método 1B** es el método que ya se tenía establecido en el laboratorio para el análisis de aniones ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $PO_4^{3-}$  y  $SO_4^{2-}$ ) en soluciones acuosas (método 300.1; EPA, 1997). Al igual que los siguientes dos métodos se determinaron todos los parámetros de validación, aunque solo se presentan el límite de detección del instrumento (LDI), límite de detección del método (LDM), límite de cuantificación (LDC) y la sensibilidad. Con la determinación de los parámetros de validación para este método se evaluaron las condiciones de operación rutinarias en el laboratorio, y se determinaron los puntos que se podrían mejorar, como la sensibilidad del método y bajar los límites de detección y cuantificación iniciales, y así poder cuantificar los analitos traza presentes en las muestras.

El **método 2A** es uno de los dos métodos desarrollados en este estudio, y en el cual se utilizó una columna concentradora (UTAC) para poder “maximizar” la señal de los analitos traza ( $F^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ), en este método no se utilizó un *loop*, sino que la misma UTAC fue la encargada de almacenar la muestra (500  $\mu$ l). Debido a las concentraciones tan bajas de estos analitos, la inyección de la muestra al equipo fue de manera directa. Al ser la primera vez que se utiliza la UTAC, no existen datos para evaluar los parámetros a partir de un método ya establecido en el laboratorio.

El **método 2B** es el segundo método validado en este estudio, con el cual se determinaron las concentraciones de  $\text{Cl}^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ , ya que fue imposible realizarlo directamente con el método 2A debido a las concentraciones tan altas de estos aniones. Para este método se utilizó un *loop* de 50  $\mu\text{l}$ , y la muestra inyectada fue previamente diluida (muestra PH dilución 1:20; muestra HM dilución 1:3).

Tabla 5.1 Clasificación y descripción del método establecido y los métodos implementados.

Método	Descripción
1B	Método establecido inicialmente antes de la validación
2A	Método validado AS14+UTAC ( $\text{F}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{PO}_4^{3-}$ )
2B	Método validado AS14, <i>loop</i> 50 $\mu\text{l}$ ( $\text{Cl}^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ )

## 5.1.1 Resultados de selectividad

### 5.1.1.1 Resultados de selectividad para el método 2A

En el cromatograma obtenido con el método 2A (Figura 5.1) se pueden visualizar las curvas sobrepuestas para varias muestras: un blanco, dos patrones de calibración (3 y 7), MCL, SClyF, y tres muestras de campo, cada una de ellas señalada con diferentes colores. Para el blanco (línea negra) se observa que tienen una línea base estable sin ninguna señal; para los patrones de calibración (líneas azul rey y rosa) se tienen picos bien definidos con los mismos tiempos de retención para cada analito y con diferentes de alturas debidas a la diferencia en la concentración. El MCL y SClyF son muestras de control de laboratorio que fueron preparadas con un estándar certificado diferente al de la curva de calibración y, aunque la señal es más pequeña, los picos siguen saliendo en el mismo tiempo de retención para cada analito. Finalmente las muestras (línea verde agua, gris y azul turquesa) coinciden con los tiempos de retención de los patrones certificados analizados. En general en todo el cromatograma se observan picos bien definidos e integrados, todos los picos regresan a su línea base y no se ven picos traslapados o interferencias en los analitos de interés

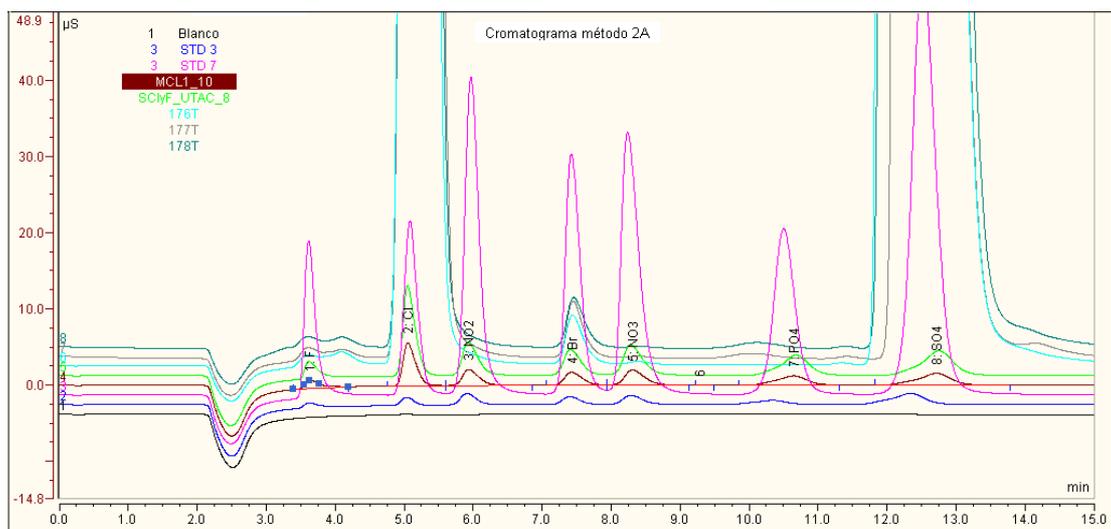


Figura 5.1 Cromatograma obtenido con el método 2A para comprobar la selectividad de los siguientes analitos:  $F^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $PO_4^{3-}$  en un blanco, dos patrones de calibración (3 y 7), el patrón de concentración inicial y final (SCIyF), la muestra de control de laboratorio (MCL) y en las muestras de campo 176T, 177T y 178T.

Para asegurar que los tiempos de retención eran coincidentes se determinó la desviación estándar y el coeficiente de variación de 30 mediciones de patrones de calibración, patrones de control de laboratorio y muestras de campo para el método 2A analizados en diferentes días. Se puede observar en la tabla 5.2 que al ser el coeficiente de variación menor al 1% para los 4 analitos las diferencias en los tiempos de retención no son significativas.

Tabla 5.2 Tiempos de retención (TR) obtenidos con el método 2A para  $F^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $PO_4^{3-}$ , desviación estándar y coeficiente de variación (CV).

Método 2A			
Analito	TR (min) n=30	Desvest	CV
$F^-$	3.612	0.032	0.89%
$Br^-$	7.409	0.024	0.32%
$NO_3^-$	8.308	0.064	0.77%
$PO_4^{3-}$	10.723	0.029	0.27%

### 5.1.1.2 Resultados de selectividad para el método 2B

En el cromatograma mostrado en la Figura 5.2 se presentan las curvas sobrepuestas de varias muestras obtenidas con el método 2B. En este caso se muestra un blanco, dos patrones de calibración (5 y 9), un MCL, un SClyF y las diluciones de las mismas muestras anteriormente analizadas con el método 2A. En la Figura 5.2 se observa un cromatograma más limpio, con una línea base estable, no se observan picos coleados ni fronteados, esto lleva a una buena definición de picos y por lo tanto una integración completa. Todos los picos de cada analito se encuentran en el mismo tiempo de retención y todos ellos regresan a su línea base, no se observan interferencias ni picos sobrepuestos en ninguno de los analitos. En este cromatograma no se detectan picos de los analitos traza ( $F^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ) de las muestras debido a la dilución.

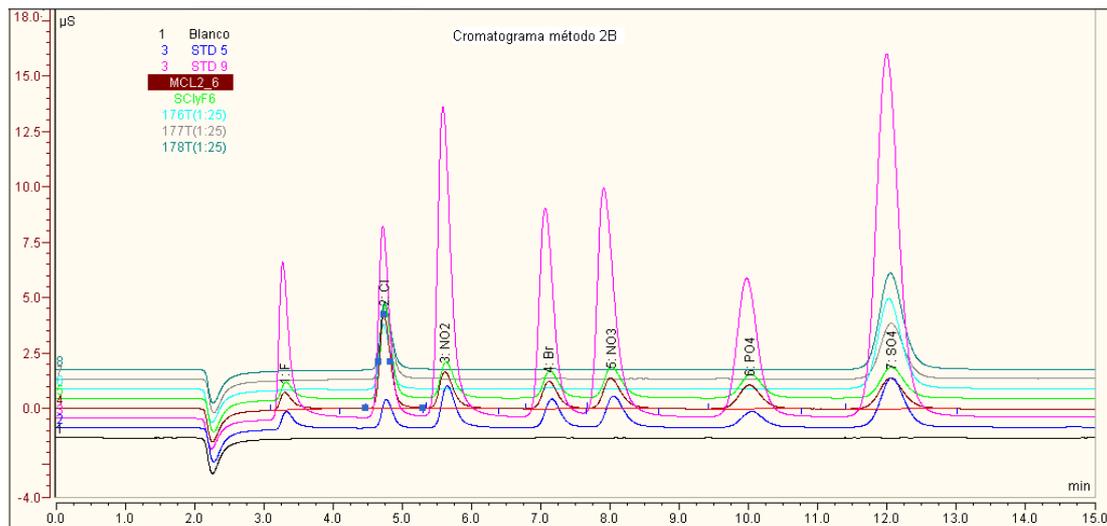


Figura 5.2 Cromatograma obtenido con el método 2B para comprobar la selectividad de los siguientes analitos:  $Cl^-$  y  $SO_4^{2-}$  en un blanco, dos patrones de calibración (5 y 9), en la muestra de control de laboratorio (MCL), el patrón de concentración inicial y final (SClyF) y en las muestras de campo 176T, 177T y 178T.

Nuevamente se realizaron 30 mediciones de patrones de calibración, muestras de control de laboratorio y muestras de campo utilizando el método 2B,

obtenidas en diferentes días. Se observa en la Tabla 5.3 que los coeficientes de variación para los dos analitos cuantificados por este método son menores al 1% no teniendo diferencia significativa en sus tiempos de retención.

Tabla 5.3 Tiempos de retención (TR) obtenidos con el método 2B para  $\text{Cl}^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ , desviación estándar y coeficiente de variación (CV).

Método 2B			
Analito	TR (min)n=30	Desvest	CV
$\text{Cl}^-$	4.773	0.014	0.30%
$\text{SO}_4^{2-}$	12.456	0.017	0.14%

## 5.1.2 Resultados de linealidad e intervalo de trabajo

### 5.1.2.1 Resultados de linealidad para los métodos 2A y 2B

Para evaluar la linealidad del método se realizó una inspección visual preliminar del ajuste de la curva, y estadísticamente por medio del coeficiente de determinación  $r^2$  y de la prueba t de Student. Estos parámetros se presentan en las Tablas 5.4 para el método 2A y Tabla 5.5 para el método 2B, así como el número de patrones utilizados en la curva de calibración de cada analito; cabe mencionar que los valores para la curva de calibración mostrados son en realidad el promedio de siete mediciones de los patrones de calibración (todas con las mismas características, tomadas de diferentes días) (Anexo A).

En las Tablas 5.4 y 5.5 se observa que en todas las curvas de calibración se utilizaron al menos 5 puntos para construirla como lo marca la ICH (1996), además de que el coeficiente de determinación ( $r^2$ ) en todos los casos se encuentra arriba de 0.999 como ha sido recomendado (Miller y Miller, 1993).

Se desea probar si existe una correlación significativa: La hipótesis nula  $H_0$  es que no existe correlación entre X y Y. Si la t calculada es mayor que t crítica, se rechaza la hipótesis nula  $H_0$ , siendo la correlación lineal significativa con la

probabilidad calculada. Al realizar la prueba t de Student se observa que los seis analitos en los dos métodos tienen una t calculada mayor que la t crítica, indicando que existe una correlación lineal significativa entre X y Y. A partir de este análisis se determina el intervalo lineal, observando en general que estos son mucho más cerrados para el método 2A debido a las concentraciones tan bajas de estos analitos.

Tabla 5.4 Resultados de la linealidad del método 2A (AS14+UTAC) a partir de los parámetros obtenidos en la prueba de linealidad (coeficiente de determinación  $r^2$  y la prueba t de Student).

Intervalo lineal					
Método 2A (AS14+UTAC)					
Analito	No. de patrones	$r^2$	$t_{calculada}$	$t_{critica}$	Intervalo lineal (mg/l)
F <sup>-</sup>	5	0.9998	117.83	3.18	0.030-1.33
Br <sup>-</sup>	6	0.9997	105.25	2.78	0.005-3.35
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	7	0.9998	157.71	2.57	0.005-6.67
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	7	0.9997	113.65	2.57	0.030-10.00

Tabla 5.5 Resultados de la linealidad del método 2B (AS14) a partir de los parámetros obtenidos en la prueba de linealidad (coeficiente de determinación  $r^2$  y la prueba t de Student).

Intervalo lineal					
Método 2B (AS14)					
Analito	No. de patrones	$r^2$	$t_{calculada}$	$t_{critica}$	Intervalo lineal (mg/l)
Cl <sup>-</sup>	9	0.9994	123.16	2.36	0.05-8.00
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	8	0.9991	76.68	2.45	0.25-40.01

En la figura 5.3 se observan las curvas de calibración de los F<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> del método 2A. En estas figuras se presentan las ecuaciones de las rectas y los coeficientes de determinación ( $r^2$ ) para cada analito. Los cubos en blanco representan los patrones de calibración que se eliminaron de la curva de calibración para tener un mejor ajuste de la recta.

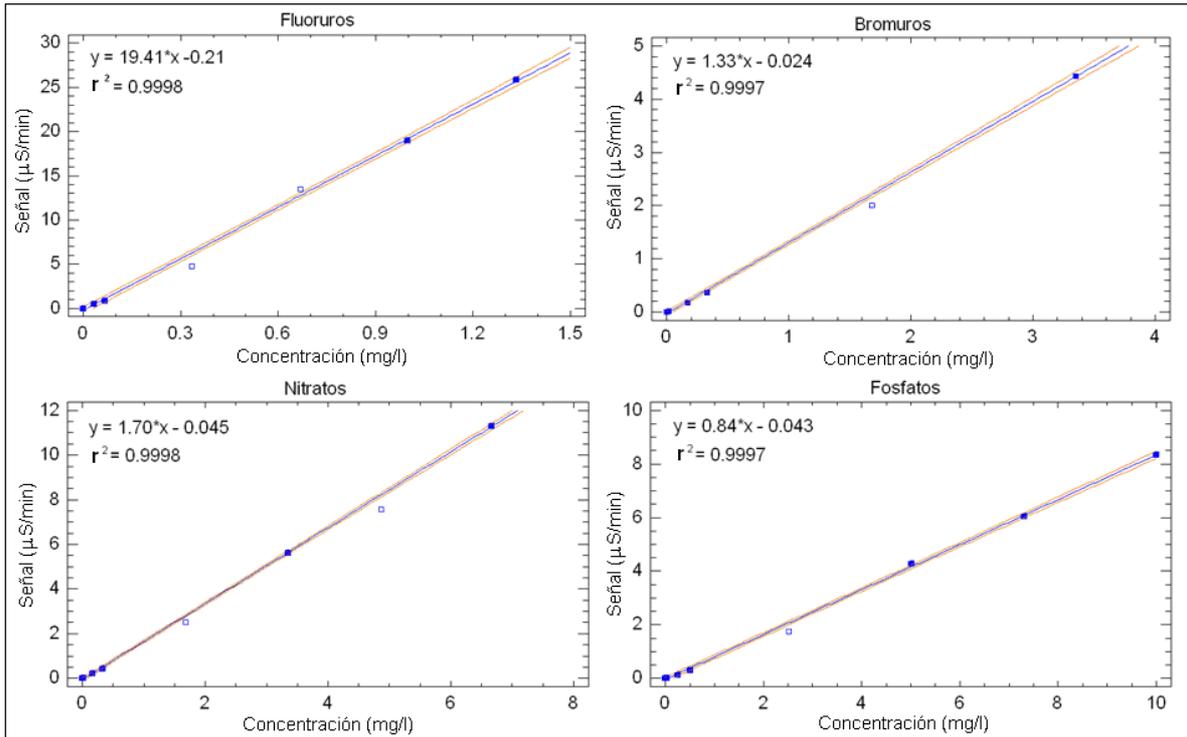


Figura 5.3. Curvas de calibración para los analitos  $\text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{PO}_4^{3-}$  del método 2A (AS14+UTAC).

En la figura 5.4 se observan las curvas de calibración de los  $\text{Cl}^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  del método 2B, al igual que en la figura anterior se presentan las ecuaciones de las rectas y los coeficientes de determinación ( $r^2$ ) para cada analito. Los patrones de calibración que se eliminaron de la curva de calibración se encuentran marcados con los cubos blancos.

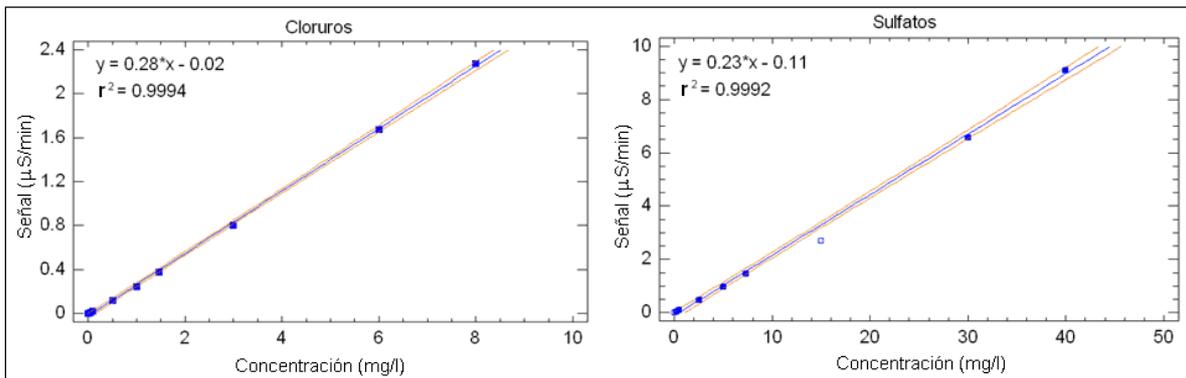


Figura 5.4. Curvas de calibración para los analitos  $\text{Cl}^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  del método 2B (AS14).

