

**Optimización, calibración y validación por  
intercomparación de mediciones de un analizador  
láser de isótopos estables de Hidrógeno y Oxígeno  
en muestras de agua natural. Su empleo en el  
acuífero profundo del Valle de México**

**Proyecto TH-1404.1**

**Informe Final**

COORDINACIÓN DE HIDROLOGÍA  
SUBCOORDINACIÓN DE HIDROLOGÍA SUBTERRÁNEA

PARTICIPANTES

Fis. Luis González Hita  
Dr. Miguel Ángel Mejía González

## CONTENIDO

<b><i>I. ANALIZADOR LÁSER DE ISÓTOPOS ESTABLES DE HIDRÓGENO Y OXÍGENO DE MUESTRAS DE AGUA NATURAL</i></b> .....	<b>1</b>
I.1 Introducción .....	1
I.2 Cavity Ring-Down Spectroscopy (CRDS) .....	8
I.3 Estándares de análisis en laboratorio .....	11
I.4 LIMS para Láser .....	12
<b><i>II. ACUÍFERO PROFUNDO DEL VALLE DE MÉXICO</i></b> .....	<b>14</b>
II.1 Antecedentes .....	14
II.2 Localización .....	15
II.3 Toma de muestras .....	17
II.4 Resultados .....	24
<b><i>III. CONCLUSIONES</i></b> .....	<b>86</b>
<b><i>IV. BIBLIOGRAFÍA</i></b> .....	<b>88</b>

## I. ANALIZADOR LÁSER DE ISÓTOPOS ESTABLES DE HIDRÓGENO Y OXÍGENO DE MUESTRAS DE AGUA NATURAL

### I.1 Introducción

Aunque la *Espectrometría de Masas de Isótopos Estables* (IRMS) es una forma tradicional de llevar a cabo el análisis de isótopos estables de  $\delta^2\text{H}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  del agua, desde 2007 su medición para los estudios hidrológicos se lleva a cabo cada vez más por el diodo infrarrojo de la *Espectroscopía de Absorción Láser* (LAS), reemplazando rápidamente en muchas áreas a IRMS.

La tecnología LAS mide ópticamente la concentración de isótopos estables de agua líquida desde nanolitros de inyecciones (moléculas vaporizadas de  $\text{H}_2\text{O}$ ) mediante las técnicas de los proveedores LAS, Picarro Inc., *Cavity ring-down spectroscopy* (CRDS) y Los Gatos Research Inc., *Off-Axis Integrated Cavity Output Laser Spectroscopy* (OA-ICOS). Algunos estudios comparan el rendimiento de la tecnología LAS con IRMS, y debido a que el rendimiento LAS es igual o superior a IRMS en la mayoría de las mediciones de  $\delta^2\text{H}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  en muestras de agua del medio ambiente y a un menor costo, esta tecnología se está expandiendo rápidamente en los laboratorios que no tienen experiencia en el análisis isotópico.

Las ventajas sobre IRMS incluyen: tamaño pequeño, portátil y mínimas necesidades de infraestructura en el laboratorio. La tecnología LAS puede no ser adecuada para muestras de agua con alta salinidad o con interferencia de compuestos orgánicos, por lo que no puede ser corregida la intensidad de absorción infrarroja de los isótopos.

Sin embargo, aunque los equipos LAS son fáciles de operar, no es sencillo obtener resultados precisos de  $\delta^2\text{H}$  y  $\delta^{18}\text{O}$ .

Actualmente, en LAS existen varios desafíos en la obtención de resultados de alta calidad de  $\delta^2\text{H}$  y  $\delta^{18}\text{O}$ , que difieren notablemente con IRMS (fuerte memoria entre muestras, interferencias ópticas moleculares) y que son especialmente difíciles para los usuarios con poca experiencia en las mediciones. Los instrumentos LAS producen archivos \*.cvs (archivos separados por comas) de valores con formato que requieren de un procesamiento fuera de línea.

Este procesamiento incluye:

- Evaluación de las muestras con interferencias espectrales infrarrojas.
- Detección de inyecciones pobres de muestras con alta varianza isotópica.
- Derivación de algoritmos para corregir la transferencia entre muestras.
- Corrección de la desviación isotópica instrumental.
- Normalización de los datos de  $\delta^2\text{H}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  en las escalas con el uso de los estándares de medición de laboratorio VSMOW-SLAP.
- Seguimiento del control de calidad QA/QC del instrumento sobre una base diaria y por largo tiempo.

Desafortunadamente, el software que actualmente suministran los fabricantes LAS es incapaz de cumplir a largo plazo con estas necesidades de corrección y administración de datos, incluso algunos usuarios han desarrollado plantillas en hojas de cálculo de Excel para el procesamiento de los datos, sin embargo, las complejas hojas de cálculo están mal adaptadas para modificarse rápidamente por usuarios inexpertos, y los datos almacenados son difíciles de manejar a largo plazo para fines de control de calidad QA/QC y auditoría en el laboratorio.

En este caso, es recomendable *LIMS para Láser*; que es una aplicación de base de datos relacional de *Microsoft Access* desarrollada específicamente para los usuarios de LAS como un esfuerzo conjunto entre el Servicio Geológico de E.U. (USGS) y la Agencia Internacional de Energía Atómica (OIEA). Este software automatiza todas las correcciones de datos de

LAS, y proporciona un *Sistema de Manejo de la Información del Laboratorio (LIMS)* para los usuarios LAS, en la gestión de clientes, proyectos, muestras y datos del instrumento; además, es gratuito:

- USGS (<http://isotopes.usgs.gov/investigación/temas/lims.html>)
- OIEA ([http://www-naweb.iaea.org/naweb/ih/IHS\\_resources\\_sampling.html#LIMS](http://www-naweb.iaea.org/naweb/ih/IHS_resources_sampling.html#LIMS))

La experiencia nos ha demostrado que en los países en desarrollo son cada vez más los usuarios de LAS con intereses en mediciones de isótopos de agua, o en instalaciones de investigación tradicional, que incluyen autoridades en la gestión del agua y a las empresas privadas, a menudo con limitada experiencia en la medición isotópica. Por consiguiente, es muy importante que los usuarios LAS estén familiarizados en:

- Revisión de los aspectos fundamentales de la instrumentación LAS, manejo de muestras y prácticas de calibración de datos.
- Propuestas de plantillas estandarizadas de evaluación del desempeño LAS que permitan evaluar el equipo con exactitud y precisión.
- Proporcionar plantillas estandarizadas de uso diario para automatizar muchas de las correcciones LAS de los datos requeridos (memoria y desviación) mediante el uso del software LIMS para láser.

De la Figura 1 a la Figura 4 se muestra el Analizador Láser, una platilla de análisis para 20 muestras de agua natural, la ejecución del equipo y la gráfica con los resultados obtenidos.

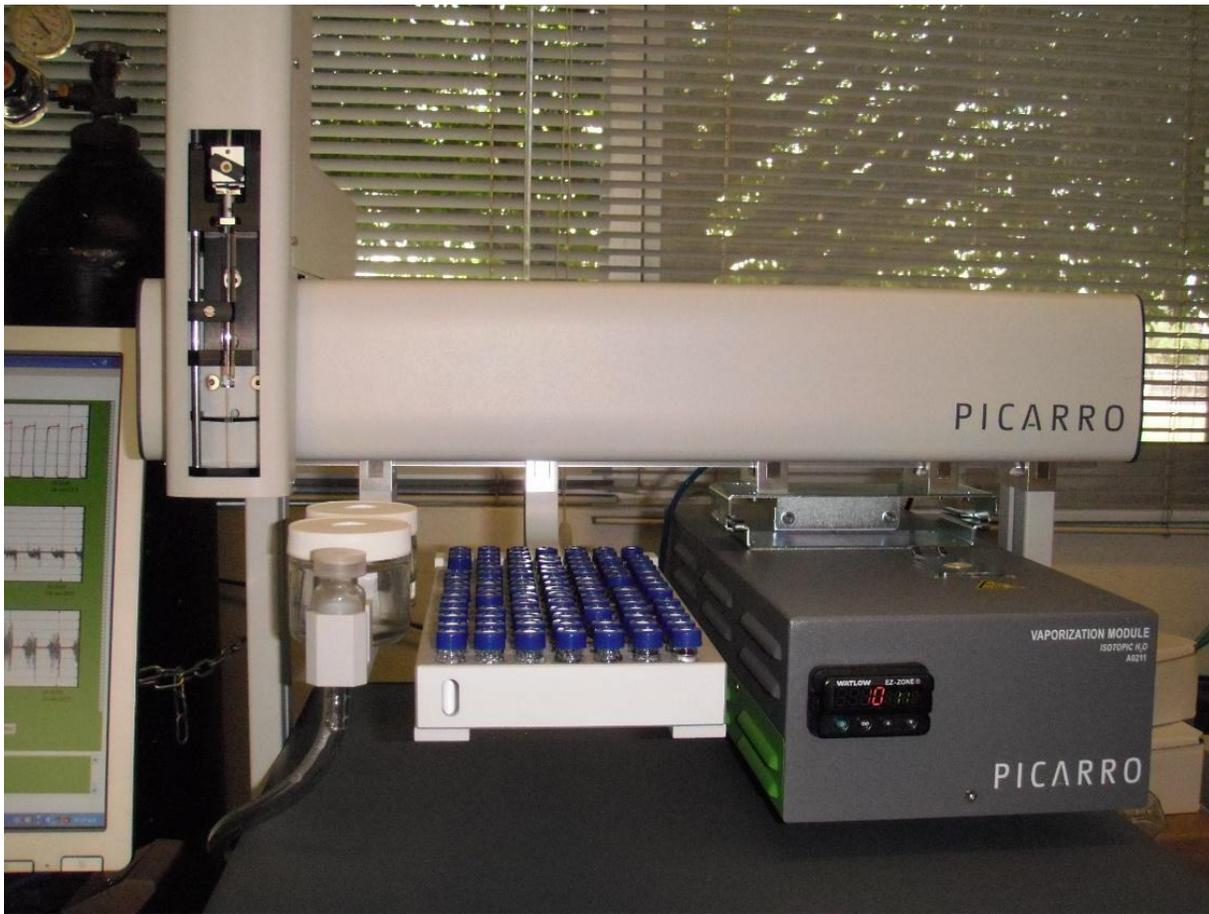
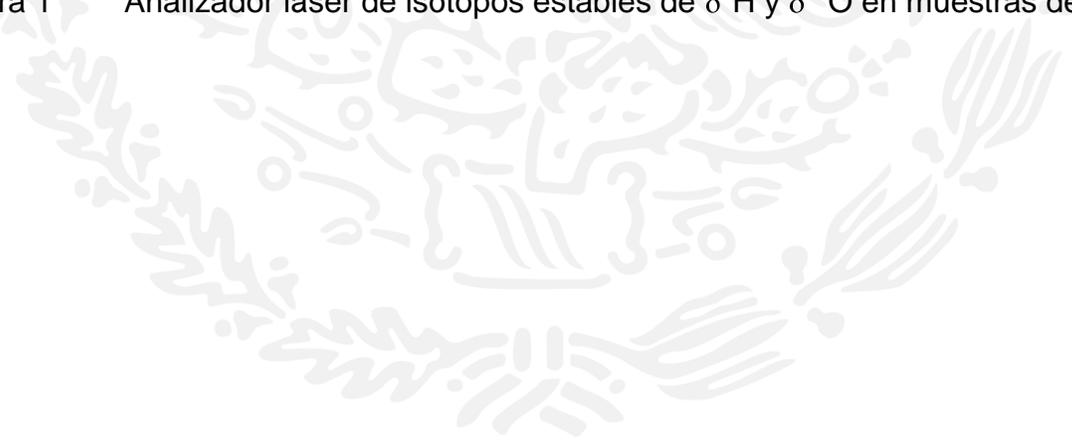


Figura 1 Analizador láser de isótopos estables de  $\delta^2\text{H}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  en muestras de agua.



The screenshot shows the Autosampler UI 1.0024 interface. On the left, a text editor displays a list of 33 samples from a CSV file. On the right, the 'Job Queue' tab is active, showing a table of sample assignments with columns for 'Tray', 'Start', 'End', and '#Inj'. The status bar at the bottom indicates 'ASReadInit successful'.

Sample ID	Tray	Start	End	#Inj
1,22,W-5,VSMOW IAEA High Std	1	22	24	9
1,23,W-7,SLAP IAEA Low Std	1	1	10	9
1,24,W-7,SLAP IAEA Low Std	1	30	30	9
1,1,W-1044,M1 SLT 11-01-2013/17:30 water sample	1	23	25	9
1,2,W-1063,M10 SLT 16-01-2013/08:30 water sample	1	11	20	9
1,3,W-1021,M11 Casso water sample	1	30	30	9
1,4,W-1064,M12 Olivar de los Padres water sample	1	22	24	9
1,5,W-1022,M13 Peñón de los Baños water sample	1	1	1	1
1,6,W-1065,M14 Panamericana water sample	1	1	1	1
1,7,W-1023,M15 La Pastora water sample	1	1	1	1
1,8,W-1030,M16 Tecomitl No.2 water sample				
1,9,W-1066,M17 Agricola Oriental No.5 water sample				
1,10,W-1024,M18 Santa Catarina No.2 water sample				
1,30,W-35,GISP Control Std				
1,23,W-7,SLAP IAEA Low Std				
1,24,W-7,SLAP IAEA Low Std				
1,25,W-5,VSMOW IAEA High Std				
1,11,W-1067,M19 Panteón Civil No.2 water sample				
1,12,W-1068,M20 Loma Estrella No.2 water sample				
1,13,W-1069,M21 Limantitla water sample				
1,14,W-1031,M22 Manantial Peña Pobre water sample				
1,15,W-1057,DF1 Manantial Cacahuamilpa water sample				
1,16,W-1058,DF2 Manantial Palo Bolero water sample				
1,17,W-1059,DF3 San Gabriel Las Palmas water sample				
1,18,W-1060,DF4 San Lorenzo Tezonco water sample				
1,19,W-1061,DF5 Peñón de los Baños water sample				
1,20,W-1062,DF6 Manantial las Estacas water sample				
1,30,W-35,GISP Control Std				
1,22,W-5,VSMOW IAEA High Std				
1,23,W-7,SLAP IAEA Low Std				
1,24,W-7,SLAP IAEA Low Std				

Figura 2 Plantilla de análisis de 20 muestras de agua.