### 5.1.2.2 Resultados del intervalo de trabajo para los métodos 2A y 2B

Para el intervalo de trabajo se toman en cuenta la precisión y exactitud de los valores obtenidos en la construcción de la curva de calibración promedio (Anexo A, puntos de la curva con coeficientes de variación arriba del 10% deberán ser eliminados para la determinación de este parámetro como lo menciona Bedoya (2009). Con esta indicación se calcula nuevamente el coeficiente de determinación  $r^2$  con los puntos de la curva que cumplen esta condición. Como se observa en la tabla 5.6 el intervalo de trabajo para  $F^-$  y  $Br^-$  es el mismo que para el intervalo lineal, en cambio el intervalo de trabajo para  $NO_3^-$  y  $PO_4^{3-}$  son un poco más cortos, esto debido a que el coeficiente de variación aumenta al disminuir la concentración del analito.

Tabla 5.6 Resultados de la determinación del intervalo de trabajo del método 2A (AS14+UTAC) a partir de los parámetros obtenidos de la prueba de linealidad y del coeficiente de variación.

Intervalo de Trabajo			
Método 2A (AS14+ UTAC)	No. de patrones	Intervalo de trabajo (mg/l)	$r^2$
$F^-$	5	0.030-1.33	0.9998
$Br^-$	6	0.005-3.35	0.9997
$NO_3^-$	6	0.170-6.67	0.9993
$PO_4^{3-}$	6	0.250-10.00	0.9997

En la Tabla 5.7 se presenta el intervalo de trabajo para el método 2B, en esta tabla se observa que los  $Cl^-$  tienen un intervalo de trabajo un poco más corto que el intervalo lineal, mientras que el intervalo de trabajo para los  $SO_4^{3-}$  permanece igual que el lineal. Con esto, podemos establecer que las muestras que se encuentran poco concentradas pueden ser analizadas por el método 2A, mientras que para las muestras más concentradas el método 2B resulta ser una mejor opción debido al intervalo de trabajo mucho más amplio.

Tabla 5.7 Resultados de la determinación del intervalo de trabajo del método 2B (AS14) a partir de los parámetros obtenidos de la prueba de linealidad y del coeficiente de variación.

Intervalo de Trabajo			
Método 2B (AS14)	No. de patrones	Intervalo de trabajo (mg/l)	r <sup>2</sup>
Cl <sup>-</sup>	8	0.10-8.00	0.9994
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	8	0.25-40.01	0.9991

### 5.1.3 Resultados del L<sub>crítico</sub>, LDM y LC para los métodos 2A y 2B

Para determinar el límite crítico (L<sub>crítico</sub>), límite de detección del método (LDM) y límite de cuantificación (LC) se emplearon los valores obtenidos para el patrón de calibración de concentración más baja en 7 mediciones de la curva de patrón obtenida en las mismas condiciones y en diferentes días (Anexo A).

Como se mencionó con anterioridad uno de los objetivos principales en este trabajo fue bajar los límites de detección y cuantificación para los analitos traza pero en especial el de los Br<sup>-</sup>, debido a las concentraciones tan bajas que presentan las muestras estudiadas; por ello la necesidad de utilizar una columna concentradora. Como se puede observar en la Tabla 5.8 este objetivo se cumplió satisfactoriamente para los Br<sup>-</sup> ya que se lograron bajar esos límites en un orden de magnitud (método 2A y 2B) con respecto a los límites ya establecidos en el laboratorio del método 1B. Aunque los límites para el método 2A y 2B son muy parecidos hay que recordar que los intervalos de trabajo son diferentes para los dos métodos y con el método 2B fue casi imposible identificar este analito a concentraciones tan bajas.

Para los F<sup>-</sup> no se obtuvieron los resultados esperados, puesto que los límites del método 2A son más altos que los establecidos en el 1B. Aunque parecieran en este caso ser mejores los límites del método 2B que los del método 2A hay que puntualizar que para F<sup>-</sup> la señal tiende a ser muy pequeña o estar ausente y por lo tanto dar mayores problemas en la identificación, como se aprecia en la Figura 5.2 para las muestras de campo. Es por ello, que el método 2A resulta una mejor

opción para obtener resultados más confiables, aunque los LDM y LC sean más altos.

Para los  $\text{Cl}^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  analizados con el método 2B, también se obtuvieron los resultados esperados, ya que los límites bajaron un orden de magnitud comparado con el método 1B. La decisión de qué método utilizar va a depender de la concentración de las muestras, si las concentraciones son muy altas valdría la pena analizarlas con el método 2B pero si son concentraciones muy bajas se debería usar el método 2A.

La desviación estándar mostrada en la Tabla 5.8 se calculó a partir de la señal obtenida de 7 mediciones del patrón de calibración de concentración más baja. Para éste cálculo se tomó en cuenta que el coeficiente de variación de dicho patrón no fuera mayor al 10%, si esta condición no se cumple se toma el siguiente patrón de calibración para el cálculo de la desviación estándar. Éste valor de la desviación estándar es el que se utilizó para el cálculo de los tres límites mostrados en la Tabla 5.8.

Tabla 5.8.  $L_{\text{crítico}}$ , LDM, LC calculado para  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $PO_4^{3-}$  y  $SO_4^{2-}$  de los métodos 1A, 2A y 2B.

La desviación estándar se calculó a partir de la señal obtenida de 7 mediciones del patrón de calibración de concentración más baja.

<b>F<sup>-</sup></b>			
	<b>Método 1B</b>	<b>Método 2A</b>	<b>Método 2B</b>
<b>L<sub>crítico</sub> (mg/L)</b>	0.020	0.033	0.013
<b>LDM (mg/L)</b>	0.031	0.052	0.020
<b>LC (mg/L)</b>	0.103	0.175	0.068
<b>Desviación estándar</b>	0.010	0.017	0.007
<b>Cl<sup>-</sup></b>			
	<b>Método 1B</b>	<b>Método 2A</b>	<b>Método 2B</b>
<b>L<sub>crítico</sub> (mg/L)</b>	0.043	0.013	0.003
<b>LDM (mg/L)</b>	0.068	0.021	0.005
<b>LC (mg/L)</b>	0.226	0.069	0.016
<b>Desviación estándar</b>	0.023	0.007	0.002
<b>Br<sup>-</sup></b>			
	<b>Método 1B</b>	<b>Método 2A</b>	<b>Método 2B</b>
<b>L<sub>crítico</sub> (mg/L)</b>	0.007	0.0007	0.001
<b>LDM (mg/L)</b>	0.010	0.001	0.002
<b>LC (mg/L)</b>	0.035	0.004	0.007
<b>Desviación estándar</b>	0.003	0.0004	0.0007
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>			
	<b>Método 1B</b>	<b>Método 2A</b>	<b>Método 2B</b>
<b>L<sub>crítico</sub> (mg/L)</b>	0.023	0.034	0.002
<b>LDM (mg/L)</b>	0.037	0.055	0.003
<b>LC (mg/L)</b>	0.124	0.182	0.010
<b>Desviación estándar</b>	0.012	0.018	0.001
<b>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></b>			
	<b>Método 1B</b>	<b>Método 2A</b>	<b>Método 2B</b>
<b>L<sub>crítico</sub> (mg/L)</b>	0.015	0.022	0.002
<b>LDM (mg/L)</b>	0.024	0.034	0.003
<b>LC (mg/L)</b>	0.080	0.114	0.011
<b>Desviación estándar</b>	0.008	0.011	0.001
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>			
	<b>Método 1B</b>	<b>Método 2A</b>	<b>Método 2B</b>
<b>L<sub>crítico</sub> (mg/L)</b>	0.020	0.005	0.005
<b>LDM (mg/L)</b>	0.031	0.008	0.007
<b>LC (mg/L)</b>	0.103	0.028	0.024
<b>Desviación estándar</b>	0.010	0.003	0.002

### 5.1.4 Resultados de sensibilidad de los métodos 1B, 2A y 2B

Cuando un método tiene una pendiente más alta que otro, se dice que el primero es más sensible (CENAM, 2005). Esto se puede observar en la Tabla 5.9, la cual muestra que para todos los analitos del método 2A la pendiente es mayor que la correspondiente al método 1B y 2B. Esto es debido a que en ese método se utilizó la columna concentradora y con esto se mejoró la capacidad de respuesta instrumental frente a una cantidad de analito.

No se puede decir lo mismo del método 2B comparado con el 1B, ya que este último tiene pendientes más grandes, siendo más sensible que el primero. Por lo tanto, el método 2A resulta una buena opción por su sensibilidad, ya que a una variación tan pequeña en la concentración se podrán detectar cambios significativos en la señal, siendo esto lo que se esperaba lograr con este método.

Tabla 5.9. Sensibilidad del método 1B, 2A y 2B para  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $PO_4^{3-}$  y  $SO_4^{2-}$ .

Analito	Parámetro	Método		
		1A	2A	2B
$F^-$	Pendiente	2.19	19.41	1.44
	Error	0.021	0.165	0.031
$Cl^-$	Pendiente	0.59	2.883	0.28
	Error	0.009	0.026	0.003
$Br^-$	Pendiente	0.20	1.33	0.12
	Error	0.003	0.011	0.001
$NO_3^-$	Pendiente	0.26	1.70	0.16
	Error	0.004	0.010	0.001
$PO_4^{3-}$	Pendiente	0.15	0.84	0.08
	Error	0.002	0.007	0.001
$SO_4^{2-}$	Pendiente	0.40	1.884	0.23
	Error	0.005	0.009	0.003

### 5.1.5 Resultados de exactitud

Para la evaluación del sesgo se utilizaron dos muestras de control, MCL y SClyF, preparadas a partir de materiales de referencia certificados de diferente marca. Para el cálculo del sesgo se utilizaron 30 análisis del MCL y para el SClyF

un total de 20 lecturas, obtenidos en diferentes días. Con este parámetro se evalúa si la diferencia entre el valor promedio obtenido y el valor de referencia aceptado es significativa y así comprobar si este método es veraz. El MCL se analizó cuatro veces durante cada corrida y con esto se tiene un registro más controlado de él, a diferencia del SClyF que solo se analizó dos veces, al inicio y al final de cada corrida.

#### **5.1.5.1 Resultados de sesgo para el método 2A**

En la Tabla 5.10 se presentan, para las dos muestras de control, la concentración teórica, el valor promedio obtenido, el sesgo y los resultados de la prueba t de Student. Con el análisis de la t de Student se pretende comprobar que la t calculada es menor a la t crítica y con ello establecer que no existe diferencia significativa entre el valor obtenido y el valor de referencia. Como se observa, el sesgo puede ser positivo o negativo, y los valores son más pequeños para el MCL en todos los analitos.

En el análisis estadístico del sesgo se observa que la t calculada para todos los analitos en las dos muestras control es menor que la t crítica, considerándose el sesgo como normal, y por consiguiente se concluye que el método 2A es veraz.

Tabla 5.10. Sesgo calculado para el método 2A de las muestras de control MCL y SClyF.

Método 2A (AS14+UTAC)						
Analito	Muestra	Concentración teórica (mg/l)	Concentración obtenida (mg/l)	Sesgo mg/l	t calculado	t crítico
F <sup>-</sup>	MCL n=30	0.101± 0.001	0.099± 0.002	-0.002	0.228	2.045
	SClyF n=20	0.201± 0.002	0.194± 0.005	-0.007	0.282	2.093
Br <sup>-</sup>	MCL n=30	0.504± 0.003	0.496± 0.012	-0.008	0.123	2.045
	SClyF n=20	1.005± 0.009	0.913± 0.057	-0.092	0.368	2.093
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	MCL n=30	0.504± 0.004	0.505± 0.011	0.001	0.008	2.045
	SClyF n=20	1.002± 0.003	0.908± 0.073	-0.094	0.289	2.093
PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup>	MCL n=30	1.008± 0.007	0.984± 0.024	-0.024	0.176	2.045
	SClyF n=20	2.007± 0.014	1.807± 0.152	-0.200	0.298	2.093

### 5.1.5.2 Resultados de sesgo para el método 2B

Nuevamente se presentan las concentraciones teóricas y obtenidas para los dos analitos de las muestras de control. Se observa que el sesgo es negativo para todos los casos, y en la prueba de t de Student la t calculada es menor que la t crítica en todos los casos, comprobándose así que el sesgo no es significativo y que por lo tanto este método también es veraz (Tabla 5.11).

Tabla 5.11 Sesgo calculado para el método 2B de las muestras de control MCL y SClyF.

Método 2B (AS14)						
Analito	Muestra	Concentración teórica (mg/l)	Concentración obtenida (mg/l)	Sesgo mg/l	t calculado	t crítico
Cl <sup>-</sup>	MCL n=30	3.005± 0.002	2.954± 0.031	-0.051	0.300	2.045
	SClyF n=20	3.008± 0.003	2.968± 0.040	-0.040	0.230	2.093
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	MCL n=30	3.004± 0.003	2.973± 0.042	-0.032	0.137	2.045
	SClyF n=20	3.008± 0.003	2.980± 0.052	-0.027	0.120	2.093

### 5.1.5.3 Resultados de recuperación del método 2A

Para el cálculo de la recuperación se utilizaron las muestras PH y HM. Cada muestra se dividió en dos, a una de ellas se le adicionó una concentración conocida de analito y la otra no se fortificó, por corrida se analizó únicamente un par, cabe señal que todas las recuperaciones se realizaron a partir de la misma muestra homogénea. En la tabla 5.12 se observan solamente tres analitos F<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> y

$\text{NO}_3^-$ , se muestra la concentración obtenida para la muestra directa (MD), la muestra adicionada (MA), la concentración adicionada de analito y el porcentaje de recuperación.

Se observa en general que las recuperaciones de los tres analitos están alrededor del 50-80%. Para los  $\text{F}^-$  se ve una diferencia marcada ya que para la muestra PH ninguna de las recuperaciones superan el 60%, aunque se aprecia una homogeneidad dentro de la muestra, en cambio para la muestra HM todas sus recuperaciones fueron mayores al 70%.

Las recuperaciones de los  $\text{Br}^-$  de la muestra PH están alrededor del 60-80% y para HM entre 81 y 91%, la diferencia entre ellas es menos contrastante que para los  $\text{F}^-$ . Para los  $\text{NO}_3^-$  de la muestra PH las recuperaciones varían entre 70 y 77%, salvo una muestra para la que se obtuvo un 33% el cual se considera anómalo dentro del grupo. Para la muestra HM las recuperaciones son más heterogéneas.

La concentración de  $\text{F}^-$  y  $\text{NO}_3^-$  en la muestra PH es de 60-70 ppb, aproximadamente según lo propuesto por la AOAC, los valores aceptables de recuperación para esas concentraciones son del 60 al 115%. La concentración de los  $\text{Br}^-$  es de 500 ppb en promedio y las recuperaciones aceptables son del 80 al 110% con lo cual la mayoría estaría fuera de estos valores. Tomando en cuenta que las recuperaciones propuestas por la AOAC son aplicadas a materiales o muestras homogéneas, los resultados obtenidos en este trabajo son buenos considerando que en las muestras estudiadas existe una variación inherente en su composición, por lo tanto esos porcentajes de recuperación no pueden ser aplicados tan estrictamente a este tipo de muestras.

Lo mismo sucede para la muestra HM en cuanto a  $\text{F}^-$ , solo una muestra de esta evaluación estaría dentro de los valores aceptados por la AOAC. Los  $\text{Br}^-$  en esta muestra si tienen recuperaciones dentro de los valores aceptables por la

AOAC, aunque dos de esas recuperaciones son consideradas datos estadísticamente anómalos. En cuanto a los  $F^-$  las concentraciones más bajas tienen un mayor error en cuanto a la cuantificación, puesto que están pegados al límite de detección, por eso podrían ser esas recuperaciones tan pobres (muestra PH), aunque la muestra HM tiene una concentración mayor, la recuperación sigue siendo baja. Nuevamente se tiene que considerar la naturaleza de este tipo de muestras, para ampliar el rango de los porcentajes de recuperación propuestos por la AOAC.

Los resultados del método 2B no se reportan debido a los problemas presentados para la recuperación tanto del  $Cl^-$  como el  $SO_4^{2-}$ . Esto se debió a la concentración tan alta de estos analitos comparado con los aniones traza, lo cual dificulta la cuantificación de la muestra fortificada debido a la linealidad del método. Aunado a esto, las muestras analizadas por el método 2B necesitaban una dilución y al realizarla para la muestra fortificada se metía un error más grande, que hizo prácticamente imposible poder calcular esas recuperaciones.

Tabla 5.12 Recuperación (%R) en el análisis de F<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> y NO<sub>3</sub><sup>-</sup> por el método 2A para las muestras PH y HM. M.D. (Muestra directa); M.A. (Muestra adicionada).

F <sup>-</sup>									
Muestra	M.D. (mg/l)	M.A. (mg/l)	Adición (mg/l)	%R	Muestra	M.D. (mg/l)	M.A. (mg/l)	Adición (mg/l)	%R
LM1PH	0.079	0.180	0.199	50.95	LM6HM	0.120	0.266	0.203	72.17
LM2PH	0.082	0.201	0.200	59.30	LM7HM	0.140	0.297	0.207	75.89
LM3PH	0.074	0.181	0.201	53.23	LM8HM	0.125	0.279	0.202	76.24
LM4PH	0.072	0.180	0.206	52.33	LM9HM	0.116	0.280	0.203	80.79
LM5PH	0.052	0.164	0.198	56.31	LM10HM	0.133	0.294	0.203	79.06
Br <sup>-</sup>									
Muestra	M.D. (mg/l)	M.A. (mg/l)	Adición (mg/l)	%R	Muestra	M.D. (mg/l)	M.A. (mg/l)	Adición (mg/l)	%R
LM1PH	0.528	1.216	0.994	69.19	LM6HM	0.112	0.945	1.013	82.23
LM2PH	0.630	1.431	1.000	80.04	LM7HM	0.099	0.960	1.034	83.27
LM3PH	0.596	1.366	1.005	76.65	LM8HM	0.133	0.956	1.009	81.58
LM4PH	0.599	1.394	1.028	77.35	LM9HM	0.233	0.907	1.014	66.48
LM5PH	1.069	1.668	0.990	60.53	LM10HM	0.168	1.103	1.017	91.93
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>									
Muestra	M.D. (mg/l)	M.A. (mg/l)	Adición (mg/l)	%R	Muestra	M.D. (mg/l)	M.A. (mg/l)	Adición (mg/l)	%R
LM1PH	0.088	0.424	0.994	33.81	LM6HM	0.045	0.888	1.013	83.28
LM2PH	0.173	0.879	1.000	70.57	LM7HM	0.296	0.084	1.034	-
LM3PH	0.065	0.778	1.005	70.96	LM8HM	0.128	0.928	1.009	79.33
LM4PH	0.041	0.822	1.028	76.02	LM9HM	0.162	0.833	1.014	66.17
LM5PH	0.075	0.845	0.990	77.81	LM10HM	0.046	0.976	1.017	91.51

A estas dos muestras utilizadas para la validación se les realizó un estudio de difracción de rayos X para ver la composición de su matriz. En la muestra PH (Figura 5.5) se identificó dolomita, como era de esperarse, cuarzo y una fase de sulfato de calcio, mientras que en la muestra HM (Figura 5.6) solo se identificó dolomita. Con esto podemos explicar las bajas recuperaciones obtenidas en la muestra PH, ya que la matriz está siendo una interferencia para la cuantificación y por lo tanto muestras con composición sulfatada no podrán ser analizadas por este método.

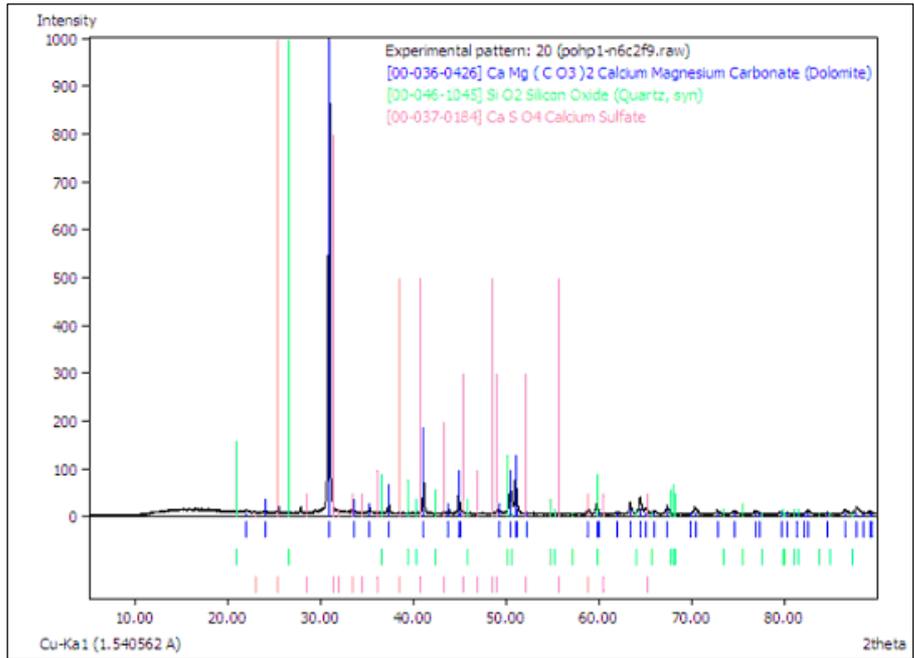


Figura 5.5. Difractograma de la muestra PH (Difractómetro de rayos X, Miniflex de Rigaku, Laboratorio de Geofluidos, CGEO, UNAM).

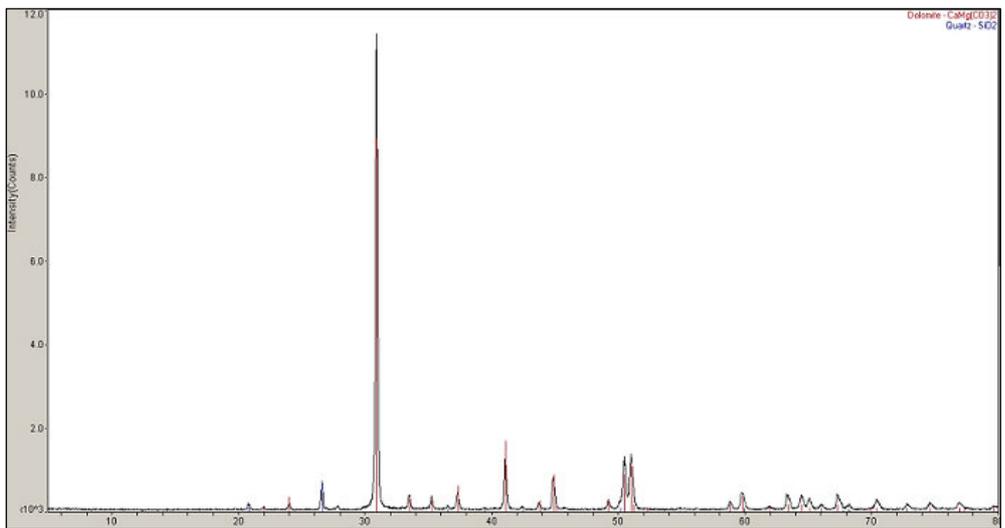


Figura 5.6 Difractograma de la muestra HM (Difractómetro de rayos X, Miniflex de Rigaku, Laboratorio de Geofluidos, CGEO, UNAM).

### 5.1.6 Resultados de precisión

Para validar este parámetro se utilizaron dos muestras, HM y PH, analizadas con el método 2A ( $F^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$  y  $PO_4^{3-}$ ) y 2B ( $Cl^-$  y  $SO_4^{2-}$ ). Estas muestras fueron seleccionadas debido a su concentración de halógenos. Con ellas se pretende abarcar el rango de concentración de todas las muestras analizadas en este estudio.

Para cada método se determinó la repetibilidad del instrumento, repetibilidad del método y la precisión intermedia.

La repetibilidad del instrumento se determinó a partir de mediciones repetidas realizadas a cada una de las muestras HM y PH (se realizó una sola preparación de cada muestra, de la cual se realizaron todas las inyecciones) y no a réplica de ellas, esto con la finalidad de que se valorara únicamente la imprecisión del instrumento y no la de la preparación de la muestra. Para este análisis se utilizaron 15 mediciones de cada una de las muestras HM y PH, las cuales se obtuvieron de un solo día.

La repetibilidad del método se determinó a partir de muestras individuales a las cuales se les realizó todo el procedimiento indicado de forma individual. Con este parámetro se evalúa la imprecisión debida a la preparación de la muestra. Para la evaluación de dicho parámetro se realizó el análisis de las 8 preparaciones de cada una de las muestras HM y PH (Eurachem, 1998), las cuales se obtuvieron en un solo día. Para este análisis el número de réplicas es menor que para la repetibilidad del instrumento debido al tiempo invertido en la preparación de la muestra individual.

El cálculo de la precisión intermedia también se realizó sobre muestras que se prepararon de forma individual (como en la repetibilidad del método) pero ahora el análisis se realizó durante 4 días seguidos. De cada una de las muestras HM y

PH se realizaron 8 análisis durante 4 días seguidos para tener un total de 32 replicas para el cálculo. En este tipo de análisis se evaluó la precisión en el transcurso del día y durante varios días consecutivos.

### 5.1.6.1 Resultados de la repetibilidad del instrumento. Método 2A

En la tabla 5.13 se muestran los resultados de los 15 análisis realizados a las muestras HM y PH, estas concentraciones fueron las utilizadas para el cálculo de la repetibilidad del instrumento. Se observa que los  $F^-$  y  $NO_3^-$  de las dos muestras tienen concentraciones muy parecidas, no siendo así para los  $Br^-$  ya que la muestra PH tiene una concentración con orden de magnitud mayor que la HM (0.50, 0.04 mg/L respectivamente).

Tabla 5.13. Concentraciones originales en mg/l utilizadas para el cálculo de la repetibilidad del instrumento del método 2A de las muestras HM y PH.

$F^-$ (mg/l)		$Br^-$ (mg/l)		$NO_3^-$ (mg/l)		$PO_4^{3-}$ (mg/l)	
HM	PH	HM	PH	HM	PH	HM	PH
0.097	0.102	0.039	0.577	0.191	0.209	0.585	0.119
0.098	0.103	0.039	0.580	0.186	0.199	0.604	0.104
0.098	0.103	0.041	0.585	0.191	0.203	0.597	0.125
0.098	0.103	0.045	0.595	0.195	0.221	0.536	0.104
0.098	0.102	0.045	0.588	0.184	0.177	0.456	0.127
0.098	0.106	0.044	0.605	0.184	0.181	0.484	0.114
0.098	0.107	0.042	0.569	0.195	0.177	0.467	0.113
0.100	0.106	0.043	0.597	0.184	0.214	0.421	0.114
0.099	0.105	0.041	0.578	0.189	0.198	0.497	0.140
0.100	0.104	0.041	0.590	0.188	0.214	0.531	0.162
0.097	0.106	0.042	0.572	0.185	0.209	0.453	0.150
0.098	0.106	0.041	0.599	0.190	0.198	0.483	0.124
0.099	0.107	0.042	0.591	0.186	0.207	0.515	0.107
0.099	0.102	0.045	0.572	0.186	0.205	0.467	0.114
0.097	0.107	0.046	0.604	0.190	0.213	0.506	0.076

Se puede observar en la Tabla 5.14 que la imprecisión del instrumento es muy pequeña para tres de los analitos determinados por el método 2A con coeficientes de variación menores al 5%, para los  $PO_4^{3-}$  se observan CV mayores del 10%.

Tabla 5.14. Resultados de repetibilidad del instrumento del método 2A para las muestras HM y PH.

Analito	F <sup>-</sup>		Br <sup>-</sup>	
	HM	PH	HM	PH
Muestra	HM	PH	HM	PH
Réplicas	15	15	15	15
Media (mg/l)	0.098	0.105	0.042	0.587
Desviación estándar	0.001	0.002	0.002	0.012
Intervalo de confianza (mg/l)	0.098±0.0006	0.105±0.001	0.042±0.001	0.587±0.007
Coefficiente de variación	1.03%	1.86%	5.12%	2.03%
Analito	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	
	HM	PH	HM	PH
Muestra	HM	PH	HM	PH
Réplicas	15	15	15	15
Media (mg/l)	0.188	0.202	0.507	0.12
Desviación estándar	0.004	0.014	0.055	0.021
Intervalo de confianza (mg/l)	0.188±0.002	0.202±0.008	0.507±0.031	0.12±0.011
Coefficiente de variación	2.03%	6.72%	10.86%	17.20%

### 5.1.6.2 Resultados de repetibilidad del método 2A

Las concentraciones obtenidas de manera individual para el cálculo de la repetibilidad del método de las dos muestras validadas se presentan en la Tabla 5.15. Se puede ver que la mayor diferencia en la concentración es en los Br<sup>-</sup>, que para la muestra HM es de 0.118 mg/l y 0.584 mg/l para la muestra PH. Los demás analitos tiene cierta diferencia entre sus concentraciones pero no son tan marcadas. Cabe señalar que los PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> no se detectaron en casi ninguna de las muestras cuando éstas se analizaron de manera individual, es por ello que no se presentan en la Tabla 5.15.

Tabla 5.15. Concentraciones originales en mg/l utilizadas para el cálculo de la repetibilidad del método 2A de las muestras HM y PH.

F <sup>-</sup> (mg/l)		Br <sup>-</sup> (mg/l)		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	
HM	PH	HM	PH	HM	PH
0.122	0.095	0.115	0.577	0.058	0.083
0.120	0.085	0.118	0.596	0.046	0.088
0.129	0.078	0.124	0.598	0.046	0.075
0.123	0.087	0.125	0.555	0.058	0.099
0.123	0.078	0.112	0.574	0.054	0.078
0.121	0.079	0.118	0.579	0.045	0.098
0.127	0.097	0.118	0.594	0.055	0.092
0.116	0.082	0.118	0.599	0.049	0.088

En la Tabla 5.16 se presentan las concentraciones promedio de cada analito en las dos muestras HM y PH, también se presentan los intervalos de confianza para esas concentraciones. Se observan como el coeficiente de variación para los  $F^-$  y  $Br^-$  en las dos muestras se incrementa comparado con la repetibilidad del instrumento, pero aún así siguen estando por debajo del 10%. Estas variaciones se pueden considerar normales ya que, para determinar la precisión del método, las muestras se preparan de manera individual, e intervienen otros factores independientes a la inyección, como es el lavado, pesado, molido, lixiviado, etc. de cada una de las muestras. La imprecisión del método como se puede observar es muy baja y ésta es mayor que la imprecisión del instrumento como era de esperarse.

Tabla 5.16. Resultados de repetibilidad del método 2A para las muestras HM y PH.

Analito	$F^-$		$Br^-$		$NO_3^-$	
	HM	PH	HM	PH	HM	PH
Muestra	HM	PH	HM	PH	HM	PH
Réplicas	8	8	8	8	8	8
Media (mg/l)	0.122	0.085	0.118	0.584	0.051	0.088
Desviación estándar	0.004	0.007	0.004	0.016	0.006	0.009
Intervalo de confianza (mg/l)	0.122±0.004	0.085±0.006	0.118±0.004	0.584±0.013	0.051±0.005	0.088±0.007
Coeficiente de variación	3.37%	8.74%	3.70%	2.65%	10.61%	10.11%

### 5.1.6.3 Resultados de precisión intermedia. Método 2A

En la Tabla 5.17 se muestra la media de medias esto es, que se consideran las 8 réplicas individuales por cuatro días de análisis, así como las desviaciones típicas de las muestras, el resultados de éstos 32 análisis se puede observar en el Anexo 2. Para el caso de los  $NO_3^-$  de la muestra HM solo se consideraron 3 días, ya que para los resultados del cuarto día, se consideró que hubo una contaminación con respecto a este analito (Anexo 2). En la misma tabla se observa que los coeficientes de variación menores al 10% fueron para los  $F^-$  y  $Br^-$  de las dos muestras HM y PH, los  $NO_3^-$  presentan coeficientes de variación mayores al 10%. Los coeficientes de variación se incrementaron en comparación con los obtenidos en condición de repetibilidad. Esto nos lleva a concluir que

existe una mayor imprecisión en condiciones intermedias (análisis realizado durante varios días) que la que existe en análisis realizados en un mismo día.

En la Tabla 5.17 se presenta el ANOVA de un factor, para comparar más de dos varianzas entre sí y aceptar o rechazar la hipótesis nula  $H_0$  de que las varianzas son iguales y no existe diferencia significativa en el resultado de un análisis realizado en diferentes días. Para el caso de los  $F^-$  se observa que la F calculada es menor que la F crítica y por lo tanto no hay diferencia significativa de los resultados obtenidos en diferentes días. A diferencia de los  $F^-$ , para los  $Br^-$  y  $NO_3^-$  la F calculada es mayor que la F crítica y por lo tanto si hay diferencias significativas de los resultados obtenidos en diferentes días. A pesar de que este análisis estadístico muestra una diferencia entre las medias, hay que considerar que se estudiaron muestras naturales las cuales implican una variación inherente en su composición y para este tipo de muestras una variación del 5% es un resultado favorable.

Tabla 5.17. Resultados de la precisión intermedia del método 2A para las muestras HM y PH.

Analito	$F^-$		$Br^-$		$NO_3^-$	
	HM	PH	HM	PH	HM	PH
Muestra	8	8	8	8	8	8
Réplicas	8	8	8	8	8	8
Número de días	4	4	4	4	3	4
Media de medias (mg/l)	0.128	0.086	0.111	0.596	0.061	0.074
Desviación típica de las medias $S_{\bar{y}}$	0.004	0.004	0.006	0.031	0.013	0.018
Intervalo de confianza (mg/l)	0.128±0.002	0.086±0.001	0.111±0.002	0.596±0.01	0.061±0.005	0.074±0.007
Coefficiente de variación	3.16%	4.02%	5.40%	5.16%	20.69%	24.49
<b>ANOVA</b>						
F calculado	2.935	0.964	5.218	9.076	7.773	23.795
F crítico	2.947	2.947	2.947	2.947	3.467	2.947
Probabilidad	0.051	0.424	0.005	0.0002	0.003	7.38E-08

#### 5.1.6.4 Resultados de la repetibilidad del instrumento. Método 2B

Con el método 2B se cuantificaron los  $\text{Cl}^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ , los resultados de los 15 análisis de las muestras HM y PH están representados en la Tabla 5.18, observamos que la muestra HM tiene concentraciones más bajas de  $\text{Cl}^-$  (~0.65 mg/l) que la PH pero más altas de  $\text{SO}_4^{2-}$  (~1.95 mg/l).

Tabla 5.18. Concentraciones originales en mg/L utilizadas para el cálculo de la repetibilidad del instrumento del método 2B de las muestras HM y PH.

$\text{Cl}^-$		$\text{SO}_4^{2-}$	
HM	PH	HM	PH
0.650	1.086	1.953	1.005
0.651	1.061	1.967	0.998
0.653	1.058	1.966	0.997
0.658	1.072	1.958	1.007
0.653	1.107	1.973	0.996
0.655	1.081	1.957	0.998
0.657	1.090	1.972	0.996
0.658	1.069	1.963	1.007
0.658	1.055	1.976	1.011
0.661	1.057	1.973	1.003
0.661	1.075	1.991	1.007
0.664	1.060	1.989	1.001
0.661	1.091	1.988	0.994
0.662	1.102	1.991	1.004
0.663	1.108	1.988	0.999

En este caso, la imprecisión del instrumento es menor para las muestras que tienen las concentraciones más bajas (HM para  $\text{Cl}^-$  y PH para  $\text{SO}_4^{2-}$ ) como se aprecia en la Tabla 5.19. En general se aprecia buena imprecisión para los dos analitos con CV menores al 2%.

Tabla 5.19. Resultados de repetibilidad del instrumento del método 2B para las muestras HM y PH.

Analito	$\text{Cl}^-$		$\text{SO}_4^{2-}$	
	HM	PH	HM	PH
Muestra				
Réplicas	15	15	15	15
Media (mg/l)	0.658	1.078	1.974	1.002
Desviación estándar	0.004	0.019	0.013	0.005
Intervalo de confianza (mg/l)	0.658±0.002	1.078±0.010	1.974±0.007	1.002±0.003
Coefficiente de variación	0.67%	1.74%	0.67%	0.51%

### 5.1.6.5 Resultados de repetibilidad del método 2B

En la Tabla 5.20 se muestran las concentraciones originales en mg/l utilizadas para el cálculo de la repetibilidad del método, obtenidas en un solo día de análisis, para las dos muestras HM y PH preparadas de manera individual. La diferencia entre las concentraciones de las dos muestras para Cl<sup>-</sup> es de 0.4 mg/l únicamente, para SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> es de casi 1 mg/l.