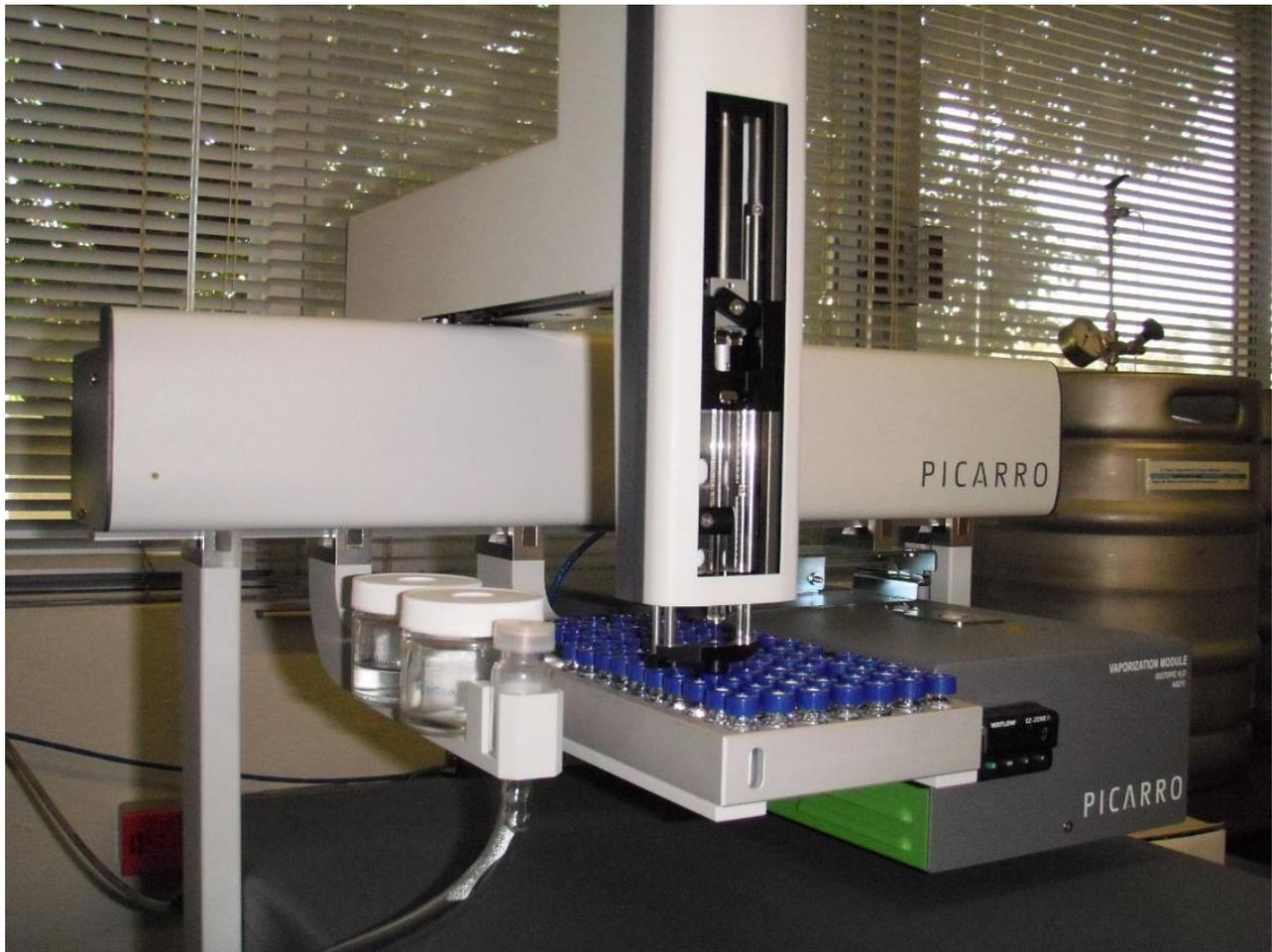
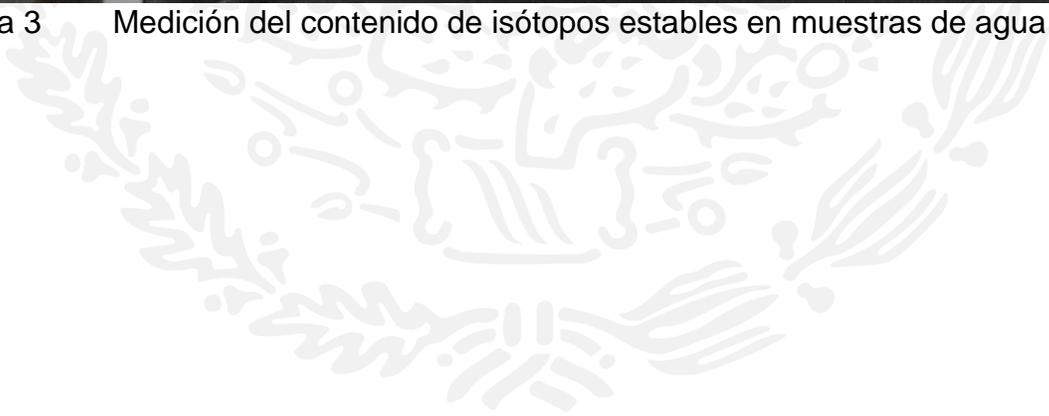


Figura 3 Medición del contenido de isótopos estables en muestras de agua natural.



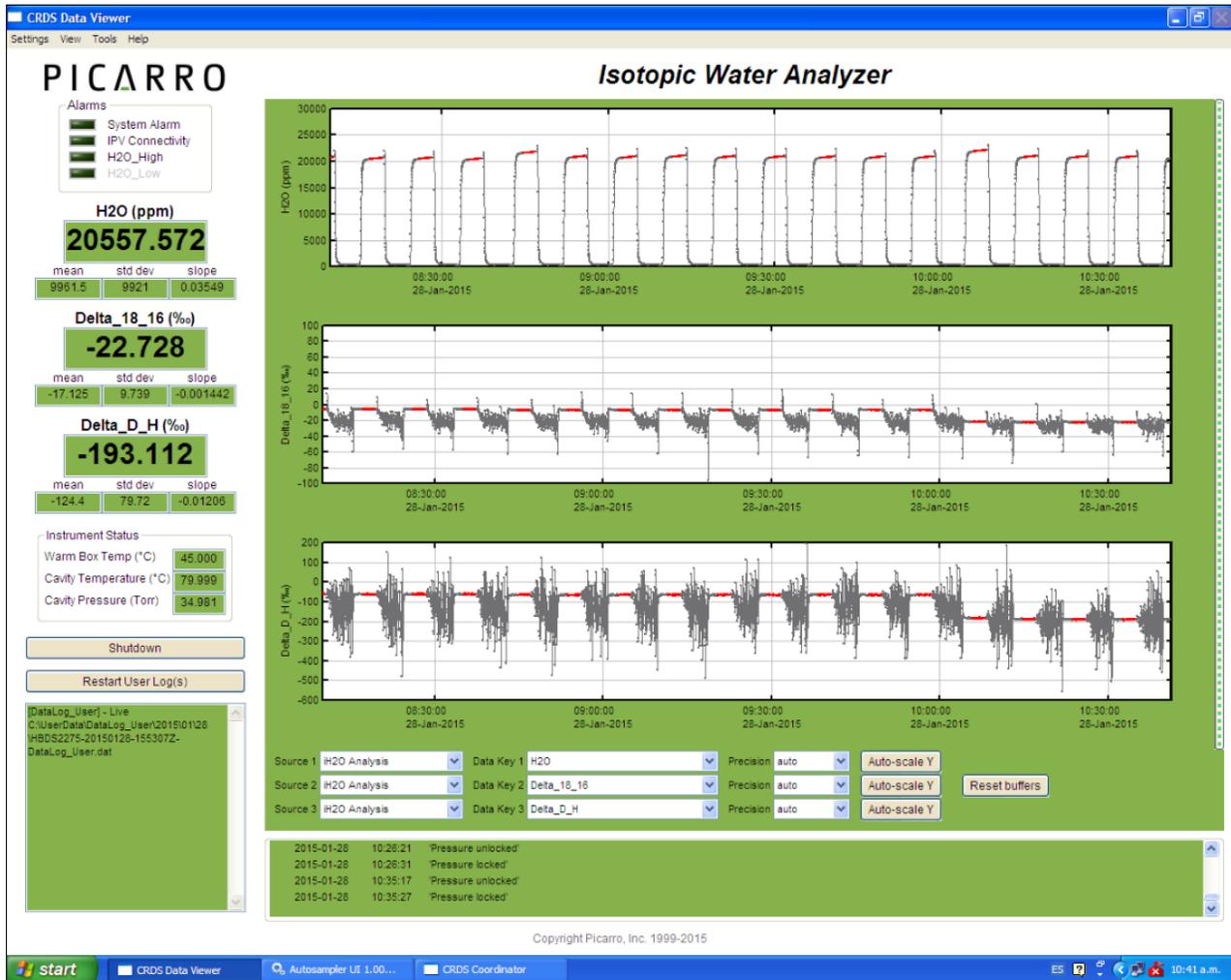


Figura 4 Resultados de laboratorio de las muestras de agua analizadas.

## I.2 Cavity Ring-Down Spectroscopy (CRDS)

Casi todas las moléculas en fase gaseosa pequeña ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ) tienen un espectro de absorción cercano único en el infrarrojo. A la presión sub-atmosférica, este consiste en una serie de estrechas, bien resueltas, líneas agudas, cada una a una longitud de onda característica. Debido a que estas líneas están bien espaciadas y su longitud de onda es bien conocida, la concentración de cualquier especie se puede determinar mediante la medición de la fuerza de esta absorción, es decir, la altura de un pico de absorción específica. Pero, en los espectrómetros convencionales de infrarrojos, los gases traza proporcionan muy poca absorción para su medición, típicamente, en el mejor de los casos limitan la sensibilidad a partes por millón. El CRDS (*Cavity Ring-Down Spectroscopy*) evita esta limitación a la sensibilidad mediante el uso de una longitud de trayecto efectiva de muchos kilómetros. Permite a los gases ser monitoreados en segundos o menos, a un nivel de partes por billón, y en algunos gases en partes por trillón.

En el CRDS, el haz de luz de un diodo láser de una sola frecuencia entra en una cavidad definida por dos o más espejos de alta reflectividad.

El CRDS utiliza una cavidad de tres espejos, Figura 1, para apoyar una onda de luz continua. Esto proporciona una señal superior al ruido en comparación con una cavidad de dos espejos que soporta una onda estacionaria. Cuando el láser está activado, la cavidad se llena rápidamente con la circulación de luz láser. Rápidamente un fotodetector detecta la pequeña cantidad de luz que escapa a través de uno de los espejos para producir una señal que es directamente proporcional a la intensidad en la cavidad.

La Figura 5 muestra cómo se lleva a cabo la medición del decaimiento (*ring-down*).

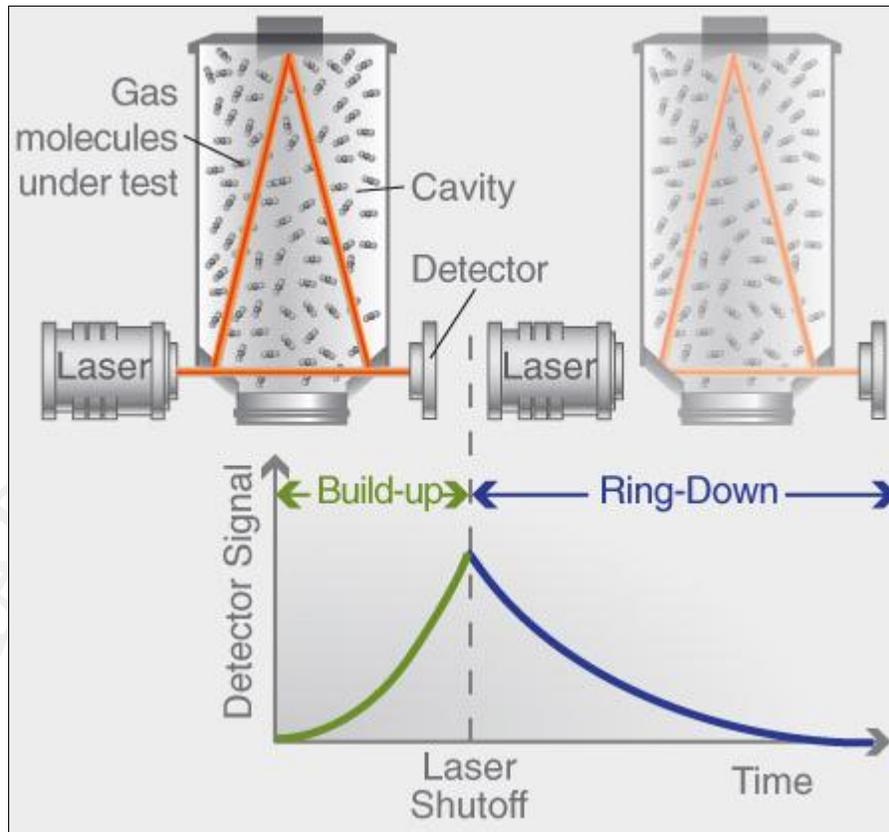


Figura 5 Esquema del analizador CRDS.