Tabla 5.20. Concentraciones originales en mg/L utilizadas para el cálculo de la repetibilidad del método 2B de las muestras HM y PH.

Cl <sup>-</sup>		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	
HM	PH	HM	PH
1.457	1.157	1.894	1.014
1.540	1.139	1.969	1.111
1.617	1.106	1.939	0.959
1.467	1.137	1.936	1.097
1.558	1.156	2.000	0.977
1.539	1.103	1.881	1.110
1.630	1.072	2.005	1.024
1.563	1.129	1.750	1.099

En la Tabla 5.21 muestra los parámetros calculados para la repetibilidad del método 2B. En ella se observa que el coeficiente de variación es menor al 6% para los dos analitos en las dos muestras. Estos coeficientes son mayores que para los obtenidos en la repetibilidad del instrumento como es de esperarse.

Tabla 5.21 Resultados de repetibilidad del método 2B para las muestras HM y PH.

Analito	Cl <sup>-</sup>		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	
	HM	PH	HM	PH
Muestra	HM	PH	HM	PH
Réplicas	8	8	8	8
Media (mg/l)	1.546	1.125	1.922	1.049
Desviación estándar	0.062	0.029	0.083	0.063
Intervalo de confianza (mg/l)	1.546±0.052	1.125±0.024	1.922±0.069	1.049±0.052
Coeficiente de variación	3.99%	2.60%	4.30%	5.98%

### 5.1.6.6 Resultados de precisión intermedia. Método 2B

Las concentraciones de las 8 réplicas de cuatro días se muestran en el Anexo 2 tanto para  $\text{Cl}^-$  como para  $\text{SO}_4^{2-}$ . Por último en la Tabla 5.22 se presentan los resultados para la precisión intermedia del método 2B. Se observa que el único analito con coeficiente de variación arriba del 20% es el  $\text{SO}_4^{2-}$  de la muestra PH, el resto de los analitos presentan coeficientes de variación por debajo del 7%. Aquí, contrario a lo encontrado en el método 2A, los coeficientes de variación son más pequeños, puesto que a concentraciones mayores hay menor variabilidad. El análisis del ANOVA muestra que la F calculada es mayor a la F crítica, esto representa diferencia entre las medias, la variación que se tiene no es debida en sí al método sino a la naturaleza de la muestra. Nuevamente estos resultados se consideran muy importantes y dentro de un margen razonable de error, puesto que la variación natural en la composición de este tipo de muestras ambientales no se puede controlar.

Tabla 5.22. Resultados de la precisión intermedia del método 2B para las muestras HM y PH.

Analito	$\text{Cl}^-$		$\text{SO}_4^{2-}$	
	HM	PH	HM	PH
Muestra				
Réplicas	8	8	8	8
Número de días	4	4	4	4
Media de medias (mg/l)	1.599	1.234	2.043	1.149
Desviación típica de las medias $S_y$	0.088	0.077	0.091	0.201
Intervalo de confianza (mg/l)	1.599±0.032	1.234±0.03	2.043±0.033	1.15±0.072
Coeficiente de variación	5.47	6.24	4.43	17.48
<b>ANOVA</b>				
F calculado	4.761	17.373	3.177	27.682
F crítico	2.947	2.947	2.947	2.947
Probabilidad	0.008	1.44E-06	0.039	1.59E-08

## **VI APLICACIÓN DEL ESTUDIO DE HALÓGENOS EN LA CUENCA DEL SURESTE**

El método de extracción y análisis de inclusiones fluidas desarrollado en el presente trabajo fue aplicado al estudio de dolomitas recuperadas de pozos petroleros de las áreas Cuenca, Alto de Akal y Plataforma de la Cuenca del Sureste del Golfo de México (Figura 4.1).

### **6.1 Consideraciones para la selección de las muestras**

El estudio de los procesos diagenéticos en carbonatos se ha visto beneficiado en los últimos diez años debido a la aplicación y evolución tanto de técnicas de microscopía como de técnicas analíticas. Este proyecto de investigación está enfocado al desarrollo de la parte analítica (método y validación), pero debido a la importancia de una adecuada selección de muestras para el análisis se recurrió a resultados de un estudio previo realizado en colaboración por la UNAM, PEMEX y REPSOL y denominado *Procesos diagenéticos en carbonatos de aguas profundas del Golfo de México y su influencia en el Sistema Petrolero* (Levresse y Carrillo, 2010).

Las muestras que pretendan ser analizadas por el método *crush-leach* deben ser representativas de procesos diagenéticos. Estos procesos en rocas carbonatadas de cuencas sedimentarias pueden ser muy complejos, ya que un mismo cuerpo depositado, con el paso del tiempo y por la acción de distintos procesos, se puede transformar casi por completo en una dolomita, borrando casi la totalidad de las características originales. Debido a esto se debe conocer previamente la composición del sistema y la salinidad del fluido. Además, se deben delimitar las zonas del cristal con un solo tipo de inclusiones (primarias) por medio de un estudio microtermométrico, pues la presencia de inclusiones fluidas secundarias es un factor contaminante importante.

A continuación se hace una breve descripción de las características que se consideraron del estudio anteriormente mencionado para la selección de muestras analizadas en este trabajo.

### ***Análisis petrográfico y de catodoluminiscencia***

Por medio de un análisis petrográfico se determinó la composición mineralógica, así como el tipo de porosidad y fracturas presentes en las muestras. Se seleccionaron núcleos que mostraran un mayor grado de dolomitización, porosidad vugular y se evitaron fragmentos de núcleos donde se observaran otras litologías como evaporitas. El análisis de catodoluminiscencia ayudó a seleccionar muestras que presentaran patrones de luminiscencia homogéneos (Figura 6.1 y 6.2). Con estos análisis se pudo comprobar que las últimas generaciones de dolomita han obliterado las estructuras originales, por lo tanto se asume que el último evento de dolomitización homogeneizó la muestra y borró eventos anteriores.

El estudio realizado por Levresse y Carrillo (2010) reveló que hay una diferencia en las características sedimentológicas y una clara zonación de las características diagenéticas de los carbonatos de las tres áreas estudiadas:

**Área 2, Cuenca:** ésta área se encuentra en la transición hacia aguas profundas, al NW del Alto de Akal.

**Brechas (KS):** Los procesos diagenéticos presentan una intensidad muy variable, siendo claramente más importantes en el área de los cabalgamientos.

**Cretácico Superior (KS).** Predominio de las brechas del Cretácico Superior y Paleoceno Inferior, algunas crestas pelágicas profundas con microbrechas y niveles de turbiditas al norte, tratándose muy probablemente de un *Mass Transport Complex* (MTC). Porosidad clasto-móldica a favor de cantos dolomíticos.

**Cretácico Inferior (KI):** Es muy homogéneo con predominio de facies margosas y carbonatos radiolaríticos con foraminíferos planctónicos de aguas profundas de cuenca. La fracturación hidráulica es abundante, así como las texturas de presión-disolución tardías, aunque éstas se ven limitadas por la precipitación de dolomita final.

**Jurásico Superior (JS):** Las facies presentes son de tipo plataforma externa profunda o facies oolíticas resedimentadas en ambiente profundo. Estas rocas presentan un mayor grado de dolomitización (dolomicritas a dolomicroesparitas), con abundante fracturación hidráulica, cementación y corrosiones asociadas.

En la muestra YXC-11141 del Jurásico Superior-Titoniano (Figura 6.1) se observan juntas de disolución en contacto por falla vertical con dolomicroesparita muy recrystalizada, también cristales de dolomita en la parte granular mostrando una zonación de luminiscencia. Los núcleos tienen una luminiscencia rojo-mate.

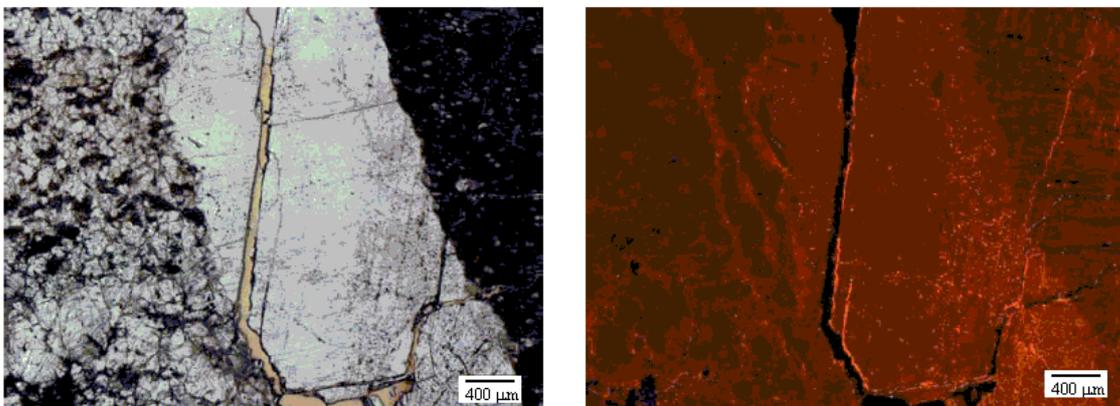


Figura 6.1. YXC- 11141: Fotomicrografía de luz transmitida (izquierda). Fotomicrografía de catodoluminiscencia (derecha) (Tomada de Levresse y Carrillo, 2010).

En la fotomicrografía de la Figura 6.2, la muestra KXN-1012 del Jurásico Superior-Oxfordiano muestra una luminiscencia homogénea de color rojo parchado en los núcleos de los cristales y rojo- mate a no luminiscente en los bordes de crecimiento.

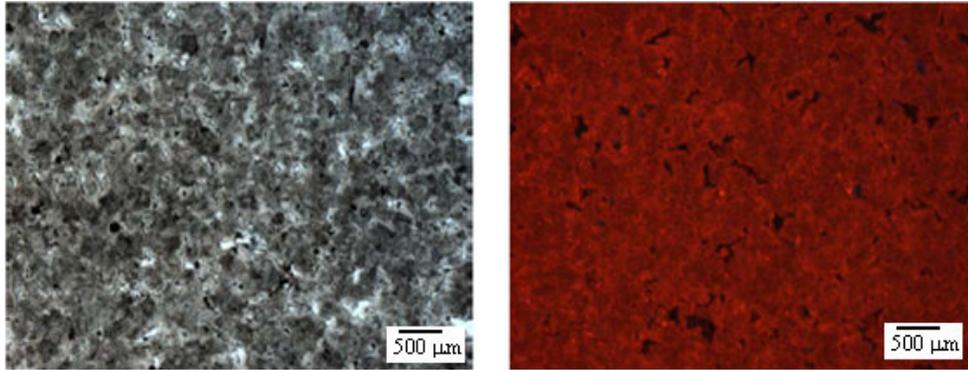


Figura 6.2. KXN- 1012. Fotomicrografía de luz transmitida (izquierda). Fotomicrografía de catodoluminiscencia (derecha) (Tomada de Levresse y Carrillo, 2010)).

### **Área 3, Alto de Akal:**

La brecha del Cretácico Superior parece formar parte de un *Mass Transport Complex* (MTC), cuyos clastos proceden de las formaciones microbiales vistas en muestras de los pozos CHM y NX, produciendo la típica porosidad clasto-móldica. En las brechas del Cretácico Superior la dolomitización es selectiva y está controlada por la composición original de los clastos en la brecha.

### **Área 5 (Plataforma):**

El Área 5 se encuentra en la transición hacia el margen actual, al SE del Alto de Akal, y se caracteriza por el predominio de facies muy dolomitizadas con altas porosidades de tipo fenestral. Contiene abundantes formaciones bacteriales dolomitizadas, con laminaciones rotas y parcialmente colapsadas. Esta área típicamente presenta la asociación “tapices bacteriales-botrioides” de dolomita con luminiscencia mate *in situ*.

En la Figura 6.3 se puede observar una dolomita (muestra NX-412) constituida por cristales con luminiscencia granate-mate y una segunda generación de dolomita sin luminiscencia, aunque se llegan a apreciar bandas de crecimiento con tonalidades e intensidades diferentes.

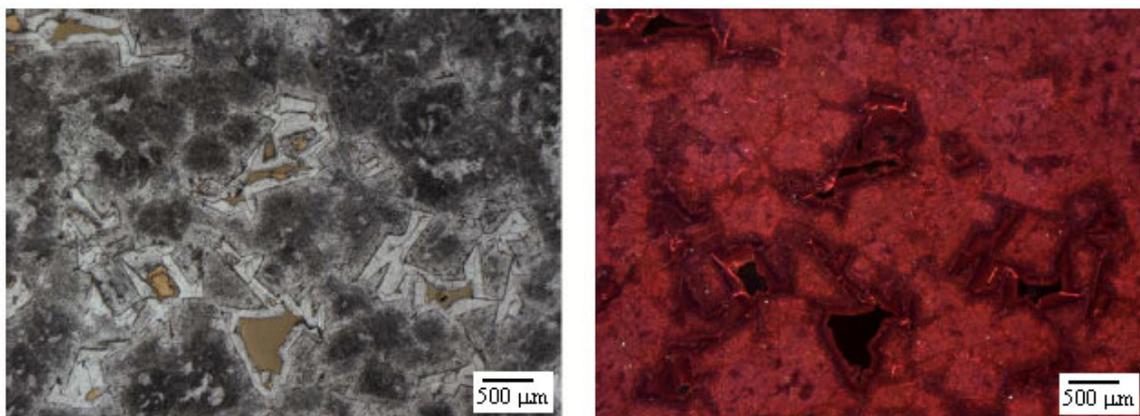


Figura 6.3. NX-412. Fotomicrografía de luz transmitida (izquierda). Fotomicrografía de catodoluminiscencia (derecha) (Tomada de Levresse y Carrillo, 2010).

Una de las características más sobresalientes en una buena parte de las muestras estudiadas es la ausencia de luminiscencia más o menos bien definida, afectando sobre todo a rocas dolomitizadas. Esto puede deberse a la presencia de Fe, éste es el principal inhibidor de luminiscencia en carbonatos (Walker y Burley, 1991). Otra causa es que el fluido dolomitizador haya provocado un *resetting* de las características de la roca.

### ***Inclusiones fluidas y microtermometría***

Para confirmar la homogeneidad de las muestras, se realizó un estudio microtermométrico esto con la finalidad de ver que los fluidos fueran comparables dentro de una misma muestra y que no son debidos a una mezcla de eventos; y que por lo tanto nuestros resultados son representativos.

En este estudio se realizó una selección previa de aquéllas muestras que presentaron evidencias de procesos diagenéticos, que pudiesen haber atrapado los fluidos a partir de los cuales se formaron. La mayoría de las inclusiones fluidas tienen tamaño menor a 5  $\mu\text{m}$ , lo que dificulta el análisis microtermométrico como se muestra en la Figura 6.4.

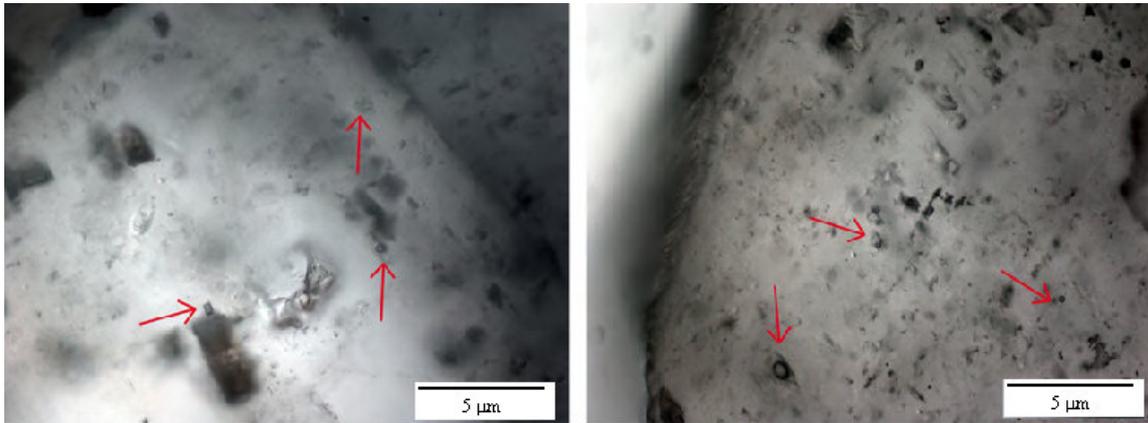


Figura 6.4 Microfotografía bajo luz polarizada de las inclusiones acuosas bifásicas primarias. Las inclusiones aparecen en relación con cristales de dolomita (Tomada de Levresse y Carrillo, 2010).

Las inclusiones fluidas acuosas que se estudiaron son primarias (esto es que fueron atrapadas durante el crecimiento de los cristales) en dolomitas. La mayoría de estas inclusiones son bifásicas y monofásicas, están constituidas por una salmuera (Laq) y una burbuja de vapor (V), en ningún caso se observaron fases sólidas. Las temperaturas de homogeneización van desde los 71.2°C hasta los 147.3°C. No fue posible determinar la salinidad de algunas muestras debido a que la inclusión era muy pequeña (Tabla 6.1).

Tabla 6.1. Temperatura de homogeneización, salinidad, tipo y tamaño de algunas inclusiones estudiadas. Acuosa (aq), vapor (v) e hidrocarburo (HC).

Área	Muestra	Tipo de inclusión	Tamaño $\mu\text{m}$	Temperatura de homogeneización ( $^{\circ}\text{C}$ )	Salinidad % peso equivalente a NaCl
Cuenca	NB-21	Primaria, bifásica ( $L_{\text{aq-v}}$ )	<20	89.9-117.6	1.7-8.6
Alto de Akal	CCH-1830	Primaria, monofásica ( $L_{\text{aq}}$ ) y bifásica ( $L_{\text{aq-v}}$ )	<20	71.2-106.2	No detectada
Alto de Akal	CCH-1830	Primaria, bifásica ( $L_{\text{HC-v}}$ )	<20	87.3-115	No detectada
Alto de Akal	NK-3322	Primaria, monofásica ( $L_{\text{aq}}$ ) y bifásica ( $L_{\text{aq-v}}$ )	<20	79-147.3	0.7-15.7
Alto de Akal	PH-539	Primaria, monofásica ( $L_{\text{aq}}$ ) y bifásica ( $L_{\text{aq-v}}$ )	<20	84.5-91.8	No detectada

## 6.2 Resultados del análisis de halógenos en inclusiones de las muestras estudiadas de la Cuenca del Sureste del Golfo de México

Las muestras seleccionadas de la Cuenca del Sureste del Golfo de México preparadas por el método de crush-leach para la cuantificación de halógenos provienen de un evento dolomitizador como se pudo verificar con anterioridad en el punto 6.1. Los resultados obtenidos corresponden a muestras distribuidas en las áreas estudiadas y a las diferentes edades encontradas, como se muestra en la Tabla 6.2.

Tabla 6.2. Clasificación de las muestras estudiadas de la Cuenca del Sureste según su edad, área y profundidad.

Área	Edad	Pozo/ Muestra	Profundidad (m)
Area 2: Cuenca	Cretácico Superior (KS)	BKS-214	sin dato
	Cretácico Inferior (KI)	NB-21	3100
	Jurásico Superior Titoniano (JS-T)	XLM-237	5800-5900
		YXC- 11141 YXC-11247	sin dato sin dato
Jurásico Superior Oxfordiano (JS-O)	KXN-1012 KXN-11846	4896-4905 4905-4914	
Area 3:  Alto de Akal	Cretácico Superior (KS)	AYT-114	sin dato
		AYT-3412 CCH-1830 HM-3613	sin dato sin dato 4790-4797
	Cretácico Inferior (KI)	NK-3322 CE-5317	sin dato sin dato
Jurásico Superior Kimmeridgiano (JS-K)	PH-539 PH L1-629 CE-1912 HM-312 HM-101/4412	4000 sin dato sin dato 5642-5651 5785-5794	
	Cretácico Superior (KS)	CHM-2416 NX-412 NX-4530	sin dato sin dato 3727-3732
Area 5: Plataforma		Cretácico Inferior (KI)	CHM-528
	CHM-729		sin dato
	CHM-131		3656-3657
	CHM-1613		sin dato
	CHM-21		sin dato
	CHM-246 NX-5422		sin dato sin dato

Son pocos los estudios diagenéticos realizados en la cuenca del Sureste, la mayoría son caracterizaciones petrográficas realizadas por Pemex para el campo de Cantarell. Existen algunos proyectos de investigación por parte del Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) dirigidos por Grajales Nishimura (1999-2005), sobre estudios diagenéticos, microtermometría de inclusiones fluidas, sin embargo en estos trabajos se reconoce que no se ha podido concluir con certeza el origen de los fluidos dolomitizantes. Martínez-Ibarra (2009) realizó un estudio de halógenos en inclusiones fluidas por la técnica crush-leach sobre la brecha K/T (equivalente al KS) de la zona de Cantarell.

### 6.2.1 Área 2: Cuenca

Los halógenos traza  $F^-$ ,  $Br^-$ , y los  $NO_3^-$  y  $PO_4^{3-}$  identificados y cuantificados con el método 2A (AS14+UTAC) del área 2: Cuenca, se presentan en la Tabla 6.3. Algunos de los analitos no se detectaron con este método (nd), otros se encuentran por debajo del límite de cuantificación (<LC). Los resultados son el promedio de muestras analizadas por triplicado, y en algunos casos por duplicado. Las concentraciones de halógenos se presentan en mg/kg, debido a que hace relación al peso seco de la muestra.

Tabla 6.3. Concentración de halógenos obtenidos con el método 2A (AS14+UTAC), para el área 2: Cuenca. Concentración menor al límite de cuantificación (<LC).

Área	Edad	Muestra	$F^-$ (mg/kg)	$Br^-$ (mg/kg)	$NO_3^-$ (mg/kg)	$PO_4^{3-}$ (mg/kg)
Área 2: Cuenca	KS	BKS-214	1.65±0.06	0.86±0.07	0.13±0.02	5.82±1.91
	KI	NB-21	3.23±0.06	0.23±0.02	0.26±0.08	nd
	JS- T	XLM-237	<LC	1.03±0.02	nd	10.60±1.87
		YXC- 11141	2.78±0.13	0.27±0.03	nd	13.52±5.74
		YXC-11247	3.21±0.16	0.26±0.03	nd	nd
	JS- Ox	KXN-1012	3.52±0.26	31.52±0.59	nd	nd
		KXN-11846	<LC	16.58±0.80	0.26±0.07	7.01±0.40

Ninguna de las concentraciones encontradas en esta área es mayor a los 3.5 mg/kg de  $F^-$ , la muestra BKS-214 de edad KS tiene una concentración comparable con alguna de las muestras obtenidas por Martínez-Ibarra (2009) para rocas de la misma edad, las cuales se encuentran entre 0.89 a 7.98 mg/kg. Las concentraciones más altas reportadas para  $Br^-$  se encuentran en el pozo KXN de edad JS-Ox. La concentración de  $Br^-$  para la edad KS (BKS-214) se encuentra en el intervalo (0.54 a 3.60 mg/kg) obtenido por Martínez-Ibarra (2009) para muestras de esa misma edad. Los halógenos mayores ( $Cl^-$  y  $SO_4^{2-}$ ) analizados con el método 2B (AS14) se reportan en la Tabla 6.4.

Tabla 6.4. Concentración de halógenos obtenidos con el método 2B (AS14), para el área 2: Cuenca.

Área	Edad	Muestra	Cl <sup>-</sup> (mg/kg)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/kg)
Área 2: Cuenca	KS	BKS-214	118.55±0.84	168.71±0.16
	KI	NB-21	47.34±0.01	37.13±0.08
	JS- T	XLM-237	538.75±0.10	248.76±0.05
		YXC- 11141	150.97±0.11	367.93±0.08
		YXC-11247	22.53±0.01	334.66±0.79
	JS- Ox	KXN-1012	937.27±0.01	1746.00±0.70
		KXN-11846	413.47±0.05	1694.81±0.36

En los resultados obtenidos tanto para Cl<sup>-</sup> como SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> se ve una gran heterogeneidad (tabla 6.4). La concentración más alta de estos analitos en esta área es para el pozo KXN de edad JS-Ox, la concentración de Cl<sup>-</sup> en la muestra BKS-214 (KS) es comparable a las obtenidas por Martínez-Ibarra (2009) que van de 69.17 hasta 381.93 mg/kg.

Se tienen reportadas las profundidades de algunos de los pozos estudiados, para esta área la profundidad del pozo XLM (JS-T) es de 5,800 a 5,900 mts. La muestra 11141 del pozo YXC tiene una profundidad de 4,000 mts. Finalmente las muestras del JS-Ox tienen profundidades de 4,896 a 4,905 y 4,905 a 4,914 metros para KXN-1012 y KXN-11846 respectivamente.

Se graficaron las concentraciones de los 6 analitos en las 7 muestras del área 2: Cuenca, en función de su concentración (mg/kg) como se observa en la figura 6.5.

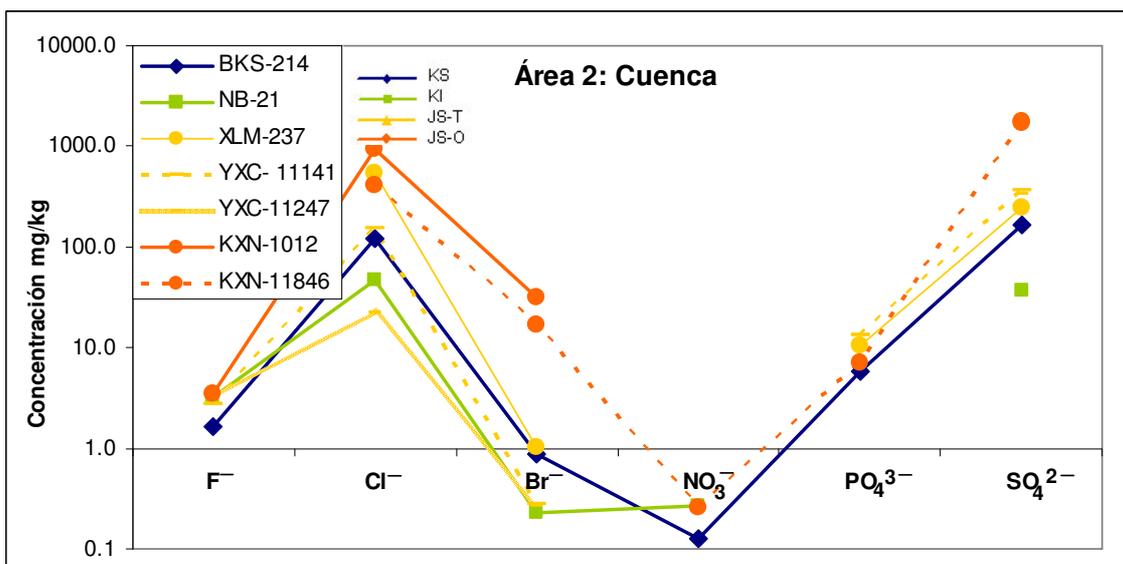


Fig. 6.5. Concentración de halógenos en mg/kg y edades para las muestras del área 2: Cuenca.

Se puede observar que a pesar de que no en todas las muestras se detectaron los seis aniones, las concentraciones de F<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> siguen cierta tendencia para todas las muestras, obviamente con ciertas diferencias entre cada analito. Las concentraciones más altas para los aniones mayores y Br<sup>-</sup> son para las muestras del pozo KXN de edad JS-Ox, no obstante en el mismo pozo se encuentra la concentración más baja de F<sup>-</sup>. En este caso coincidió que las concentraciones más altas de F<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> pertenecen a las edades más antiguas encontradas en este estudio.

### 6.2.2 Área 3: Alto de Akal

En la Tabla 6.5 se presentan los resultados obtenidos con el método 2A (AS14+UTAC) del área 3: Alto de Akal, para los halógenos traza F<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>. Algunos de los analitos traza no se pudieron detectar (nd), otros se encuentran por debajo del límite de cuantificación (<LC). Estos resultados son el promedio de muestras analizadas por triplicado, y en algunos casos por duplicado.

Tabla. 6.5. Concentración de halógenos obtenidos con el método 2A (AS14+UTAC), para el área 3:  
Alto de Akal.

Área	Edad	Muestra	F <sup>-</sup> (mg/kg)	Br <sup>-</sup> (mg/kg)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/kg)	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg/kg)
Área 3: Alto de Akal	KS	AYT-114	<LC	1.60±0.05	nd	nd
		AYT-3412	<LC	1.98±0.03	nd	<LC
		CCH-1830	1.63±0.06	0.40±0.01	nd	<LC
		HM-3613	<LC	0.90±0.03	nd	nd
	KI	NK-3322	147.83±1.09	0.39±0.12	0.40±0.11	nd
		CE-5317	1.87±0.07	0.41±0.01	nd	6.57±1.59
	JS-K	PH-539	nd	4.68±0.45	0.46±0.14	6.37±2.02
		PH L1-629	<LC	6.38±0.27	0.76±0.07	nd
		CE-1912	<LD	0.94±0.01	0.51±0.06	17.23±3.59
		HM-312	<LC	0.90±0.07	1.91±0.64	nd
		HM-101/4412	<LD	0.96±0.02	nd	<LC

La concentración más alta de F<sup>-</sup> obtenida en esta área es para el pozo NK-3322 de edad KI. Las concentraciones de F<sup>-</sup> para la edad de KS (3 pozos) son similares a las obtenidas por Martínez-Ibarra (2009), aunque mucho más cercanas al límite inferior 0.89-7.98 mg/kg. Las concentraciones más altas de Br<sup>-</sup> se obtuvieron en las muestras del pozo PH (JS-K). Todas las concentraciones de Br<sup>-</sup> para la edad KS son comparables al rango obtenido por Martínez-Ibarra (2009) de 0.19-3.60 mg/kg.

La muestra HM-3613 perteneciente al KS tiene una profundidad de 4,790-4,797 mts. Las dos muestras del JS-K HM-312 y HM-101/4412 tienen profundidades de 5,642-5,651 y 5,785-5,794 metros respectivamente.

Las concentraciones (mg/kg) de los halógenos mayores (Cl<sup>-</sup> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) analizados con el método 2B (AS14) se reportan en la Tabla 6.6.

Tabla 6.6. Concentración de halógenos obtenidos con el método 2B (AS14), para el área 3: Alto de Akal.

Área	Edad	Muestra	Cl <sup>-</sup> (mg/kg)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/kg)
Área 3: Alto de Akal	KS	AYT-114	170.05±0.06	9.28±0.08
		AYT-3412	174.87±0.17	31.39±0.08
		CCH-1830	43.83±0.09	49.78±0.03
		HM-3613	160.96±0.07	27.90±0.02
	KI	NK-3322	55.65±0.02	966.52±4.39
		CE-5317	40.08±0.06	42.56±0.05
	JS-K	PH-539	546.44±0.37	1192.47±4.33
		PH L1-629	667.13±0.24	1172.12±0.64
		CE-1912	134.11±0.01	132.14±0.05
		HM-312	132.77±0.39	253.90±0.56
		HM-101/4412	191.47±0.01	3159.51±0.30

En la tabla 6.6 se observa que las muestras de un mismo pozo tienen concentraciones similares entre ellas con cierta diferencia dependiendo de la profundidad. Las concentraciones más altas para los dos aniones mayores son en general para las muestras del JS-K. Las concentraciones de Cl<sup>-</sup> en general son más altas que las obtenidas en el área 2, y por lo tanto son muy similares a las obtenidas por Martínez-Ibarra (2009) en el rango de 69.17-381.93 mg/kg, siendo la muestra CCH-1830 la única que se encuentra por debajo de estas concentraciones.

Se graficaron las concentraciones de los 6 analitos en las 11 muestras del área 3: Alto de Akal, en función de su concentración (mg/kg) como se observa en la Figura 6.6.

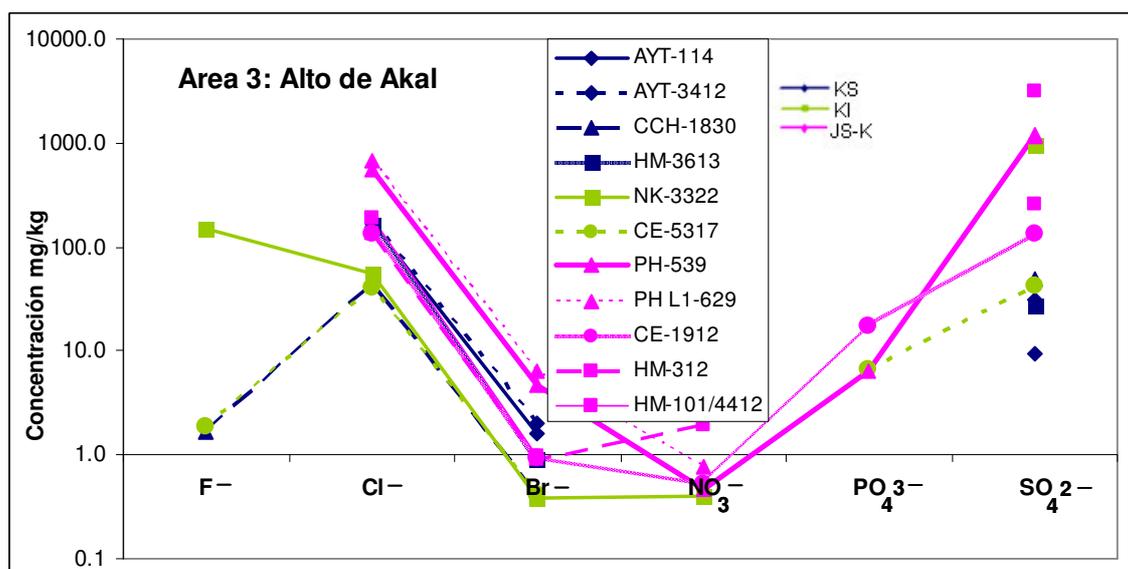


Figura 6.6. Concentración de halógenos en mg/kg y edades para las muestras del área 3: Alto de Akal.

Como se puede observar en la Figura 6.6 las concentraciones de  $F^-$  en esta área son similares excepto para el pozo NK, el cual tiene una concentración más alta con respecto al promedio. Además hay una tendencia en el comportamiento de los diferentes analitos para todas las muestras, no siendo así para los  $SO_4^{2-}$  donde se puede apreciar una mayor variación en las concentraciones. En general los pozos de edad JS-K son los que tienen concentraciones mayores para los halógenos cuantificados.

### 6.2.3 Área 5: Plataforma

En la Tabla 6.7 se presentan los resultados obtenidos con el método 2A (AS14+UTAC) del área 5: Plataforma, para los halógenos traza  $F^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$  y  $PO_4^{3-}$ . Algunos de los analitos traza no se pudieron detectar (nd), otros se encuentran por debajo del límite de cuantificación (<LC). Estos resultados son el promedio de muestras analizadas por triplicado, y en algunos casos por duplicado.

Tabla 6.7. Concentración de halógenos obtenidos con el método 2A (AS14+UTAC), para el área 5:  
Plataforma.

Área	Edad	Muestra	F <sup>-</sup> (mg/kg)	Br <sup>-</sup> (mg/kg)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/kg)	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg/kg)
Área 5: Plataforma	KS	CHM-2416	3.73±0.34	0.63±0.11	0.85±0.19	1.29±0.28
		NX-412	<LD	2.10±0.04	0.95±0.06	nd
		NX-4530	<LC	1.48±0.11	0.70±0.06	<LC
	KI	CHM-528	3.31±0.45	0.47±0.02	0.53±0.28	<LC
		CHM-729	1.72±0.07	1.22±0.09	0.77±0.13	nd
		CHM-131	<LC	1.58±0.06	0.31±0.04	nd
		CHM-1613	<LC	1.77±0.08	nd	<LC
		CHM-21	<LC	1.37±0.08	0.50±0.08	<LC
		CHM-246	<LC	3.04±0.01	nd	<LC
		NX-5422	<LC	3.09±0.24	0.84±0.09	nd

En el área 5 se tienen dos pozos NX y CHM de edades KS y KI respectivamente. Las concentraciones de F<sup>-</sup> para el pozo NX están por debajo del límite de cuantificación, y solo tres muestras del pozo CHM tienen concentraciones por arriba de este límite. Los resultados obtenidos para la muestra CHM-2416 de edad KS son comparables con lo reportado por Martínez-Ibarra (2009) 0.89-7.98 mg/kg. Las concentraciones más altas para Br<sup>-</sup> son las muestras del pozo NX, las concentraciones de este analito para la edad del KS nuevamente son similares a las obtenidas por Martínez-Ibarra (2009) las cuales se encuentran en un rango de 0.19-3.60 mg/kg.