Cuando la señal del fotodetector alcanza un nivel de umbral (en unas pocas decenas de microsegundos), la onda continua (CW) láser se apaga bruscamente. La luz dentro de la cavidad continúa rebotando entre los espejos (alrededor de 100,000 veces), pero debido a que los espejos tienen poco menos del 100 % de reflectividad (99.99 %), la intensidad de la luz en el interior de la cavidad de manera constante se filtra y decae a cero en forma exponencial. Este decaimiento o "ring-down", se mide en tiempo real por el fotodetector, y la cantidad de tiempo que toma para que el decaimiento suceda está determinado únicamente por la reflectividad de los espejos (para una cavidad vacía). Se debe tomar en cuenta que para una cavidad de sólo 25 cm de longitud, la longitud de trayectoria eficaz dentro de la cavidad puede ser de más de 20 kilómetros.

Ahora, si una especie de gas que absorbe la luz del láser se introduce en la cavidad, un segundo mecanismo de pérdida (absorción) se introduce dentro de la misma. Esto acelera el decaimiento en comparación con una cavidad sin ninguna absorción adicional debido a una especie de gas dirigido. Los instrumentos Picarro de forma automática y continua calculan y comparan el decaimiento de inactividad de la cavidad con y sin absorción debido a la especie de gas objetivo. Esto produce mediciones cuantitativas precisas que cuentan para cualquier pérdida intra-cavidad que pueden estar cambiando con el tiempo, y que permiten la discriminación de la pérdida, debido a la absorción de los espejos de la cavidad. Por otra parte, los datos de la concentración final son particularmente robustos, ya que se derivan de la diferencia entre los tiempos de decaimiento, por lo tanto, son independientes de las fluctuaciones de la intensidad del láser o fuentes de láser absoluta.

Este esquema de comparar el tiempo de decaimiento de la cavidad sin que absorba gas, con el tiempo de decaimiento cuando un gas patrón está absorbiendo la luz no se lleva a cabo mediante la eliminación del gas de la cavidad, sino más bien mediante el uso de un láser cuya longitud de onda se puede ajustar. Al sintonizar el láser a diferentes longitudes de onda donde el gas absorbe la luz, y luego a longitudes de onda donde el gas no absorbe la luz, el tiempo de decaimiento "solo de la cavidad" puede ser comparado con el tiempo de decaimiento cuando un gas patrón está contribuyendo a la pérdida óptica dentro de la cavidad. De hecho, el láser se sintoniza en varias ubicaciones a través de la línea de absorción espectral del gas patrón (las mediciones de decaimiento se llevan a cabo en todos estos puntos) y un ajuste matemático a la forma de esa línea de absorción es lo que realmente se usa para calcular la concentración de gas.

### I.3 Estándares de análisis en laboratorio

Actualmente, VSMOW (*Vienna Standard Mean Ocean Water*), VSMOW2 y SLAP (*Standard Light Antarctic Precipitation*), SLAP2 son los isótopos primarios disponibles de las aguas de referencia para mediciones de  $\delta^2\text{H}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  ( $\delta^{17}\text{O}$ ). Se encuentran disponibles en el OIEA ([www.iaea.org](http://www.iaea.org)), el NIST (Instituto Nacional de Normas y Tecnología) ([www.nist.gov/srm/](http://www.nist.gov/srm/)), o el USGS (<http://isotopes.usgs.gov/>), en cantidades limitadas para cada 3 años, están destinados para la calibración de estándares de uso diario en el laboratorio. Los estándares de agua de uso diario y el estándar de control se pueden obtener a nivel local o de fuentes comerciales (agua local embotellada o importados), preferentemente en grandes cantidades (20 L), estimando de la gama de isótopos  $\delta$  el rango completo de las muestras a medir. Se deben buscar al menos tres estándares  $\delta^2\text{H}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  de uso diario: un valor  $\delta$  extremo Alto ( $\delta$  positivo) y un valor  $\delta$  extremo Bajo ( $\delta$  negativo) que se utilizarán para la normalización de datos y un estándar de medición intermedio como control a largo plazo. Los laboratorios deben calibrar cuidadosamente sus estándares de uso diario utilizando los estándares primarios VSMOW/SLAP o VSMOW2/SLAP2.

Es de crucial consideración la manipulación y el almacenamiento por largo tiempo de las aguas de referencia y calibración.

## I.4 LIMS para Láser

LIMS (Sistema de Manejo de Información de Laboratorio) para láser es un software para todos los espectrómetros de absorción láser (LAS) fuera de eje (OA ICOS) y de decaimiento en la cavidad (CRDS) utilizados para los análisis de  $\delta^2\text{H}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  de muestras de agua líquida en estudios hidrológicos y ambientales. LIMS para Láser ofrece un ambiente cómodo en Windows para el manejo de clientes, proyectos, muestras y datos instrumentales.

### ***Características principales***

- Sistema de información y manejo total de clientes, proyectos y muestras.
- Análisis de muestras LAS y plantillas de calibración estándar de laboratorio.
- Correcciones automatizadas de la memoria entre muestras.
- Corrección automatizada de la desviación del instrumento e identificación de valores atípicos.
- Normalización automática de datos en las escalas VSMOW-SLAP.
- Seguimiento del control de calidad QA / QC para el instrumento y para la evaluación del laboratorio.
- Presentación al cliente de plantillas de muestras en Excel.

### ***Beneficios para el usuario***

- Aumento de la productividad del laboratorio mediante la eliminación de las complejas hojas de cálculo.
- Mejora del rendimiento a largo plazo a través de enfoques estandarizados.
- Reducción de errores de laboratorio con el cliente y de manejo de datos.
- Totalmente compatible con *LIMS for Light Isotopes v.9x*.

LIMS para láseres se construye sobre el código de MS Access *LIMS for Light Stable Isotopes*, y se pueden utilizar simultáneamente en una base de datos existente v.9. *LIMS for Light Stable Isotopes* es una aplicación desarrollada y mantenida por TB Coplen en el *US Geological Survey (USGS)* en Reston, Virginia, EE.UU.

Este software es el resultado de un esfuerzo de colaboración entre el Laboratorio de Hidrología Isotópica (IHL) del OIEA y el Servicio Geológico de Estados Unidos (USGS). LIMS para láser se proporciona gratuitamente a los usuarios.

## II. ACUÍFERO PROFUNDO DEL VALLE DE MÉXICO

### II.1 Antecedentes

Durante el año 2012, el Sistema de Aguas de la Ciudad de México (SACMEX) llevó a cabo la perforación exploratoria profunda denominada Pozo San Lorenzo Tezonco a poco más de 2,000 m de profundidad, con el fin de investigar la posible existencia y aprovechamiento de recursos hídricos subterráneos alojados en los acuíferos profundos de la Cuenca del Valle de México.

A pesar de que la perforación exploratoria no alcanzó las rocas calizas encontradas en el pozo Mixhuca No.1, perforado por PEMEX en los años 80's, el aforo del pozo San Lorenzo Tezonco dio como resultado un caudal de 50 lps aproximadamente, mientras que los análisis de calidad del agua mostraron la presencia de concentraciones de fierro fuera de la norma NOM 127; lo cual indica, que estas captaciones son susceptibles de ser potabilizadas para su aprovechamiento.

Ante la posibilidad de obtener recursos de agua subterránea adicionales a los existentes en el acuífero superior en explotación, las autoridades encargadas de la administración y manejo de los recursos hidráulicos, a nivel local como federal, decidieron continuar con el programa de perforaciones exploratorias profundas, para evaluar la potencialidad de los acuíferos profundos y caracterizar sus propiedades hidrogeológicas y geoquímicas.

En el marco de este programa de estudio, el IMTA presentó a la CONAGUA una propuesta de servicios, con el fin de realizar un análisis hidrogeológico regional, así como caracterizar geoquímica e isotópicamente los flujos de agua subterránea profundos existentes en el subsuelo, identificar el origen de la recarga de los mismos, establecer los tiempos de residencia del agua subterránea y definir los procesos hidrogeoquímicos de la interacción agua-roca. Los resultados coadyuvarán a confirmar la posible existencia de recursos de aguas subterráneas adicionales a los ya considerados en el balance del acuífero de la Zona Metropolitana del Valle de México y susceptibles de ser aprovechados para abastecimiento público.

## II.2 Localización

La Cuenca de México, Figura 6, es una cuenca endorreica de carácter lacustre, donde la corteza ha sufrido grandes esfuerzos, produciéndose un intenso fracturamiento. Está circundada por montañas y cubierta en diferentes puntos por áreas lacustres producto de lagos que existieron al final de la época glacial. Al cerrarse la cuenca en el Cuaternario Superior, las aguas pluviales quedaron encajonadas, formando un conjunto de lagos someros. Podrían mencionarse hacia el centro el Lago de México, al este el de Texcoco, al sur los de Xochimilco y Chalco, que formaban uno solo y al norte el de Zumpango.

El fondo de la cuenca es una planicie lacustre de 1,431 km<sup>2</sup>, a una altitud que varía entre 2,230 y 2,240 msnm, y se mantiene seca artificialmente. El parteaguas de la cuenca se extiende por la zona montañosa circundante, la que frecuentemente se eleva por encima de los 3,000 msnm.

La Zona Metropolitana de la Ciudad de México se encuentra ubicada en el sur poniente de la Cuenca del Valle de México, ocupa el 17% de la superficie de la cuenca endorreica. La Ciudad de México y su área conurbada dependen fundamentalmente para abastecimiento de agua potable del suministro del acuífero.

La ciudad y el acuífero están separados, en su mayor parte por un acuitardo arcilloso, el espesor del acuitardo es de alrededor de 50 m, el acuífero alcanza profundidades mayores a 800 m; y en él se encuentran pozos con profundidades que oscilan entre 100 y 400 m.

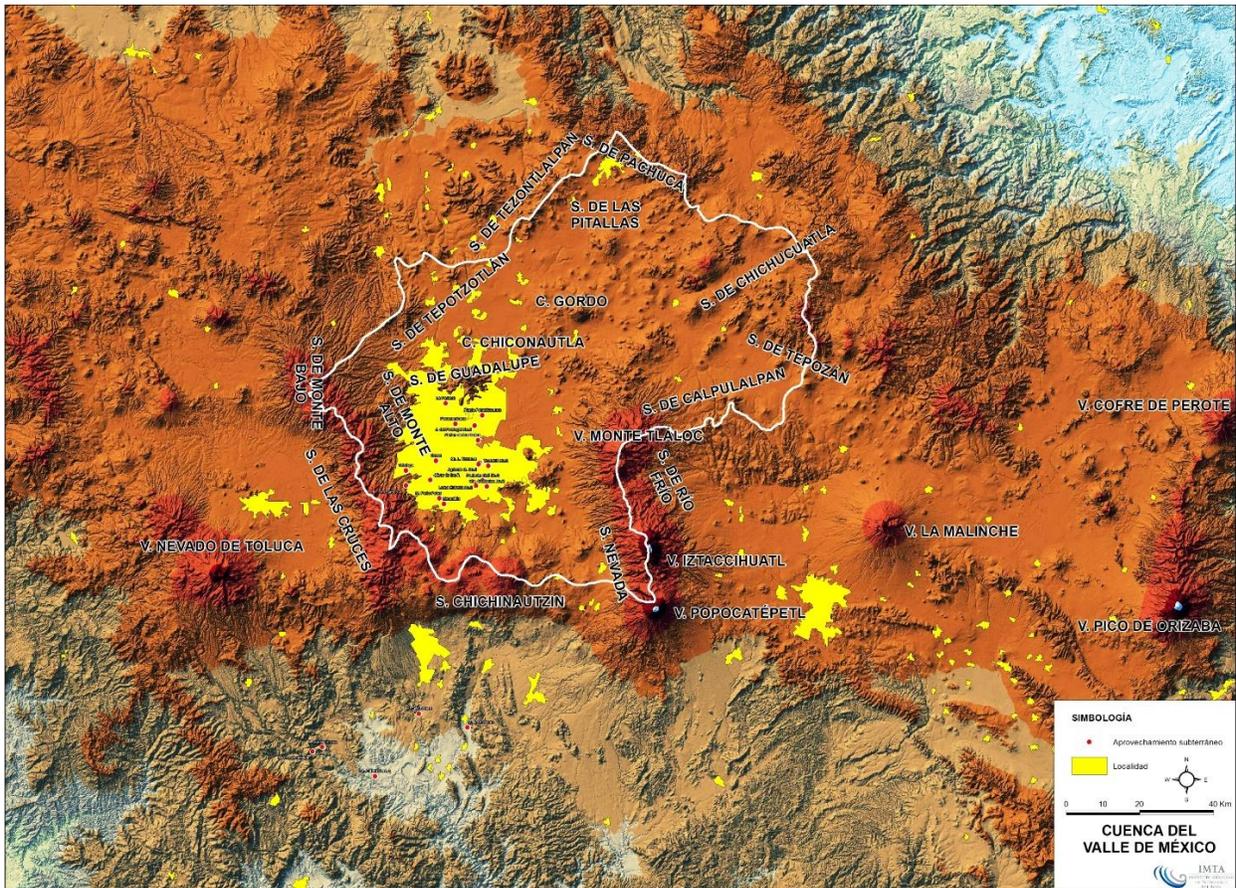


Figura 6 Localización de la Cuenca del Valle de México.

### II.3 Toma de muestras

Con el propósito de recolectar muestras representativas del flujo subterráneo captado por los pozos y manantiales, que permitan la caracterización geoquímica e isotópica del agua subterránea del acuífero, se desarrolló un plan de muestreo y de mediciones de campo, acorde con el programa preestablecido.

La colecta de las muestras de agua para análisis de laboratorio se realizó de acuerdo con los procedimientos señalados en la literatura especializada (Claassen, 1982, Lloyd y Heathcote, 1985).

En los pozos del Sistema de Aguas de la Ciudad de México, el muestreo se realizó en el tren de descarga, mediante una toma instalada para garantizar la obtención de muestras inalteradas de agua, confiables y representativas del flujo subterráneo, acordes con los protocolos de laboratorio para el análisis de parámetros físicos, químicos e isotópicos; así como para la medición de parámetros de campo (Figura 7).

Durante el muestreo se colectaron muestras de agua para análisis de metales y aniones e isótopos estables de hidrógeno y oxígeno, contenido de tritio ambiental, muestras para la determinación del contenido de carbono radiogénico por la síntesis del benceno y la medición de alcalinidad por la técnica de Gran.



Figura 7 Tubería instalada en el tren de descarga del pozo para garantizar la obtención de muestras inalteradas de agua, representativas del flujo subterráneo, acordes con los protocolos de laboratorio para el análisis de parámetros físicos, químicos e isotópicos.

Para eliminar las partículas de materiales en suspensión presentes en el agua de descarga, que pudieran afectar la composición química de iones disueltos, se realizó el filtrado de las muestras mediante membranas de celulosa con tamaño de poro de 0.45 micrones, utilizando presión positiva, tal como se muestra en las Figuras 8 y 9. El filtrado de la muestra se realiza para eliminar el material particulado existente en el agua y evitar alteraciones de las muestras, ocasionadas por intercambio químico con las partículas suspendidas, con lo cual se garantiza que el análisis de laboratorio se realice exclusivamente de los iones disueltos y de los componentes en solución.



Figura 8 Material utilizado en la colecta y filtrado de muestras para medición de parámetros fisicoquímicos de laboratorio.



Figura 9 Equipo utilizado en el filtrado de muestras con membrana de celulosa de 0.45 micrones para eliminar las partículas de minerales que alteren la composición química de las muestras de agua.

Las muestras de agua recolectadas para la determinación de los diferentes parámetros, se envasaron en botellas de polietileno de alta densidad, evitando el contacto de la muestra con la atmósfera. Las muestras se preservaron de acuerdo con las especificaciones dadas por los laboratorios de análisis contratados. Las muestras para metales se acidificarán a  $\text{pH} < 2$  con ácido nítrico de ultra alta pureza. Las muestras para aniones se preservarán únicamente a  $4^{\circ}\text{C}$ . Las características de preservación aplicadas a las muestras y tipo de envases utilizados para los diferentes parámetros medidos, se detallan en la Tabla 1, junto con los tiempos máximos de almacenamiento de la muestra que reporta la literatura especializada para cada parámetro, antes de ser medido en laboratorio.

Tabla 1 Descripción de volúmenes obtenidos para la medición de parámetros fisicoquímicos establecidos, tipo de envases, preservación y tiempos máximos permitidos de almacenamiento de las muestras previas al análisis del laboratorio.

Parámetro	Envase	Preservación	Almacenamiento
Carbono 14 y Carbono-13 (AMS)	1 envase de polietileno de alta densidad (Nalgene)	NAOH	10 días
Oxígeno-18 y Deuterio	120 mL envase de polietileno	Ambiente fresco	6 meses
Tritio Ambiental	500 mL envase de polietileno	Ambiente fresco	6 meses
Cloruros	60 mL envase de polietileno de alta densidad (Nalgene)	4°C	7 días
Fluoruros			28 días
Fosfatos			28 días
Nitratos			2 días
Nitritos			2 días
Sulfatos			28 días
Ag, Al, As, Au, Br, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Ge, Hf, Hg, Ho, I, In, K, La, Lu, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Nd, Ni, Os, P, Pb, Pd, Pr, Pt, Re, Ru, S, Sb, Se, Si, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Te, Th, Ti, Tl, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zn, Zr	60 mL envase de polietileno de alta densidad (Nalgene)	pH ≤ 2 con HNO <sub>3</sub>	6 meses

La toma de muestras de agua y material litológico, así como la medición de parámetros de campo, se tomaron en función de las condiciones operativas y del equipo de bombeo instalado de cada aprovechamiento.

Los sitios monitoreados se presentan en la Tabla 2 y su ubicación en la Figura 10.

Tabla 2 Aprovechamientos subterráneos.

No.	Nombre	Tipo	LONG_W	LAT_N
M11	Casso	Pozo	479471.73	2143738.14
M12	Olivar de los Padres	Pozo	477930.58	2138526.35
M14	Panamericana	Pozo	484749.65	2153758.12
M15	La Pastora	Pozo	482108.81	2159341.22
M16	Tecomitl No.2	Pozo	493713.28	2142329.69
M17	Agrícola Oriental No.5	Pozo	491455.88	2143071.99
M18	Santa Cantarina No.2	Pozo	493299.93	2136751.13
M19	Panteón Civil No.2	Pozo	492145.13	2138335.76
M20	Loma Estrella No.2	Pozo	490337.78	2136936.88
M21	Limantitla	Pozo	481686.03	2132032.44
M22	Manantial Peña Pobre	Manantial	480405.76	2133529.41
DF1	Manantial Cacahuamilpa	Manantial	446014.40	2064824.91
DF2	Manantial Palo Bolero	Manantial	474859.58	2075054.46
DF3	San Gabriel Las Palmas	Pozo	463000.68	2058053.02
DF4	San Lorenzo Tezonco	Pozo	491089.95	2142764.18
DF5	Peñón de los Baños	Pozo	490900.72	2149302.01
DF6	Manantial Las Estacas	Manantial	488022.94	2071342.22

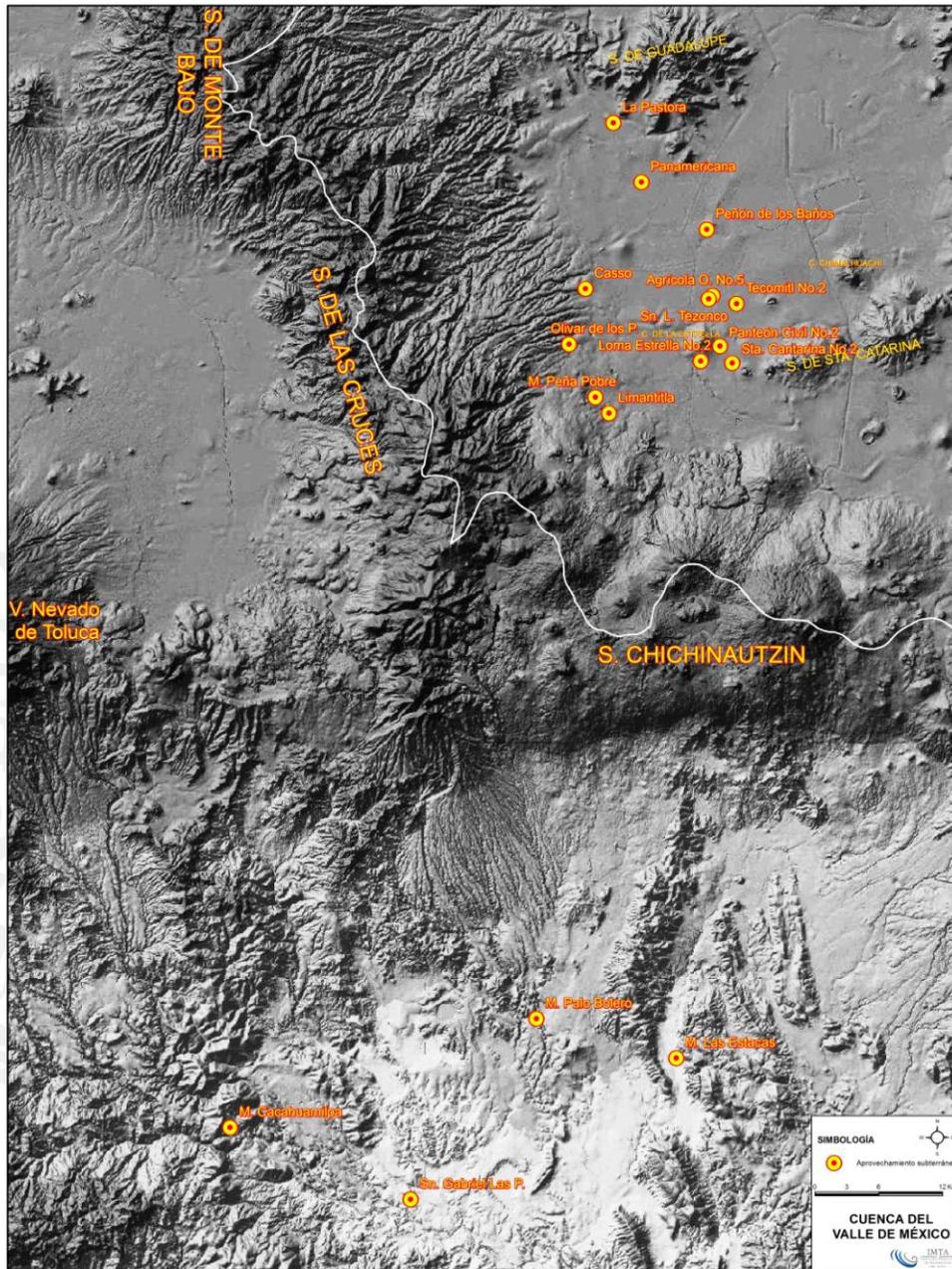


Figura 10 Localización de aprovechamientos subterráneos Valle de México.

## II.4 Resultados

Los resultados de los isótopos estables de  $\delta^2\text{H}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  del agua se incluyen de la Figura 11 a la Figura 67 y el resumen de los mismos en la Tabla 3.

En el análisis de la gráfica siguiente se utilizaron 5 inyecciones por cada muestra, el método seleccionado del vaporizador fue el de Alto Rendimiento.

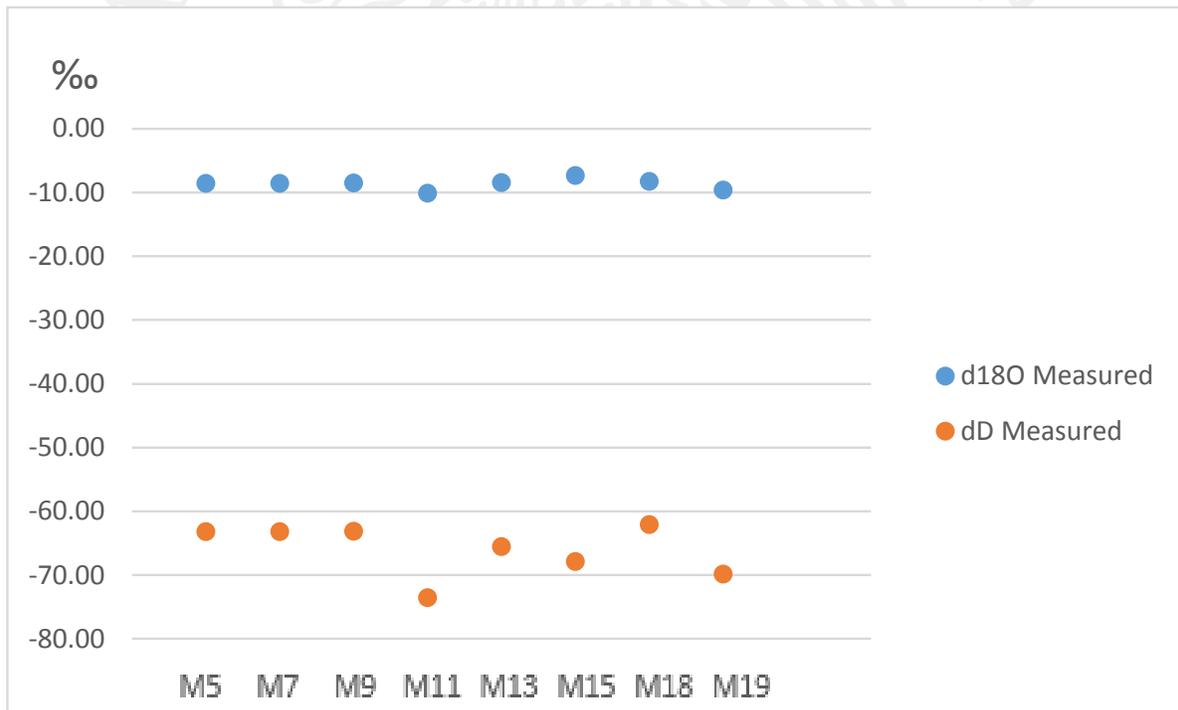


Figura 11 Análisis de isótopos estables de  $\delta^2\text{H}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  del agua (Agosto).

En el análisis de la gráfica siguiente se utilizaron 9 inyecciones por cada muestra, el método seleccionado del vaporizador fue el de Alto Rendimiento.

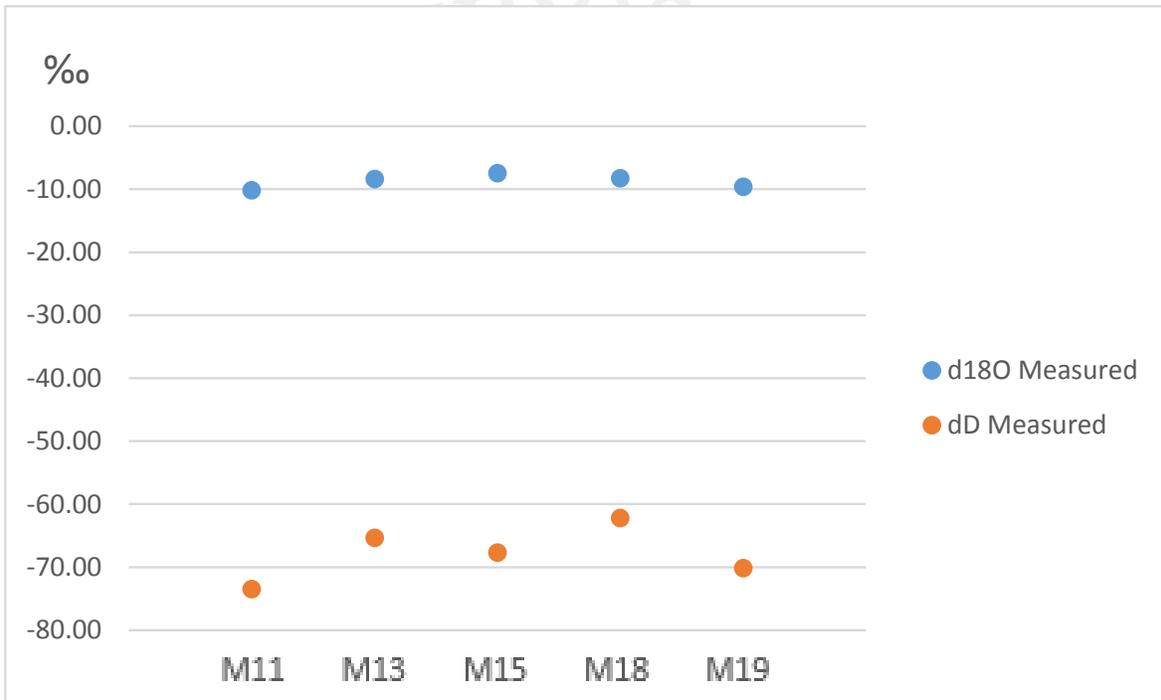


Figura 12 Análisis de isótopos estables de  $\delta^2\text{H}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  del agua (Agosto).