Las concentraciones (mg/kg) de los halógenos mayores (Cl<sup>-</sup> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) analizados con el método 2B (AS14) se reportan en la Tabla 6.8.

Tabla 6.8. Concentración de halógenos obtenidos con el método 2B (AS14), para el área 5:  
Plataforma.

Área	Edad	Muestra	Cl <sup>-</sup> (mg/kg)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/kg)
Área 5: Plataforma	KS	CHM-2416	75.00±0.02	37.81±0.03
		NX-412	607.63±0.04	67.49±0.02
		NX-4530	415.99±0.12	50.18±0.01
	KI	CHM-528	34.35±0.10	118.46±0.01
		CHM-729	320.71±0.05	69.16±0.01
		CHM-131	486.70±0.04	54.96±0.03
		CHM-1613	552.41±0.01	77.59±0.02
		CHM-21	325.72±0.05	83.08±0.01
		CHM-246	546.30±0.21	69.87±0.01
		NX-5422	692.03±0.01	41.36±3.02

Dos muestras del pozo CHM tienen concentraciones de  $\text{Cl}^-$  debajo de 75 mg/kg, una de ellas corresponde a la edad del KS, la cual se compara a las concentraciones obtenidas por Martínez-Ibarra (2009), 69.17-381.93 mg/kg. La concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  dentro del área es homogénea, viéndose un pequeño incremento en las muestras del KI con respecto al KS, estas concentraciones son más bajas que para el resto de las áreas.

Se graficaron las 10 muestras del área 5: Plataforma; en función de su concentración (mg/kg) como se observa en la Figura 6.7. En esta figura se puede apreciar que la concentración más alta para  $\text{F}^-$  es para la muestra CHM-2416 de edad KS, por otro lado los  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  tienen concentraciones mayores para muestras pertenecientes al KI.

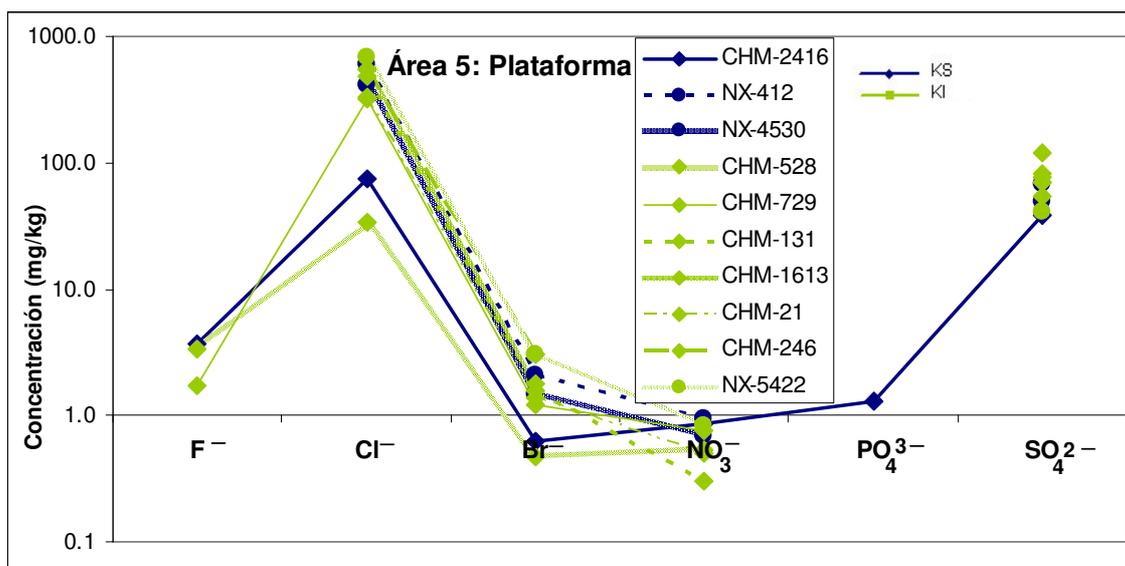


Figura 6.7. Concentración de halógenos en mg/kg y edades para las muestras del área 5: Plataforma.

Por último se presenta la Figura 6.8 con las muestras estudiadas de las 3 áreas, de acuerdo a las edades encontradas, en función de la concentración (mg/kg) de los 6 analitos.

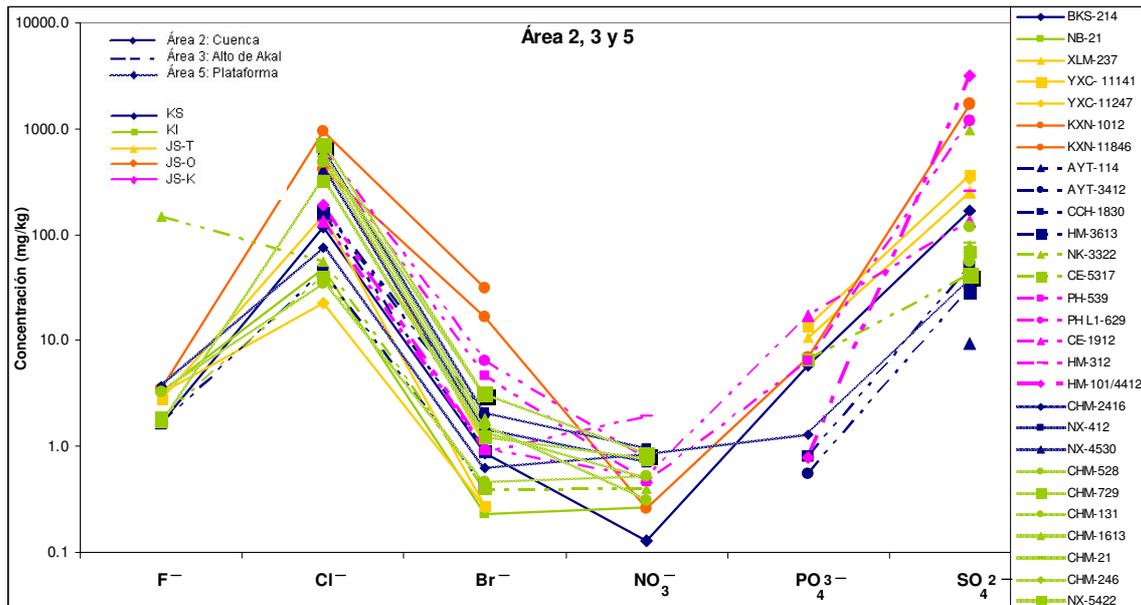


Fig. 6.8. Concentración de halógenos en mg/Kg y edades para las muestras de las tres áreas de estudio.

La concentración de  $F^-$  más alta se encuentra en el área del Alto de Akal para una muestra del pozo NK con edad KI, la cual se separa mucho del resto de las muestras que siguen una misma tendencia. En el caso de los  $Br^-$  las concentraciones más altas son para el área de Cuenca para las dos muestras del pozo KXN de edad JS-O y el Alto de Akal con el pozo PH perteneciente al JS-K.

La zona con la concentración más alta en  $Cl^-$  corresponde al área de Cuenca con edad JS-O y al área del Alto de Akal para edades JS-K, no muy diferente a esta última se encuentran todas las muestras del pozo de CHM del área de Plataforma correspondiente al KI. Para los  $SO_4^{2-}$  nuevamente las concentraciones más altas corresponden a las edades JS-O y JS-K tanto para el área de Cuenca y Alto de Akal respectivamente, las concentraciones más bajas se encuentran las muestras del KS del Alto de Akal.

Con esto se concluye que las concentraciones más altas encontradas para la mayoría de los aniones corresponde a las áreas de Cuenca y Alto de Akal con edades JS-K y JS-O, que son los pozos con las edades mayores encontradas en este estudio.

### 6.3 Relaciones molares de halógenos en las muestras estudiadas de la Cuenca del Sureste.

No todas las aguas de formación tienen elevadas salinidades relativas a sus precursoras connatas. Contenidos de  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Br}^-$  menores que el agua de mar sugieren que las aguas se mezclaron con aguas de baja salinidad o bien con agua liberada in situ por la deshidratación de fases minerales a partir de materia orgánica durante la diagénesis (Hanor, 1994). La dilución del agua de mar con agua meteórica debería tener un efecto sobre las concentraciones de halógenos y reducir la concentración de los mismos proporcionalmente sin cambiar sus relaciones molares (Worden, 1996). Ha habido relativamente pocos trabajos sobre el  $\text{Br}^-$  en las aguas naturales diluidas debido a la dificultad para obtener datos seguros a concentraciones bajas (Edmunds, 1996).

El  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Br}^-$  incrementan su concentración durante la evaporación hasta que la precipitación de la halita comienza. Durante esta precipitación, el  $\text{Br}^-$  es preferencialmente excluido de la red cristalina de la halita, y por consiguiente la concentración de  $\text{Br}^-$  incrementa más rápido que la del  $\text{Cl}^-$  (Fontes y Matray, 1993; McCaffrey *et al.*, 1987).

En la figura 6.9 se presenta un gráfico de las relaciones molares  $\text{Cl}^-/\text{Br}^-$  vs la concentración de  $\text{Cl}^-$  (mg/l), en el cual se podrán comparar los resultados de las muestras estudiadas en relación al agua de mar, además se incluyen los resultados obtenidos por Martínez-Ibarra (2009) con la identificación KS CMI y que en la grafica se encuentran como cubos color negro.

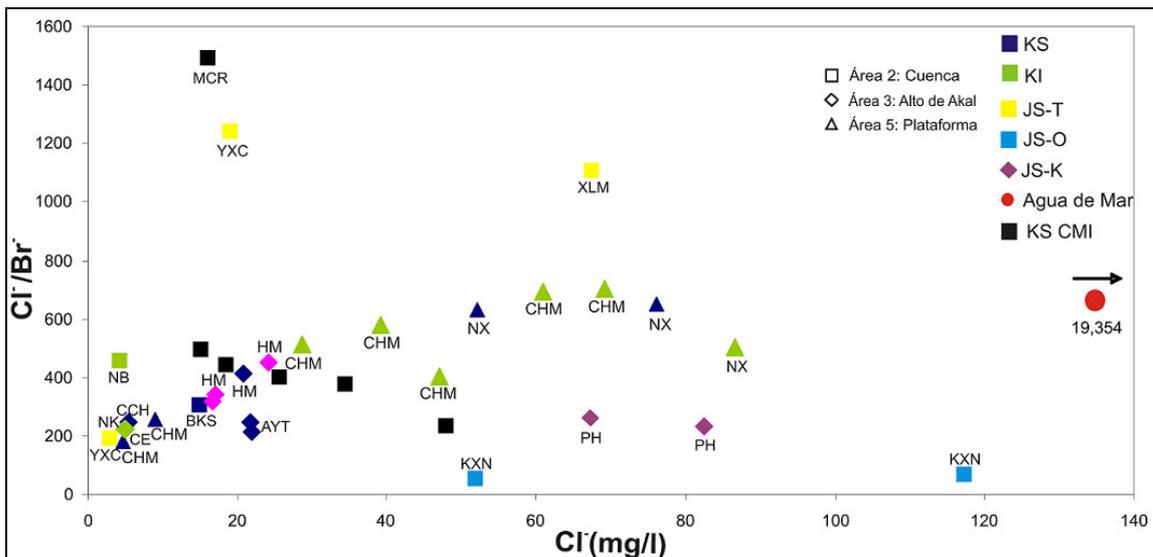


Figura 6.9. Gráfica  $Cl^-/Br^-$  vs  $Cl^-$  (mg/l) de las muestras estudiadas de la Cuenca del Sureste y de los resultados obtenidos por Martínez-Ibarra (KS CMI).

En la figura 6.9 se observa que todas las muestras tienen concentraciones de  $Cl^-$  menores que el agua de mar (19,354 mg/l), también se ve heterogeneidad en el contenido de  $Cl^-$  que varía desde 4 a 117 mg/l, siendo esta última para el pozo KXN. La relación molar  $Cl^-/Br^-$  para el agua de mar es de 650 y la mayoría de las muestras estudiadas se encuentran por debajo de ella. Las muestras del pozo CHM del KI son las que tienen relación  $Cl^-/Br^-$  cercanas a la del agua de mar, aunque la concentración de  $Cl^-$  no llega ni a los 100 mg/l. Las relaciones molares que se encuentran por encima del agua de mar son para muestras de los pozos YXC y XLM y una de las muestras obtenidas (KS CMI) en el estudio de Martínez-Ibarra (2009), las cuales se encuentran identificadas con los cubos color negro.

Los resultados presentados son comparables a los obtenidos para aguas de formación de la Cuenca de Viena (Buzek y Michalicek, 1997) para las cuales se obtuvieron concentraciones muy bajas de  $Cl^-$  y  $Br^-$ , con concentraciones de  $Cl^-$  menores a las del agua de mar, teniendo un comportamiento similar a la Cuenca del Sureste obtenidos en este estudio. También estos resultados son similares a los obtenidos por Martínez-Ibarra (2009).



## VII CONCLUSIONES

### ***Conclusiones para la implementación del método de extracción de inclusiones fluidas crush-leach:***

✓ Se establecieron las condiciones para la extracción de inclusiones fluidas en dos muestras de dolomitas HM y PH, siendo la masa de  $0.25 \pm 0.0009$  gr y el volumen de agua de lixiviado de  $2.00 \pm 0.003$  ml los más representativos.

### ***Conclusiones para la validación del método:***

✓ Se desarrollaron dos métodos de cuantificación: 2A (AS14+UTAC) para  $F^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$  y  $PO_4^{3-}$  y 2B (AS14) para  $Cl^-$  y  $SO_4^{2-}$ , debido a las concentraciones tan diferentes de los aniones traza y mayores presentes en las muestras.

✓ Con mediciones repetidas de patrones de calibración, patrones de control de laboratorio, muestras de campo y muestras de campo fortificadas, de cada analito y de cada método, se verificó y determinó:

a) La *selectividad*, encontrándose tiempos de retención ( $n=30$ ) coincidentes y coeficientes de variación menores que 1% para todos los analitos.

b) *Linealidad*, se determinó por medio de las curvas de calibración de cada uno de los analitos, de las cuales se obtuvieron coeficientes de determinación ( $r^2$ ) mayores de 0.999. Se comprobó una correlación lineal significativa de acuerdo con la prueba t de Student.

c) *El Intervalo de trabajo* para  $F^-$  (0.03 a 1.33 mg/l),  $Br^-$  (0.005 a 3.35 mg/l) y  $SO_4^{2-}$  (de 0.25 a 40.01 mg/l) fue el mismo que el intervalo lineal. El intervalo de trabajo para los  $NO_3^-$  fue de 0.17 a 6.67 mg/l,  $PO_4^{3-}$  0.25 a 10 mg/l y  $Cl^-$  0.10 a 8.00 mg/l, siendo éste más corto que el intervalo lineal, esto debido a que el

coeficiente de variación aumenta al disminuir la concentración del analito. Al conocer la concentración aproximada de una muestra, este parámetro nos ayudaría a decidir cual de los dos métodos sería el más viable para el análisis de la misma.

d) *Sensibilidad*, la columna concentradora UTAC (*Ultratrace Anion Concentrator Column*) utilizada en el método 2A mejoró la capacidad de respuesta instrumental, lo que permitió analizar aniones en menor concentración, como el caso de  $\text{Br}^-$  y  $\text{F}^-$  presentes en las muestras.

e) *Límite crítico, límite de detección del método y límite de cuantificación*, éstos se lograron bajar para la mayoría de los analitos respecto a los límites previamente establecidos en el laboratorio. En caso particular el límite de cuantificación del  $\text{Br}^-$  se redujo en un orden de magnitud de 0.035 mg/l a 0.004 y 0.007 mg/l para los métodos 2A y 2B, respectivamente.

f) *La exactitud* de los métodos se determinó por medio de la veracidad (*sesgo y % de recuperación*). Las pruebas de t-Student concluyen que en los dos métodos (2A y 2B) no se presenta sesgo significativo en los resultados (errores sistemáticos).

Las pruebas de recuperación de  $\text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$  y  $\text{NO}_3^-$  de la muestra PH del método 2A se encuentra alrededor del 50-80%, estas recuperaciones son muy bajas para lo que estipula la AOAC. Los porcentajes de recuperación para el  $\text{Br}^-$  y  $\text{NO}_3^-$  de la muestra HM son del 66-91%, éstos se encuentran dentro de lo establecido por la AOAC. Se tiene que tomar en cuenta que los porcentajes de recuperación establecidos por la AOAC son para muestras homogéneas, por lo tanto en este trabajo éstos porcentajes no pueden ser aplicados debido a que este tipo de muestras presentan una variación natural en su composición.

Los analitos del método 2B mostraron ciertos problemas en las recuperaciones debido a las concentraciones tan altas de  $\text{Cl}^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  presente en la muestra, quedando fuera del intervalo lineal del método. Además se introduce un error mayor por la dilución de la muestra fortificada en el método 2B. Por medio del análisis de difracción de rayos X se pudo determinar que la muestra PH tiene minerales de dolomita, cuarzo y anhidrita. A diferencia de la muestra HM en la cual solo se encontró dolomita. Con las pruebas de recuperación y el análisis de difracción de rayos X de las dos muestras se concluye que el método no es aplicable a muestras que contienen sulfatos en su matriz.

*g) Precisión*, la imprecisión del instrumento mostrada en el método 2A es menor que 5% excepto para los  $\text{PO}_4^{3-}$  que obtuvo un CV arriba del 10%. La imprecisión del método 2A sin considerar los  $\text{NO}_3^-$  fue menor al 8%, siendo ésta una variación normal al considerar que son muestras ambientales preparadas de manera individual, en las cuales intervienen varios factores aparte del análisis de la muestra. La precisión intermedia para éste método es menor que 6% evaluada durante 4 días.

Para el método 2B se obtuvieron imprecisiones menores que 5% tanto para el instrumento como para el método, la imprecisión intermedia es menor que 17%. Aunque el ANOVA revela que hay diferencias entre las medias, los resultados obtenidos son muy valiosos y se puede considerar que esta variación se debe a la variación natural en la composición de este tipo de muestras ambientales y no precisamente al método.