En el análisis de la gráfica siguiente se utilizaron 8 inyecciones por cada muestra, el método seleccionado del vaporizador fue el de Alta Precisión.

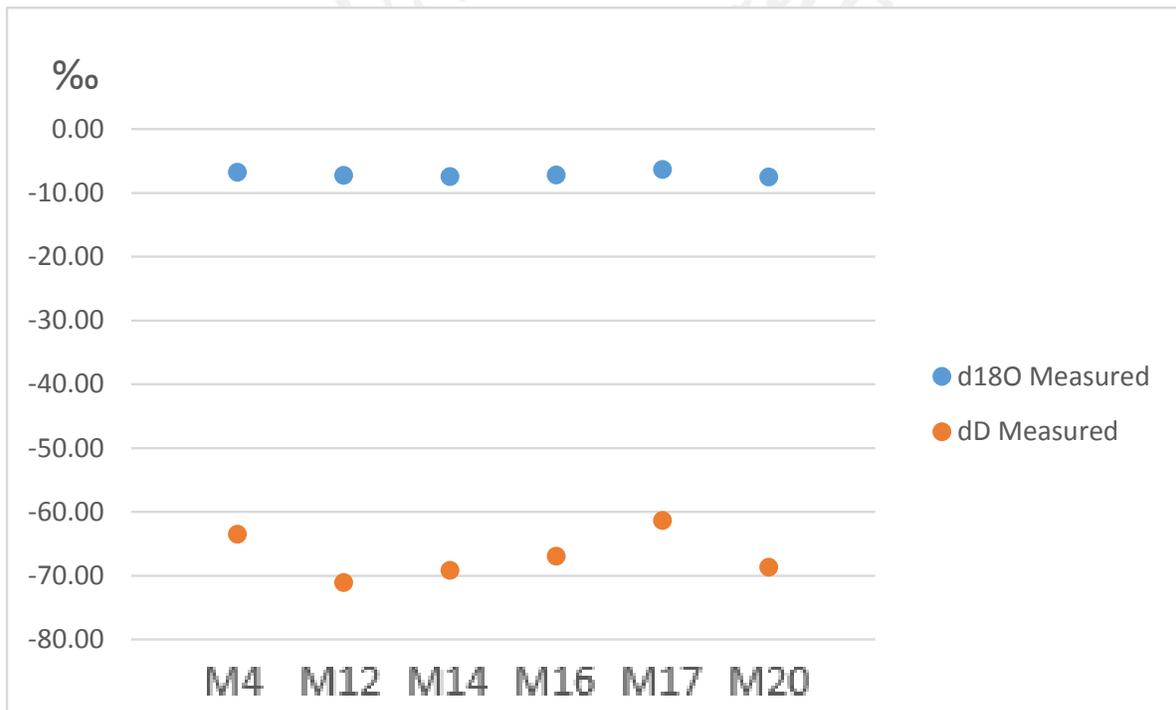


Figura 13 Análisis de isótopos estables de  $\delta^2\text{H}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  del agua (Septiembre).

En el análisis de la gráfica siguiente se utilizaron 8 inyecciones por cada muestra, el método seleccionado del vaporizador fue el de Alta Precisión. Los estándares locales de referencia fueron el agua de mar de Laguna Verde y el agua de lluvia continental del Popocatépetl.

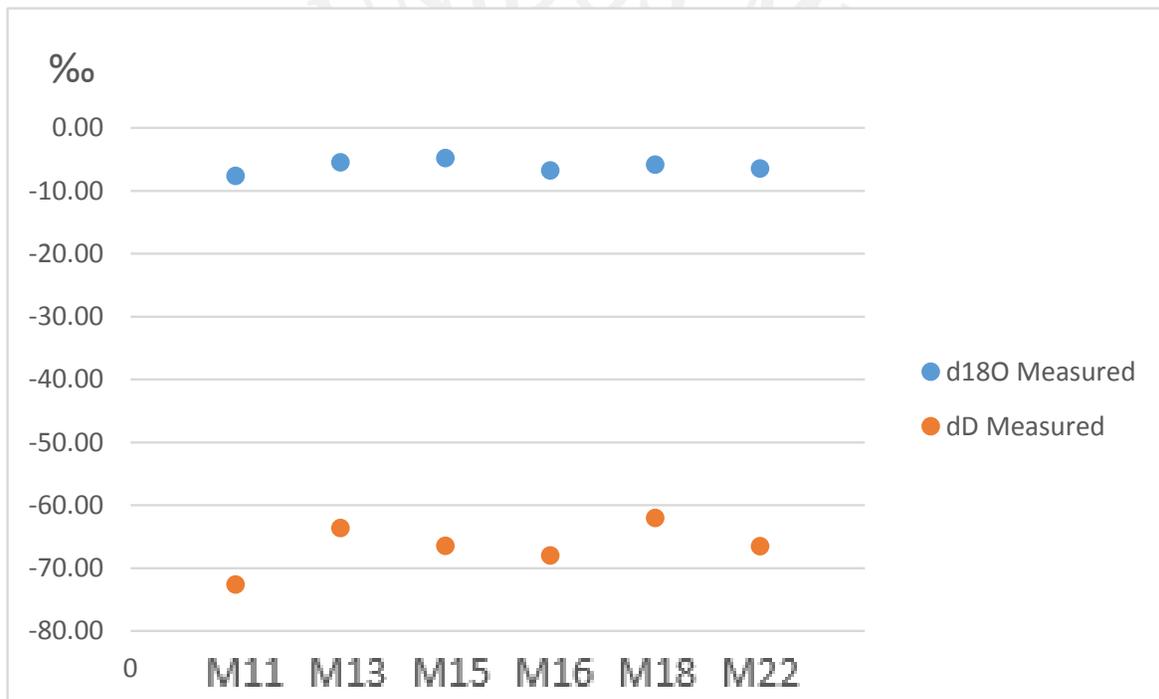


Figura 14 Análisis de isótopos estables de  $\delta^2\text{H}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  del agua (Octubre).

En el análisis de la gráfica siguiente se utilizaron 8 inyecciones por cada muestra, el método seleccionado del vaporizador fue el de Alta Precisión. Los estándares de referencia fueron VSMOW y SLAP.

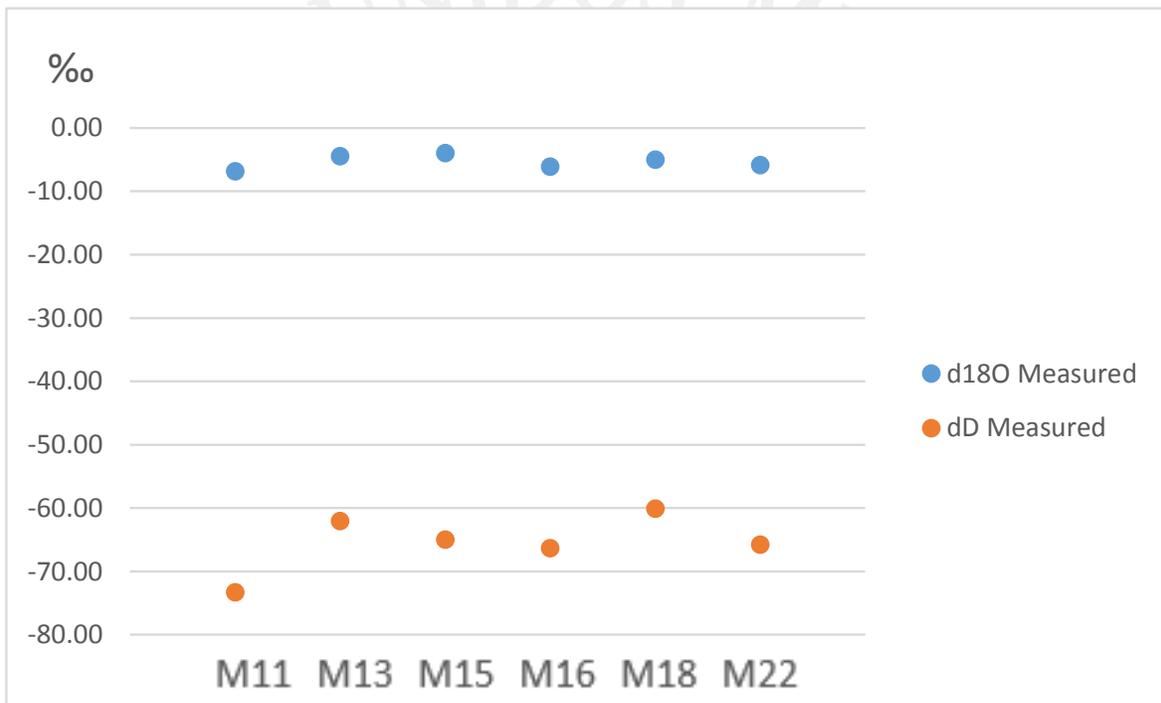


Figura 15 Análisis de isótopos estables de  $\delta^2\text{H}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  del agua (Noviembre).

En el análisis de la gráfica siguiente se utilizaron 8 inyecciones por cada muestra, el método seleccionado del vaporizador fue el de Alta Precisión. Los estándares de referencia fueron VSMOW y SLAP.

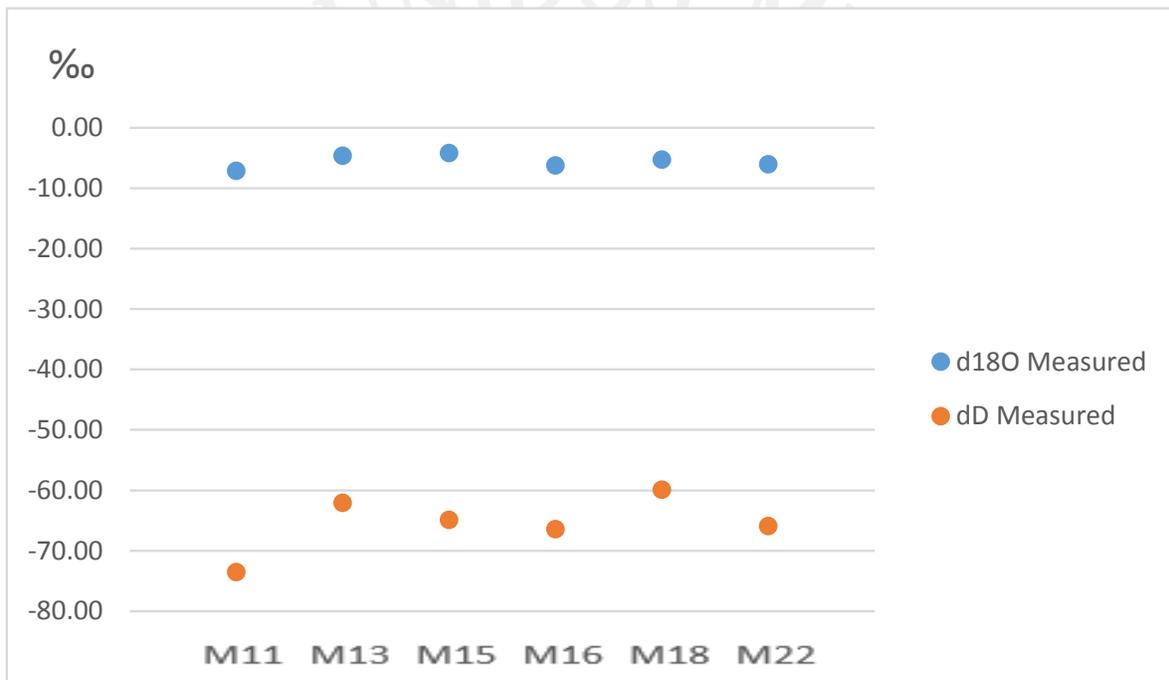


Figura 16 Análisis de isótopos estables de  $\delta^2\text{H}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  del agua (Diciembre).

Los datos de los isótopos estables de  $\delta^2\text{H}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  del agua de la Figura 17 a la Figura 67 se obtuvieron a partir del software LIMS para Láser.

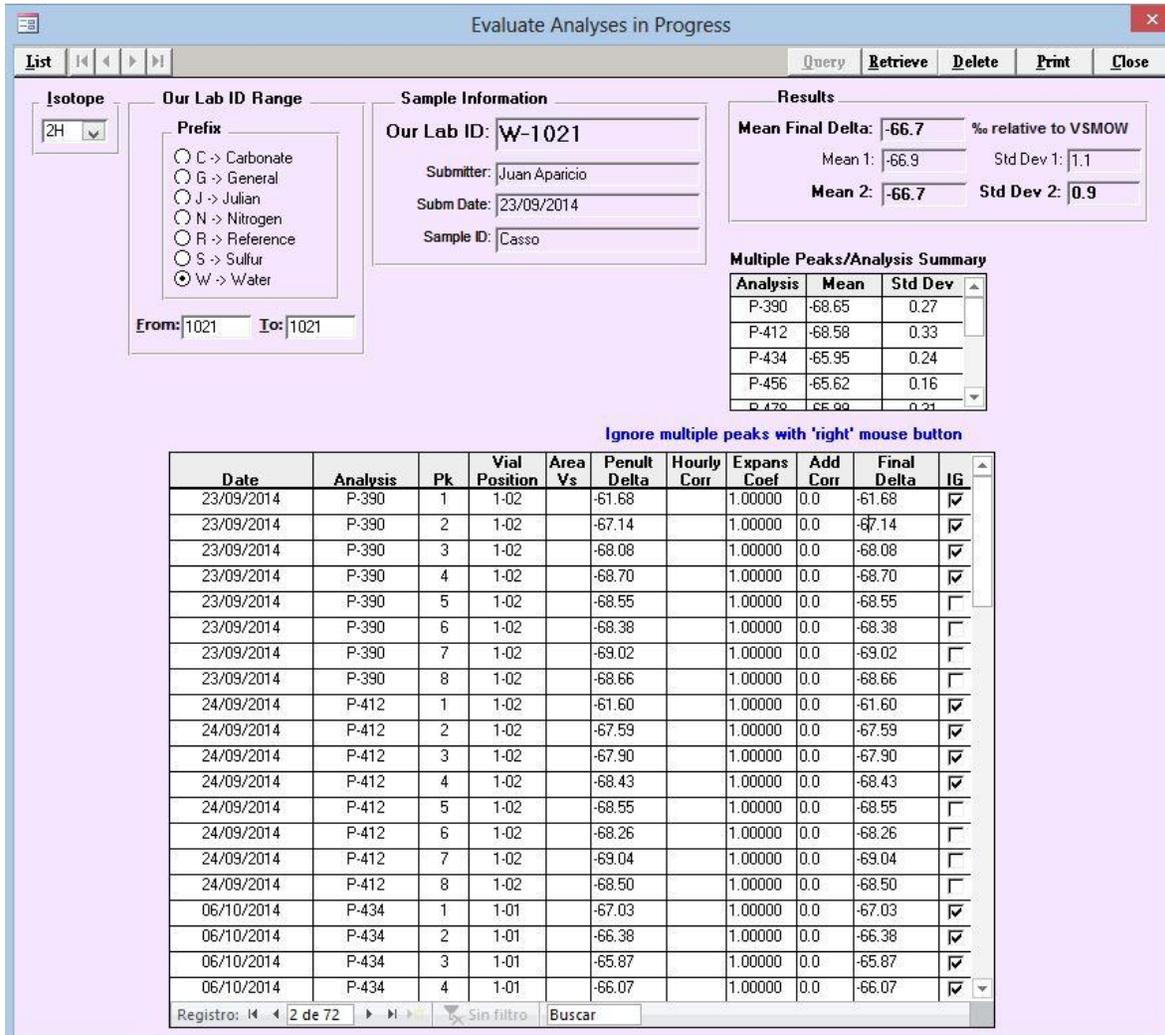


Figura 17 Progreso del análisis de  $\delta^2\text{H}$  en el Pozo Casso.

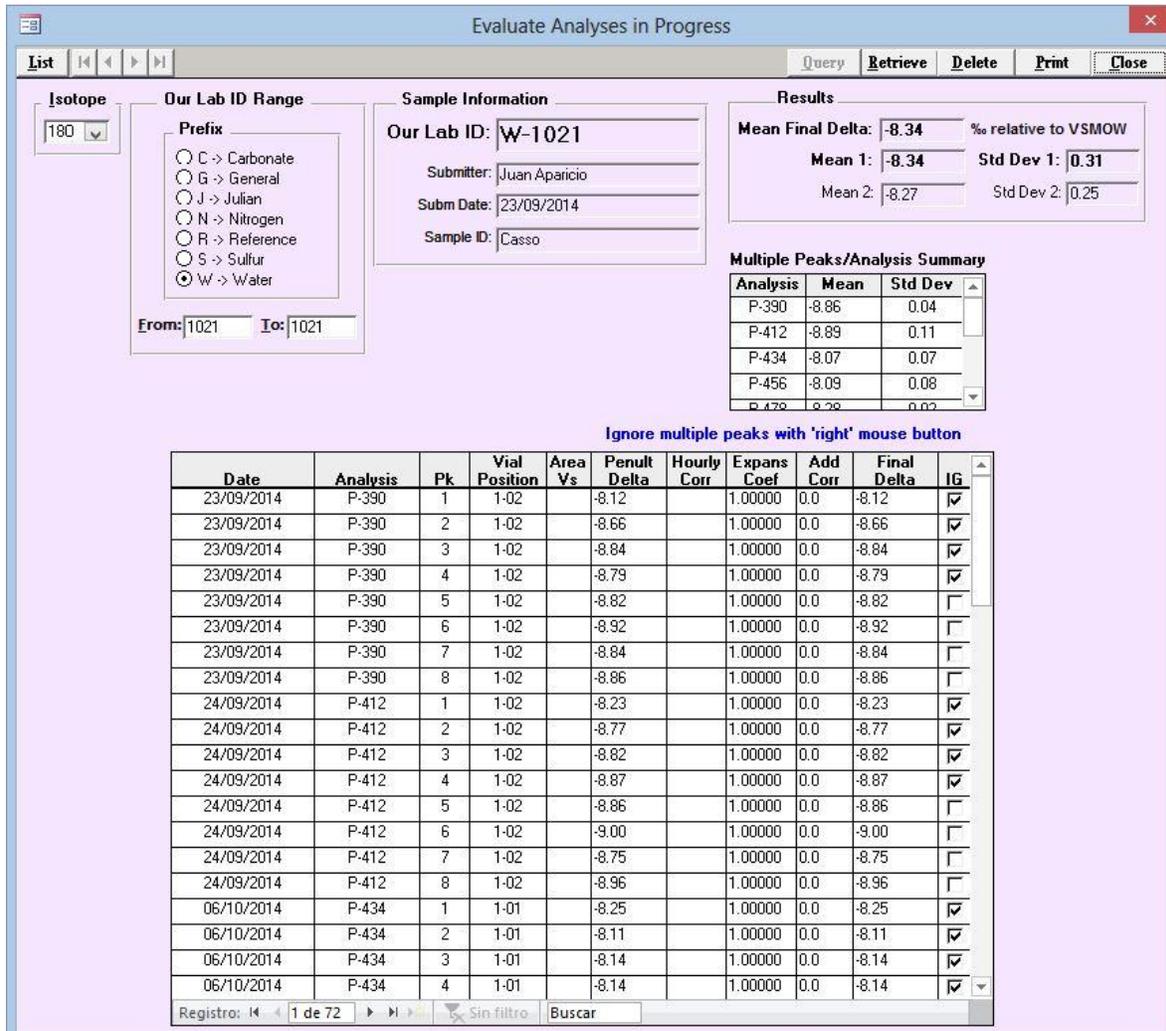


Figura 18 Progreso del análisis de  $\delta^{18}\text{O}$  en el Pozo Casso.

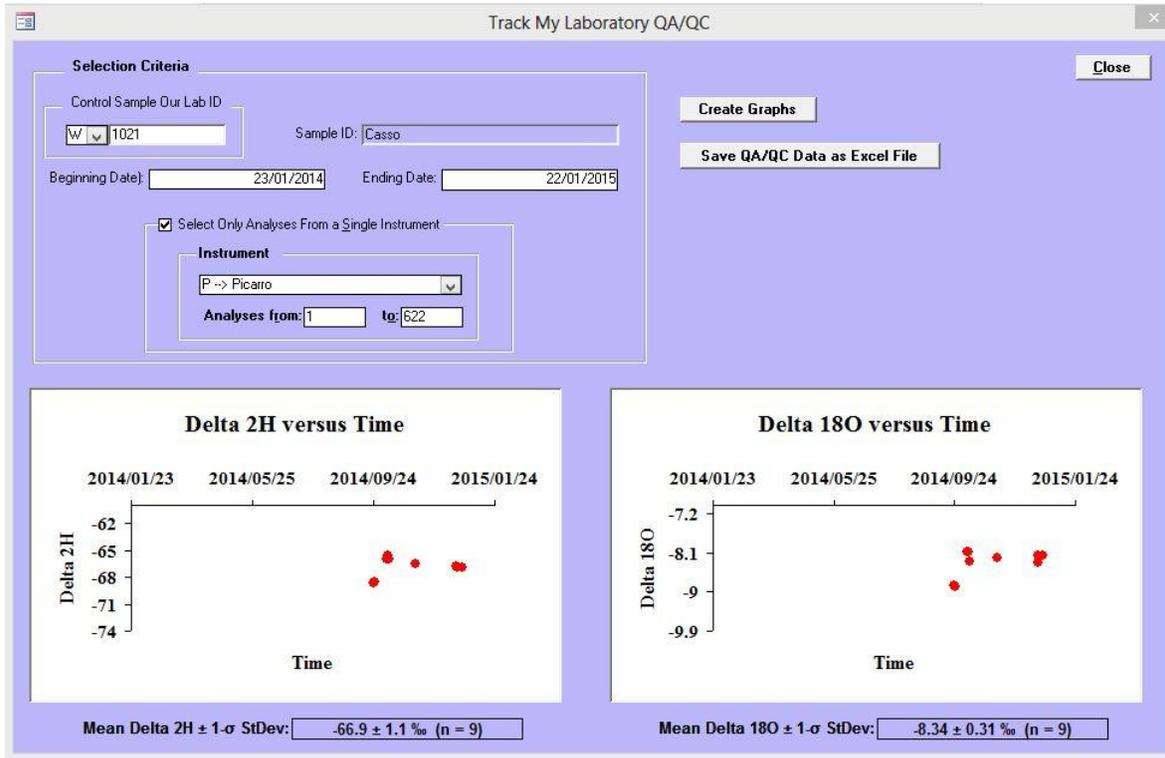


Figura 19 Concentración de  $\delta^2\text{H}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  en el Pozo Casso.



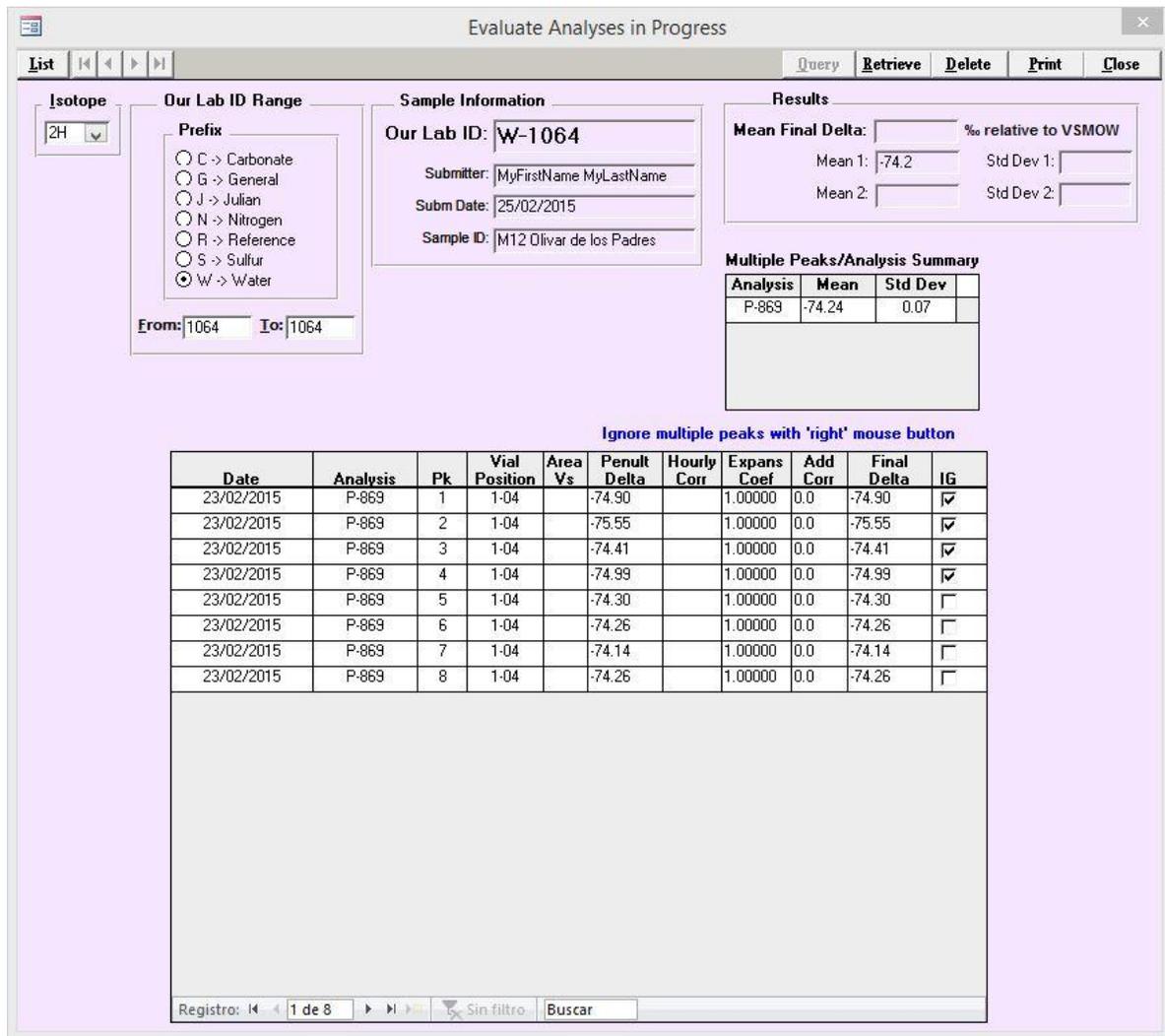


Figura 20 Progreso del análisis de  $\delta^2\text{H}$  en el Pozo Olivar de los Padres.