## ***Conclusiones del análisis de halógenos en inclusiones de las muestras estudiadas de la Cuenca del Sureste del Golfo de México***

### ***Conclusiones para la selección de muestras***

✓ Los halógenos y otros aniones en inclusiones de las muestras estudiadas de la Cuenca del Sureste del Golfo de México provienen de un solo evento dolomitizador; y no como el promedio de varios de ellos. Esto se puede concluir gracias a los estudios de petrografía, catodoluminiscencia y al análisis microtermométrico el cual reveló que las muestras contenían únicamente inclusiones fluidas primarias provenientes de una sola familia.

### ***Conclusiones del análisis de halógenos en inclusiones de las muestras estudiadas***

Una vez validados, los métodos se aplicaron a muestras de rocas carbonatadas (dolomitas) de tres áreas de la Cuenca del Sureste del Golfo de México: Cuenca, Alto de Akal y Plataforma. Donde se llegaron a los siguientes resultados:

✓ Los resultados obtenidos en este estudio son comparables (en concentración y relaciones molares  $\log \text{Cl}^-$  vs  $\log \text{Br}^-$ ) con los reportados por Martínez-Ibarra (2009) para la zona de Cantarell y edad Cretácico Superior. Martínez-Ibarra obtuvo sus resultados en la Universidad de Leeds, Reino Unido con la misma metodología desarrollada en este trabajo, esto hace que los resultados obtenidos tengan cierta reproducibilidad entre laboratorios.

✓ De los resultados obtenidos en la concentración de halógenos se obtiene:

En el *área 2: Cuenca*, se observa que los  $\text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  siguen cierta tendencia para todas las muestras. Las concentraciones más altas para los

aniones mayores y  $\text{Br}^-$  son para las muestras del pozo KXN de edad Jurásico Superior- Oxfordiano.

El *área 3: Alto de Akal* sigue una tendencia parecida al *área 2*, a excepción del pozo NK (Cretácico Inferior) que tiene una concentración mucho más alta de  $\text{F}^-$  y los  $\text{SO}_4^{2-}$  que presentan una mayor variabilidad en su concentración. En general los pozos de edad Jurásico Superior-Kimmeridgiano son los que tienen concentraciones mayores para la mayoría de los analitos. Tanto en el *área 2* como en el *área 3* se ven variaciones por niveles estratigráficos en relación al Kimmeridgiano, Oxfordiano vs Cretácico.

En el *área 5: Plataforma* se observa que en general las concentraciones de halógenos más altas obtenidas en esta área pertenecen al Cretácico Superior. También se observa la ausencia del pico de los  $\text{PO}_4^{3-}$  encontrado en las dos áreas anteriores y se tiene un claro aumento en la concentración de  $\text{Cl}^-$  con respecto al  $\text{SO}_4^{2-}$ .

✓ En cuanto a la distribución de las relaciones molares de halógenos en las aguas de formación de las muestras analizadas en este estudio y las obtenidas por Martínez-Ibarra (2009) en relación con el agua de mar, se sugiere que las aguas de formación de las muestras de la Cuenca del Sureste del Golfo de México se han mezclado con aguas de baja salinidad. Esto puede ser debido a que la mayoría son carbonatos y su litología permite el fracturamiento hidráulico, por lo tanto una mayor migración de aguas que favorece la mezcla entre los diferentes tipos de agua.

## VIII PERSPECTIVAS

El enfoque de este estudio fue validar el método de extracción de inclusiones fluidas crush leach y el análisis de aniones por cromatografía de intercambio iónico a concentraciones muy bajas de halógenos como  $\text{Br}^-$  y  $\text{F}^-$ , lo que se logro de manera exitosa.

✓ No obstante la comprensión de la evolución química de las aguas de formación necesita información más allá que solo las concentraciones de aniones. La determinación de los cationes por espectrometría de masas representa el complemento obligatorio a estos estudios, por lo cual la siguiente etapa de esta investigación es el análisis de cationes.

✓ Al igual que en este estudio, un reto a vencer será la preparación de la muestra para su posterior análisis, esto debido a la necesidad de preparar mas lixiviado de cada muestra para poder analizar el mismo fluido con las dos técnicas. Además, la preparación de la muestra para el análisis de cationes, presenta cierta dificultad para desorber ciertos elementos de la superficie de la matriz. La técnica del análisis de cationes por ICP-MS tendrá que ser validada de la misma manera que se logro hacer con el HPLC-IC

✓ Otra mejora que se podría aplicar a esta técnica es desarrollar un método con un rango de trabajo mayor para los  $\text{Cl}^-$ , ya que el método se ve limitado debido a las concentraciones tan altas que presentan este tipo de muestras.

✓ Una vez que se tenga el análisis de cationes la información obtenida de las relaciones molares entre aniones y cationes será muy valiosa, ya que nos dará con seguridad la procedencia y tipos de aguas presentes en las muestras de estudio.

## IX REFERENCIAS

- Abdou, M., Carnegie, A., Mathews, G., O'Keefe, M., Raghuraman, B., Wei, W., Xian, C., 2011. Valor del agua de formación. *Oilfield Review*, 23(1).
- Aguilera, M., Duffau, B., Guerrero, I., Roa, L., Rodríguez, L., Rojas, I., Sandoval, S., Soto, M. 2010. Validación de métodos y determinación de la incertidumbre de la medición: "Aspectos generales sobre la validación de los métodos". Guía Técnica, Instituto de Salud Pública de Chile.
- Ambrose, W.A., Wawrzyniec, T.F., Fouad, K., Talukdar, S.C., Jones, R.H., Jennette, D.C., Holtz, M.H., Sakurai, S., Dutton, S.P., Dunlap, D.B., Guevara, E.H., Meneses-Rocha, J., Lugo, J., Aguilera, L., Berlanga, J., Miranda, L., Ruiz Morales, J., Rojas, R., Solís, H., 2003, Geologic framework of upper Miocene and Pliocene gas plays of the Macuspana Basin, southeastern Mexico. *American Association of Petroleum Geologists, AAPG Bulletin*, 87(9), 1411–1435.
- Ángeles-Aquino, F., 2006. Monografía petrolera de la Zona Marina. Memoria de la Asociación Mexicana de Geólogos Petroleros 1, 77.
- Ángeles-Aquino, F., Cantú-Chapa, A., 2001. Subsurface Upper Jurassic stratigraphy in the Campeche shelf, gulf of Mexico. *Memoirs-AAPG AAPG Memoir* 75:343–352.
- Aquino, J.A.L., Ruiz, J.M., Flores, M.A.F., Garcia, J.H., 2003. The sihil field: another giant below Cantarell, offshore Campeche, Mexico. *The Leading Edge*, 20(7): 761–762.
- Association of Official Analytical Chemist (AOAC), 1998. Peer-Verified Methods Program. Manual on policies and procedures. Arlington VA 22201-3301.
- Banks, D.A., Davis, G.R., Yardley, B.W.D., McCaig, Grant, N.T., 1991. The chemistry of brines from an Alpine thrust system in the Central Pyrenees: An application of fluid inclusion analysis to the study of fluid behaviour in orogenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 1021-1030.

- Banks, D.A., Yardley, B.W.D., 1992. Crush-leach analysis of fluid inclusions in small natural and synthetic samples. *Geochimica et Cosmochimica*. 56, 245-248.
- Bedoya, L.F., 2009. Homologación de métodos de análisis fisicoquímicos empleados en Postobón S.A. para materias primas y producto terminado, y validación del método para la determinación de grados Brix. Universidad de Antioquia, Medellín. Informe de Prácticas profesionales, 144 pp.
- Bernal, J.P., Aliaga, P., Gómez-Tuena, A., Hernández, E., Lounejeva, E., Martínez, Izquierdo, H., Ortega, C., Pérez-Arvizu, O., Salcedo, D., Solari, L., 2010. Capacidad analítica actual en espectrometría de masas por plasma acoplado inductivamente en XX Congreso Nacional de Geoquímica, Temixco, Morelos, 313-323.
- Boqué, R.M., 2006. El límite de detección de un método analítico. Universidad Rovira i Virgili, Tarragona. ISSN 0371-5728, 878-881 pp.
- Bottrell, S.H., Yardley, B.W.D., 1988. The composition of a primary granite-derived ore fluid from S.W. England, determined by fluid inclusions analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52, 858-888.
- Buzek, F., Michalíček M., 1996. Origin of formation Waters of S-E parts of the Bohemian Massif and the Vienna basin. *Applied Geochemistry*, 12, 333-343.
- Campa, M.F., Coney, P.J., 1983. Tectono-stratigraphic terranes and mineral resource distributions in Mexico. *Canadian Journal of Earth Sciences* 20, 1040–1051.
- Campbell, A.C., Edmond, J.M., 1989. Halide systematics of submarine hydrothermal vents. *Nature* 342, 168-170.
- Cantú-Chapa, A., Ortuño, E., 2003. The Tithonian (Upper Jurassic) Edzna Formation, an important hydrocarbon reservoir of the Campeche Shelf, Gulf of Mexico. *The Circum-Gulf of Mexico and the Caribbean: Hydrocarbon Habitats, Basin Formation, and Plate Tectonics*. American Association of Petroleum Geologists Memoir 79, 305–311.

- Carfantan, J.C., 1981. Evolución estructural del Sureste de México, paleogeografía e historia tectónica de las zonas internas mesozoicas. *Revista del Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México*, 15(2), 207–216.
- Carfantan, J.C., 1986. Du système cordillerain nord-américain au domaine caraïbe: Etude Géologique du Mexique méridional. *Thèse de Doctorat d'Etat 7, Université de Savoie, Chambéry*, p. 558.
- Carpenter, A.B., 1978. Origin and chemical evolution of brines in sedimentary basins. *Oklahoma Geological Survey Circular* 79.
- Carrillo-Chávez, A., 2010. Hidrogeoquímica Ambiental. III Reunión Nacional de Ciencias de la Tierra, Puerto Vallarta, Jalisco.
- Centro Nacional de Metrología (CENAM), 2005. Traducción de: EURACHEM, The fitness for purpose of analytical methods. A laboratory guide to method validation and related topics, segunda edición, 5-69.
- Channer, D.M., Spooner, E.T., 1991. Analysis of fluid inclusion from quartz by ion chromatography. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 249-259.
- Chicharro, M., 2005. Cromatografía: principios y aplicaciones. *Apuntes ciencia y tecnología de alimentos. Universidad Autónoma de Madrid*.
- Collins, A.G., 1975. *Geochemistry of oilfield waters*. Elsevier, Amsterdam, 496 pp.
- Comisión Federal para la Protección contra Riesgos Sanitarios (Cofepris), 2011. Criterios para la validación de métodos fisicoquímicos. Documento CCAYAC-P-058, 20 pp.
- Crespo, M., 2000. Los Filones de cuarzo de la Sierra de Guadarrama: caracterización y origen de los procesos hidrotermales. *Universidad Complutense de Madrid. Tesis Doctoral*, 200 pp.
- Dabrio, M.V., Blanch, G.P., Cifuentes, A., Díez-Masa, J., Frutos, M., Herraiz, M., Castro, M.I., Sanz, J., 2000. *Cromatografía y electroforesis en columna*. Springer-Verlag Ibérica.
- Dionex, 2004. *Chromleon: Tutorial and user manual. Versión 6.5. Doc.: CM\_Manual\_650.doc*.
- Dionex, 2009. *Product Manual Anion Self-Regenerating Suppressor 300. Document No. 031956, 07 revisión*.

- Edmunds, W.M., 1996. Bromine geochemistry of British groundwaters. *Mineralogical Magazine*, 60, 275-284.
- Elderfield, H., Truesdale, V.W., 1980. On the biophilic nature of iodine in seawater. *Earth and Planetary Science Letters* 50, 105–114.
- Entidad Mexicana de Acreditación (EMA), 2011. Criterios de aplicación de Norma NMX-EC-17025-IMNC-2006/ISO/IEC 17025:2005, Guía. Documento No. MP-FE005-06, 48 pp.
- Environmental Protection Agency (EPA), 1983. *Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes*. Office of Research and Development, Method EPA-600/4-79-020, Washington, USA 552 p
- Environmental Protection Agency (EPA), 1997. Method 300.1. Determination of inorganic anions in drinking water by ion chromatography. Revisión 01, Cincinnati, Ohio, 39 pp.
- Escalera, A.,J., 2010. Estrategia, logros y desafíos de la exploración petrolera en México. Academia de Ingeniería, 70 pp.
- Esteban, M., Taberner, C., 2003. Secondary porosity development during late burial in carbonate reservoirs as a result of mixing and/or cooling of brines. *Journal of Geochemical Exploration*, 78:355–359.
- Eurachem, 1998. The fitness for purpose of analytical methods. A laboratory guide to method validation and related topics. ISBN:0-948926-12-0.
- Fontes, J. Ch., Matray, J.M., 1993. Geochemistry and origin of formation brines from the Paris basin. Basin associated with Triassic salts. *Chemical Geology*, 109, 149-175.
- Fuge, R., 1974. Iodine. Wedepohl, K.H., *Handbook of Geochemistry*, Cap. 53B-53M.
- García-Segura, JM. 1996. Técnicas instrumentales de análisis en Bioquímica. Editorial Síntesis.
- Grajales-Nishimura, J.M., Cedillo-Pardo, E., Rosales-Domínguez, C., Moran-Zenteno, D.J., Álvarez, W., Claeys, P., Ruiz-Morales, J., García-Hernández, J., Padilla-Ávila P., Sanchez-Rios, A., 2000. “Chicxulub impact: The origin of

- reservoir and seal facies in the southeastern Mexico oil fields." *Geology* 28(4), 307–310.
- Guzmán-Speziale, M., Meneses-Rocha, J.J., 2000. The North America–Caribbean plate boundary west of the Motagua–Polochic fault system: a fault jog in Southeastern Mexico. *Journal of South American Earth Sciences* 13(4-5), 459–468.
- Guzman-Vega, M.A., Ortíz, L.C., Roman-Ramos, J.R., Medrano-Morales, L., Valdez, L.C., Vazquez-Covarrubias, E., Ziga-Rodríguez, G., 2001. Classification and Origin of Petroleum in the Mexican Gulf Coast Basin: An Overview. *The Western Gulf of Mexico Basin: Tectonics, Sedimentary Basins, and Petroleum Systems AAPG Memoir* 75,127–142.
- Hanor, J.S., 1994. Physical and chemical controls on the composition of waters in sedimentary basins. *Marine and Petroleum Geology*, 11, 31-45.
- Harris, D.C., 2007. *Análisis Químico Cuantitativo*. Editorial Reverté, 924 pp.
- Heinrich, C.A., Pettke, T., Halter, W., Aigner, M., Audétat, A., Günther, D., Hattendorf, B., Bleiner, D., Guillong, M., Horn, I., 2003. Quantitative multi-element analysis of minerals, fluid and melt inclusions by laser-ablation inductively-coupled-plasma-mass-spectrometry. *Geochimica et Cosmochimica*, 67 (18), 3473-3497.
- Hernández, H. L., González., P.C., 2002. *Introducción al análisis instrumental*. Barcelona, Editorial Ariel, 464 pp.
- Holser, W.T., 1979. Trace elements and isotopes in evaporites in *Marine Minerals*. *Reviews in Mineralogy*, 6, 295-346.
- Hun, J.S., Guillong, M., Aerts M., Zajacz, Z., Heinrich C.A., 2011. Microanalysis of S, Cl, and Br in fluid inclusions by LA–ICP–MS. *Chemical Geology*, 284 (1-2), 35-44.
- International Conference on Harmonisation (ICH), 1996. Q2(R1) Validation of Analytical Procedures: Text and Methodology, 13 pp.
- International Organization for Standardization (ISO), 1994. Quality management and quality assurance: Vocabulary. ISO-8402.

- Kesler, S.E., Martini, A.M., Appold, M.S., Walter, L.M., 1996. Na-Cl-Br systematics of fluid inclusions from Mississippi valley type deposits, Appalachian basin: Constraints on solute origin and migration paths. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 225–233.
- Kirchner, J. G., Miller, J. M., Keller, G. J., 1951. Separation and Identification of Some Terpenes by New Chromatographic Technique. *Analytical Chemistry*, 23 (3), 420–425.
- Lamadrid, H.M., 2009. Petrología y diagénesis de las dolomías con alta porosidad de la sonda de Campeche. Centro de Geociencias, Universidad Nacional Autónoma de México. Tesis de Maestría, 155 pp.
- Levresse, G., Carrillo-Chávez, A., 2010. Procesos diagenéticos en carbonatos de aguas profundas del Golfo de México y su influencia en el Sistema Petrolero. Informe final, convenio REPSOL-UNAM, 684.
- Malfait, B.T., Dinkelman, M.G., 1972. Circum-Caribbean tectonic and igneous activity and the evolution of the Caribbean plate. *Geological Society of America Bulletin*, 83(2), 251-271.
- Marshall, D.J. 1988. Cathodoluminescence of geological materials. Allen Unwin, Boston 1, 146.
- Martin, A.J. and Synge, R.L., 1941. A new form of chromatogram employing two liquid phases. 1. A theory of chromatography. 2. Application to the micro-determination of the higher monoamino-acids in proteins. *Biochemical Journal*, 35, 1538.
- Martín, C.T., 2000. Los filones de cuarzo de la Sierra de Guadarrama: caracterización y origen de los procesos hidrotermales. Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense de Madrid. Tesis de Doctorado, 258 pp.
- Martínez-Ibarra, R., Tritlla, J., Cedillo-Pardo, E., Grajales-Nishimura, J.M., Murillo-Muñetón, G., 2003. Brine and hydrocarbon evolution during the filling of the Cantarell Oil Field (Gulf of Mexico). *Journal of Geochemical Exploration* 78, 399–403.
- Martínez-Ibarra, R., 2009. Dolomitización y generación de porosidad vugular en la brecha K/T del campo Cantarell, Zona Marina-Campeche. Centro de

- Geociencias, Universidad Nacional Autónoma de México. Tesis Doctoral, 237 pp.
- McCaffrey, M.A., Lazar, B., Holland, H.D., 1987. The evaporation path of sea water and coprecipitation of Br<sup>-</sup> and K<sup>+</sup> with halite. *Journal of Sedimentary Petrology*, 57, 928-937.
- McKillup, S., Darby, D.M., 2010. *Geostatistics Explained. An introductory guide for Earth Scientists*. Cambridge University Press.
- Méndez-Ortiz, B., 2007. Geoquímica e isotopía de aguas de formación (salmueras petroleras) de campos mesozoicos de la Cuenca del Sureste de México: implicación en su origen, evolución e interacción agua-roca en yacimientos petroleros. Centro de Geociencias, Universidad Nacional Autónoma de México. Tesis Doctoral, 223 pp.
- Meneses-Rocha, J.J., 2001. Tectonic Evolution of the Ixtapa Graben, an Example of a Strike-slip Basin of Southeastern Mexico: Implications for Regional Petroleum Systems. *Memoirs-AAPG AAPG, Memoir 75*, 183–218.
- Miller, J.C., Miller, J.N., 1993. *Estadística para química analítica*. Editorial Addison Wesley Iberoamericana, Segunda edición.
- Mutchler, S.R., Fedele, L., Bordnar, R.J., 2008. Analysis management system (AMS) for reduction of laser ablation ICP-MS data. *Mineralogical Association of Canada. Short course series, Vol. 40*
- Nelson, D., 2002. Natural variations in the composition of groundwater. *Groundwater Foundation Annual Meeting*.
- Núñez, M.A., 2007. Inclusiones fluidas y metalogenia del depósito epitermal Ag-Au del Distrito de San Martín Mpio. Colón, Qro. Centro de Geociencias, Universidad Nacional Autónoma de México. Tesis de Maestría, 174 pp.
- Padilla-Sánchez, R.J., 2007. Evolución geológica del Sureste Mexicano desde el Mesozoico al Presente en el contexto regional del Golfo de México. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, ISSN 59(1), 19–42.
- Petróleos Mexicanos, PEMEX, 2013. *Anuario Estadístico*.