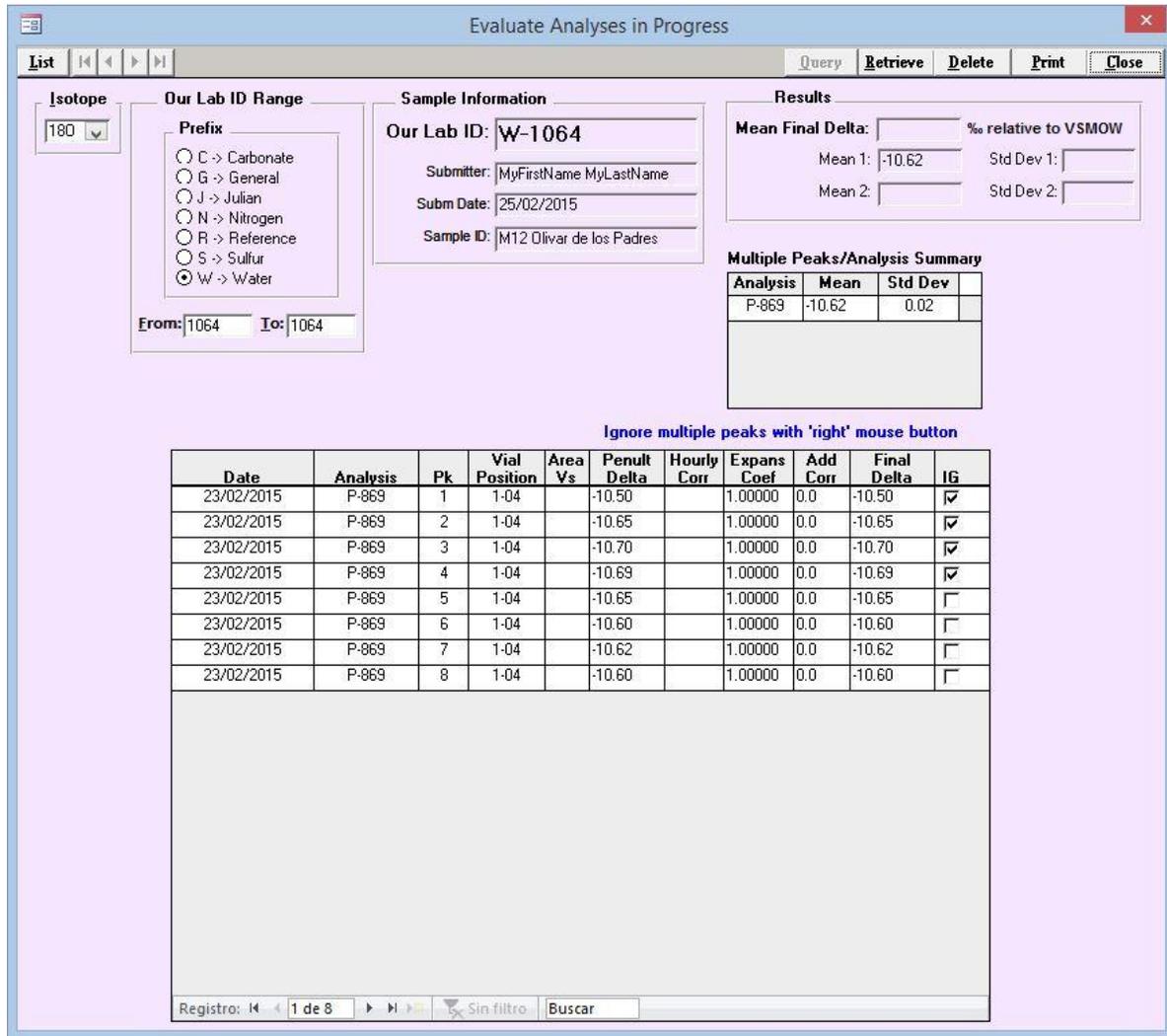


Figura 21 Progreso del análisis de  $\delta^{18}\text{O}$  en el Pozo Olivar de los Padres.

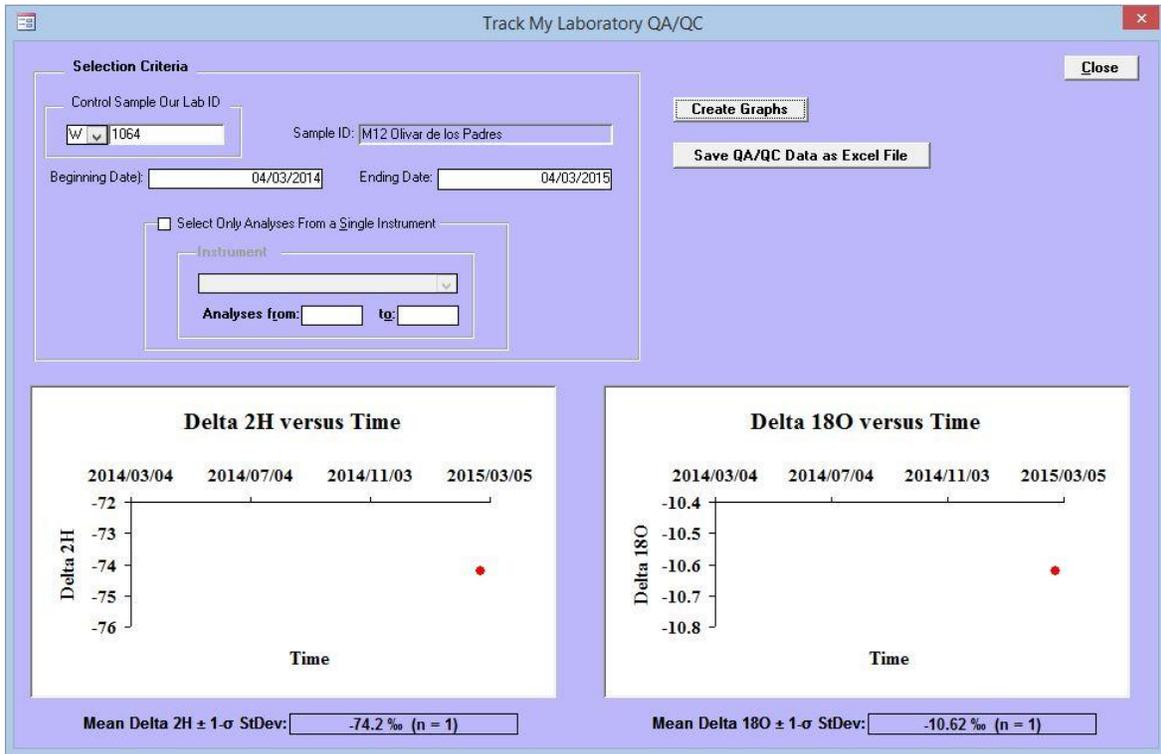


Figura 22 Concentración de  $\delta^2\text{H}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  en el Pozo Olivar de los Padres.

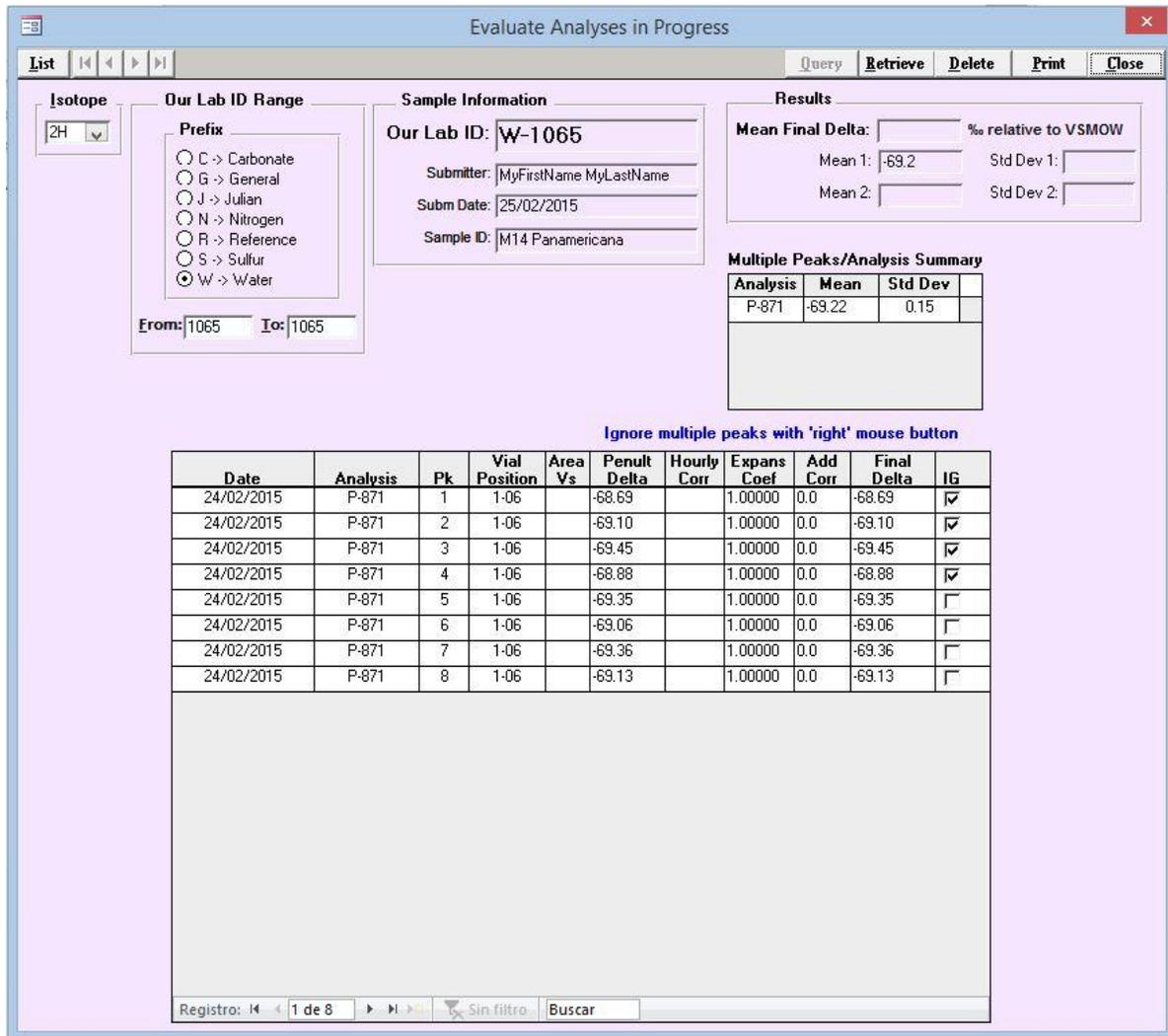


Figura 23 Progreso del análisis de  $\delta^2\text{H}$  en el Pozo Panamericana.

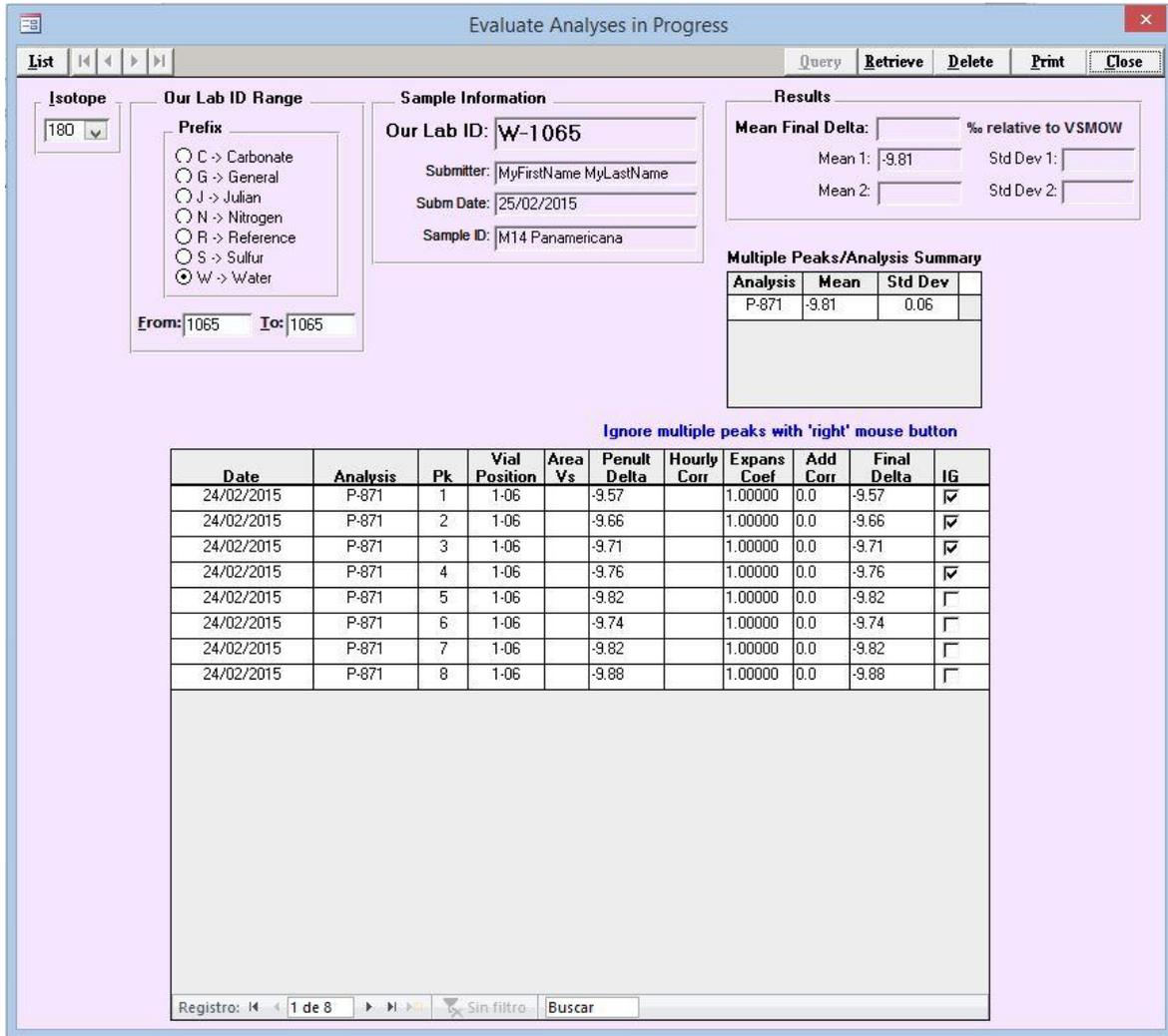


Figura 24 Progreso del análisis de  $\delta^{18}\text{O}$  en el Pozo Panamericana.