- Pindell, J.L., Cande, S.C., Pitman, W.C., Rowley, D.B., Dewey, J.F., Labrecque, J., Haxby, W., 1988. A plate kinematic framework for models of Caribbean evolution. *Tectonophysics*, 155, 121–138.
- Pindell, J., Kennan L., Stanek, K.P., Maresch, W.V., Draper, G., 2006. Foundations of Gulf of Mexico and Caribbean evolution: eight controversies resolved: In Iturralde-Vinent, M.A., Lidiak, E.G. (Eds.), *Caribbean Plate Tectonics*, *Geologica Acta* 4(1-2), 303-341.
- Price, N.B., Calvert, S.E., 1977. The contrasting geochemical behaviors of iodine and bromine in recent sediments from the Namibian shelf. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 41, 1769–1775.
- Ratschbacher, L., Riller, U., Meschede, M., Herrmann, U., Frisch, W., 1991. Second look at suspect terranes in southern Mexico. *Geology*, 19, 1233–1236.
- Roedder, E. 1984. Fluid inclusions. *Reviews in Mineralogy*, Mineral Society of America, 12, 644.
- Rosenfeld, J.H., 2003. Economic potential of the Yucatan block of Mexico, Guatemala, and Belize. *American Association of Petroleum Geologists*, *Memoir* 79, 340–348.
- Rouessac F., Rouessac A. 2003. *Análisis Químico: Métodos y técnicas instrumentales modernas*. Editorial Mc Graw Hill, 464 pp.
- Salvador, A., 1991. Origin and development of the Gulf of Mexico Basin, in A. Salvador, ed, *The Gulf of Mexico Basin: Geological Society of America, The Geology of North America*, 389-444.
- Santiago, J., Baro, A., 1992. Mexico's giant fields, 1978–1988 decade. In: Halbouty, M.T. (Ed.), *Giant Oil and Gas Fields of the Decade 1978–1988*, *Memoir* 54. AAPG, Tulsa, 73–99.
- Schaaf, P., Morán–Zenteno, D.J., Hernández–Bernal, M.S., Solís–Pichardo, G., Tolson, G., Köhler, H., 1995, Paleogene continental margin truncation in southwestern Mexico: Geochronological evidence. *Tectonics*, 14(6), 1339–1350.
- Stoessel, R.K., Carpenter, A.B., 1986. Stoichiometric saturation tests of NaCl, Br, KCl. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50, 1465-1474.

- Stueber, A.M., Walter, L.M., 1991. Origin and chemical evolution of formation waters from Silurian- Devonian strat in the Illinois basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 309-325.
- Wadge, G., Burke, K., 1983. Neogene Caribbean plate rotation and associated Central American tectonic evolution. *Tectonics*, 2, 633-643.
- Walker, G., Burley, S., 1991. Luminescence petrography and spectroscopic studies of diagenetic minerals. *Luminescence Microscopy: Quantitative and Qualitative Aspects*. Society of Economic Paleontologist and Mineralogist, Short Course Notes, 11, 83-96.
- Warren, J.K., 2006. *Evaporites: Sediments, Resources and Hydrocarbons*. Springer-Verlag. 1035.
- Worden, R.H., 1996. Control of halogen concentrations in sedimentary formation water. *Mineralogical Magazine*, 60, 259-274.

## **Anexo 1**

Señales ( $\mu\text{S}$ ) de las curvas patrón de los métodos:

1B

2A (AS14+UTAC)

2B (AS14)

Método 1B								
F <sup>-</sup> (Altura, $\mu$ S)								
Estándar	Concentración (mg/l)	Curvas						
		1	2	3	4	5	6	7
STD_1	0.05	0.07	0.06	0.07	0.08	0.07	0.08	0.08
STD_2	0.10	0.17	0.15	0.15	0.18	0.16	0.17	0.17
STD_3	0.20	0.35	0.35	0.35	0.38	0.36	0.37	0.38
STD_4	0.50	0.87	0.88	0.85	0.94	0.89	0.91	0.94
STD_5	1.00	1.88	1.84	1.81	1.95	1.86	1.88	1.94
STD_6	2.00	3.98	3.89	3.82	4.15	4.03	3.99	4.12
STD_7	4.00	8.63	8.42	8.31	8.97	8.81	8.68	9.00
Cl <sup>-</sup> (Área, $\mu$ S)								
Estándar	Concentración (mg/l)	Curvas						
		1	2	3	4	5	6	7
STD_1	0.25	0.08	0.06	0.08	0.09	0.08	0.09	0.10
STD_2	0.50	0.16	0.16	0.16	0.17	0.20	0.18	0.21
STD_3	1.00	0.43	0.39	0.39	0.40	0.39	0.42	0.44
STD_4	2.49	1.08	1.10	1.10	1.09	1.23	1.13	1.17
STD_5	5.00	2.40	2.45	2.45	2.47	2.50	2.58	2.37
STD_6	10.00	5.54	5.54	5.57	6.10	5.88	5.82	6.06
STD_7	20.01	12.68	12.68	12.74	13.86	13.51	13.36	13.92
Br <sup>-</sup> (Área, $\mu$ S)								
Estándar	Concentración (mg/l)	Curvas						
		1	2	3	4	5	6	7
STD_1	0.25	0.04	0.04	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
STD_2	0.50	0.07	0.07	0.07	0.08	0.08	0.08	0.08
STD_3	1.00	0.14	0.14	0.14	0.16	0.15	0.15	0.15
STD_4	2.49	0.36	0.36	0.37	0.40	0.38	0.38	0.40
STD_5	5.00	0.78	0.77	0.79	0.85	0.80	0.81	0.84
STD_6	10.00	1.67	1.64	1.70	1.83	1.79	1.73	1.81
STD_7	20.01	3.73	3.65	3.77	4.06	4.00	3.88	4.05

Método 1B								
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (Área, µS)								
Estándar	Concentración (mg/l)	Curvas						
		1	2	3	4	5	6	7
STD_2	0.50	0.06	0.08	0.09	0.07	0.09	0.09	0.10
STD_3	1.00	0.17	0.19	0.19	0.19	0.21	0.18	0.20
STD_4	2.49	0.48	0.48	0.49	0.48	0.47	0.49	0.50
STD_5	5.00	0.97	1.05	1.03	1.04	1.13	1.06	1.08
STD_6	10.00	2.09	2.24	2.21	2.24	2.44	2.37	2.31
STD_7	20.01	4.64	5.03	4.92	5.01	5.41	5.35	5.18
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (Área, µS)								
Estándar	Concentración (mg/l)	Curvas						
		1	2	3	4	5	6	7
STD_1	0.50	0.04	0.06	0.04	0.05	0.04	0.05	0.05
STD_2	1.01	0.12	0.11	0.10	0.12	0.11	0.11	0.11
STD_3	2.00	0.23	0.24	0.22	0.25	0.24	0.23	0.24
STD_4	4.99	0.63	0.64	0.58	0.66	0.62	0.63	0.66
STD_5	10.00	1.39	1.35	1.29	1.42	1.35	1.36	1.41
STD_6	20.01	2.99	2.94	2.81	3.11	3.03	2.97	3.08
STD_7	40.02	6.73	6.57	6.35	6.99	6.89	6.74	7.05
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (Área, µS)								
Estándar	Concentración (mg/l)	Curvas						
		1	2	3	4	5	6	7
STD_1	0.25	0.07	0.06	0.07	0.08	0.07	0.08	0.08
STD_2	0.50	0.17	0.15	0.15	0.18	0.16	0.17	0.17
STD_3	1.00	0.35	0.35	0.35	0.38	0.36	0.37	0.38
STD_4	2.49	0.87	0.88	0.85	0.94	0.89	0.91	0.94
STD_5	5.00	1.88	1.84	1.81	1.95	1.86	1.88	1.94
STD_6	10.00	3.98	3.89	3.82	4.15	4.03	3.99	4.12
STD_7	20.01	8.63	8.42	8.31	8.97	8.81	8.68	9.00

Método 2A								
F <sup>-</sup> (Altura, $\mu$ S)								
Estándar	Concentración (mg/l)	Curvas						
		1	2	3	4	5	6	7
STD_2	0.034	0.470	0.471	0.474	0.482	0.439	0.456	0.437
STD_3	0.07	0.82	0.87	0.96	0.94	0.86	0.85	0.89
STD_4	0.33	5.49	5.52	5.67	5.63	5.57	5.41	5.19
STD_5	0.67	11.89	12.05	12.18	12.28	12.24	11.66	11.88
STD_6	1.00	18.51	19.53	18.76	19.00	19.72	18.54	18.79
STD_7	1.33	25.97	26.11	26.45	26.51	25.41	24.76	25.43
Br <sup>-</sup> (Área, $\mu$ S)								
Estándar	Concentración (mg/l)	Curvas						
		1	2	3	4	5	6	7
STD_0	0.005	0.005	0.005	0.004	0.004	0.004	0.005	0.005
STD_1	0.017	0.017	0.016	0.014	0.017	0.012	0.015	0.016
STD_2	0.17	0.18	0.17	0.19	0.19	0.19	0.18	0.19
STD_3	0.33	0.34	0.36	0.37	0.36	0.37	0.38	0.38
STD_4	1.67	1.91	1.88	2.06	1.98	2.12	2.15	1.98
STD_5	3.34	4.47	4.41	4.41	4.43	4.41	4.42	4.44
STD_6	4.99	6.93	6.17	7.54	7.38	6.69	6.94	7.21
STD_7	6.67	9.32	10.06	10.14	10.09	10.15	9.29	9.70
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (Área, $\mu$ S)								
Estándar	Concentración (mg/l)	Curvas						
		1	2	3	4	5	6	7
STD_0	0.005	0.016	0.017	0.017	0.011	0.013	0.011	0.016
STD_1	0.017	0.027	0.018	0.023	0.026	0.028	0.024	0.020
STD_2	0.17	0.22	0.22	0.23	0.23	0.24	0.19	0.20
STD_3	0.33	0.40	0.42	0.45	0.36	0.45	0.40	0.41
STD_4	1.67	2.41	2.41	2.65	2.51	2.72	2.55	2.36
STD_5	3.34	5.76	5.25	5.68	5.50	5.62	5.72	5.81
STD_6	4.99	7.09	7.94	6.93	8.43	7.85	7.41	7.32
STD_7	6.67	11.34	12.02	11.23	10.30	12.02	11.60	10.53
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (Área, $\mu$ S)								
Estándar	Concentración (mg/l)	Curvas						
		1	2	3	4	5	6	7
STD_1	0.025	0.008	0.011	0.007	0.009	0.012	0.007	0.007
STD_2	0.25	0.13	0.14	0.14	0.13	0.12	0.12	0.15
STD_3	0.50	0.30	0.30	0.30	0.32	0.28	0.29	0.31
STD_4	2.50	1.58	1.81	1.72	1.87	1.87	1.83	1.65
STD_5	5.01	4.10	4.22	4.14	4.37	4.29	4.31	4.49
STD_6	7.48	5.62	6.18	6.36	6.55	5.94	5.72	5.85
STD_7	10.00	8.41	8.33	8.31	8.61	8.09	8.35	8.19

Método 2B								
Cl <sup>-</sup> (Área, $\mu$ S)								
Estándar	Concentración (mg/l)	Curvas						
		1	2	3	4	5	6	7
STD_2	0.05	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
STD_3	0.10	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
STD_4	0.50	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12
STD_5	1.00	0.25	0.24	0.25	0.24	0.25	0.25	0.24
STD_6	1.50	0.37	0.38	0.37	0.38	0.38	0.38	0.37
STD_8	3.00	0.82	0.78	0.81	0.79	0.79	0.80	0.81
STD_9	6.00	1.66	1.72	1.64	1.67	1.64	1.68	1.71
STD_10	8.00	2.29	2.25	2.3	2.25	2.3	2.35	2.19
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (Área, $\mu$ S)								
Estándar	Concentración (mg/l)	Curvas						
		1	2	3	4	5	6	7
STD_2	0.25	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
STD_3	0.50	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
STD_4	2.50	0.45	0.47	0.45	0.47	0.45	0.46	0.45
STD_5	5.01	0.96	0.95	0.96	0.96	0.95	0.94	0.96
STD_6	7.48	1.47	1.45	1.48	1.46	1.45	1.46	1.46
STD_8	15.01	6.59	6.56	6.67	6.54	6.64	6.46	6.61
STD_9	40.01	9.18	9.00	9.16	9.01	9.07	9.09	9.15

## **Anexo 2**

Concentraciones obtenidas de  $F^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $Cl^-$  y  $SO_4^{2-}$   
en cuatro días para las muestras HM y PH (mg/l) de  
los métodos:

2A (AS14+UTAC)

2B (AS14)

Método 2A							
Muestra HM				Muestra PH			
F				F			
Día_1	Día_2	Día_3	Día_4	Día_1	Día_2	Día_3	Día_4
0.122	0.135	0.120	0.126	0.095	0.103	0.071	0.083
0.120	0.132	0.117	0.138	0.085	0.082	0.067	0.102
0.129	0.140	0.120	0.129	0.078	0.087	0.096	0.096
0.123	0.131	0.120	0.134	0.087	0.091	0.088	0.083
0.123	0.121	0.139	0.129	0.078	0.100	0.085	0.084
0.121	0.129	0.128	0.131	0.079	0.088	0.081	0.073
0.127	0.125	0.135	0.118	0.097	0.096	0.096	0.102
0.116	0.139	0.136	0.135	0.082	0.079	0.074	0.072
Br				Br			
Día_1	Día_2	Día_3	Día_4	Día_1	Día_2	Día_3	Día_4
0.115	0.118	0.117	0.111	0.577	0.652	0.586	0.602
0.118	0.101	0.122	0.101	0.596	0.648	0.611	0.645
0.124	0.106	0.109	0.102	0.598	0.655	0.560	0.647
0.125	0.099	0.120	0.109	0.555	0.619	0.598	0.538
0.112	0.099	0.122	0.117	0.574	0.672	0.578	0.538
0.118	0.094	0.111	0.122	0.579	0.617	0.554	0.548
0.118	0.113	0.104	0.117	0.594	0.645	0.584	0.584
0.118	0.103	0.100	0.101	0.599	0.630	0.567	0.528
NO3				NO3			
Día_1	Día_2	Día_3	Día_4	Día_1	Día_2	Día_3	Día_4
0.058	0.093	0.082	0.314	0.083	0.066	0.066	0.066
0.046	0.073	0.088	0.338	0.088	0.071	0.083	0.060
0.046	0.090	0.047	0.224	0.075	0.104	0.078	0.042
0.058	0.078	0.046	0.240	0.099	0.089	0.059	0.042
0.054	0.071	0.045	0.296	0.078	0.085	0.072	0.041
0.045	0.076	0.045	0.307	0.098	0.100	0.043	0.040
0.055	0.064	0.043	0.150	0.092	0.080	0.072	0.077
0.049	0.059	0.059	0.128	0.088	0.099	0.065	0.041

Método 2B (AS14)							
Muestra HM				Muestra PH			
Cl <sup>-</sup>				Cl <sup>-</sup>			
Día_1	Día_2	Día_3	Día_4	Día_1	Día_2	Día_3	Día_4
1.457	1.499	1.785	1.451	1.157	1.384	1.264	1.312
1.540	1.668	1.777	1.649	1.139	1.230	1.361	1.266
1.617	1.510	1.510	1.772	1.106	1.239	1.279	1.260
1.467	1.636	1.882	1.663	1.137	1.295	1.360	1.220
1.558	1.461	1.745	1.437	1.156	1.248	1.356	1.205
1.539	1.588	1.847	1.672	1.103	1.161	1.248	1.226
1.630	1.525	1.564	1.341	1.072	1.148	1.283	1.346
1.563	1.668	1.726	1.422	1.129	1.258	1.278	1.276
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>				SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>			
Día_1	Día_2	Día_3	Día_4	Día_1	Día_2	Día_3	Día_4
1.894	2.048	2.240	2.172	1.014	1.001	1.261	1.099
1.969	1.905	1.703	2.155	1.111	1.056	1.345	1.210
1.939	1.844	2.047	1.995	0.959	0.941	1.383	0.955
1.936	2.188	2.172	2.188	1.097	0.961	1.714	1.047
2.000	2.172	1.919	2.184	0.977	0.963	1.444	1.045
1.881	2.140	2.393	2.002	1.110	0.972	1.701	1.122
2.005	2.009	1.979	2.169	1.024	1.161	1.297	1.095
1.750	1.936	2.321	2.136	1.099	1.139	1.445	1.024