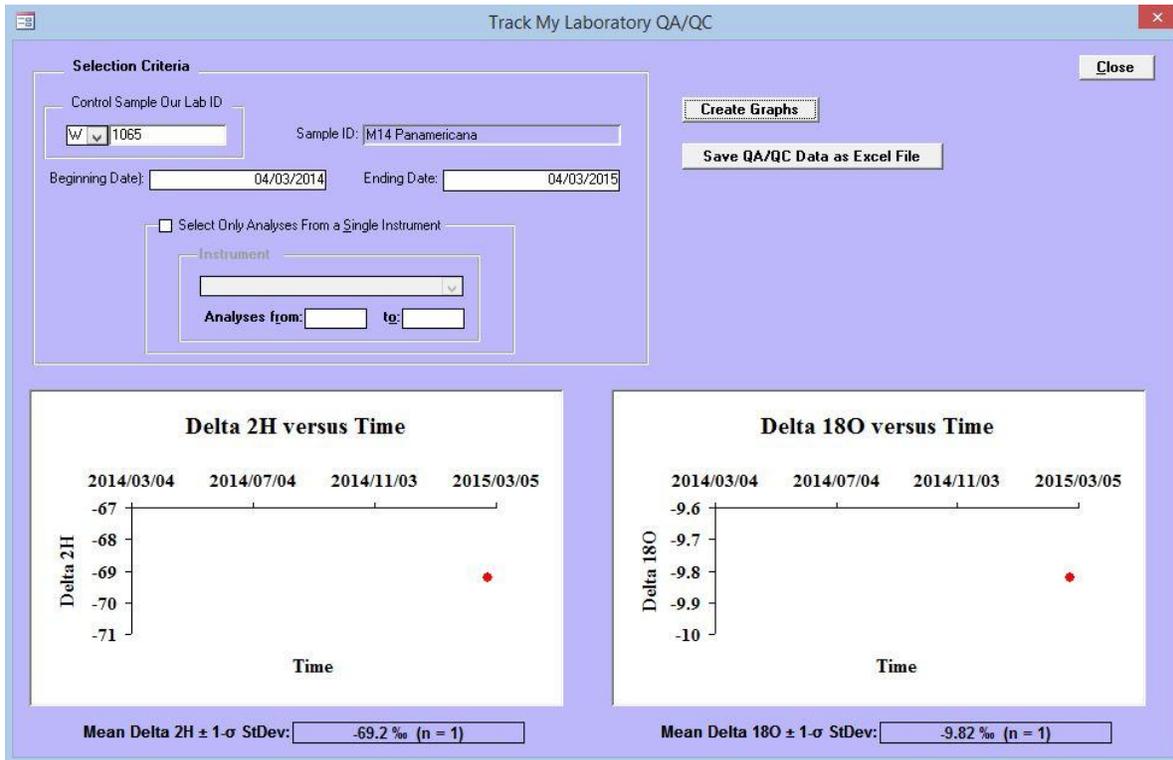


Figura 25 Concentración de  $\delta^2\text{H}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  en el Pozo Panamericana.

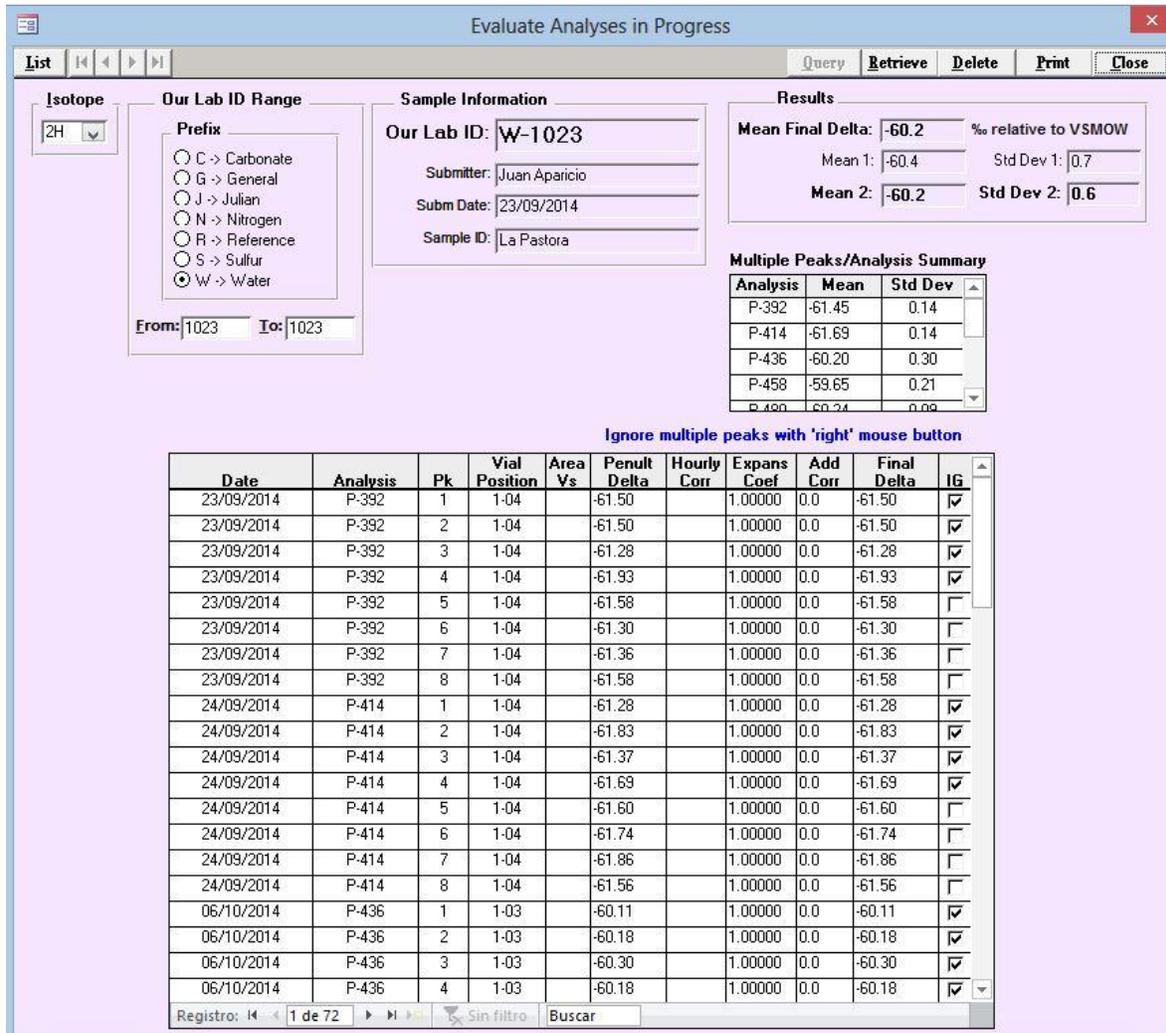


Figura 26 Progreso del análisis de  $\delta^2\text{H}$  en el Pozo La Pastora.

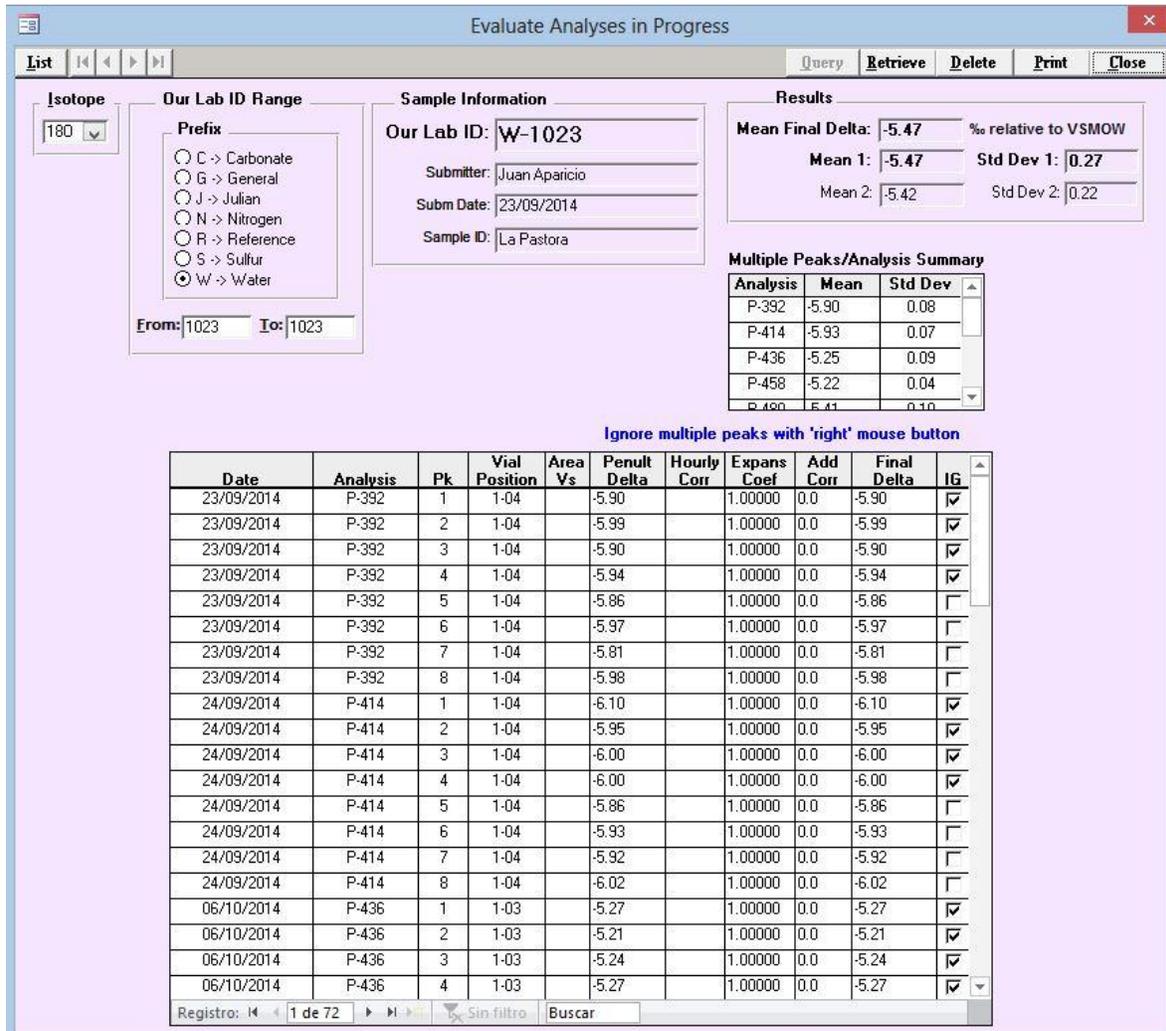


Figura 27 Progreso del análisis de  $\delta^{18}\text{O}$  en el Pozo La Pastora.

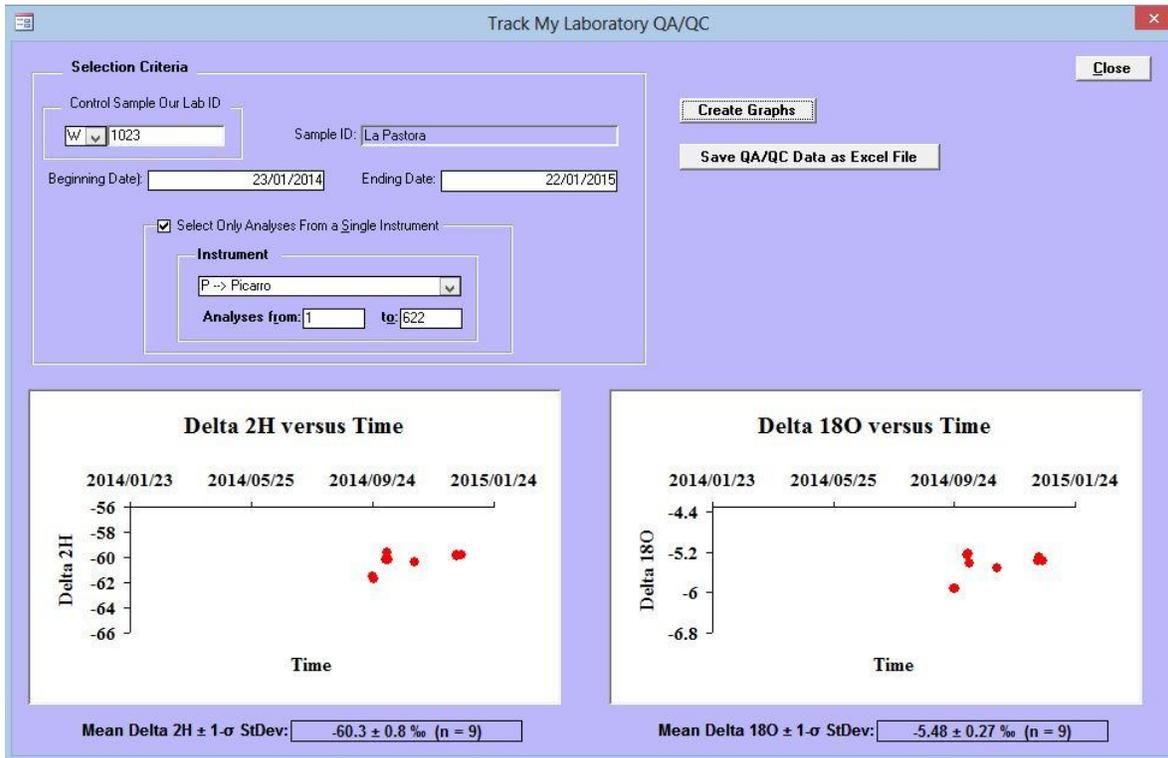


Figura 28 Concentración de  $\delta^2\text{H}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  en el Pozo La Pastora.

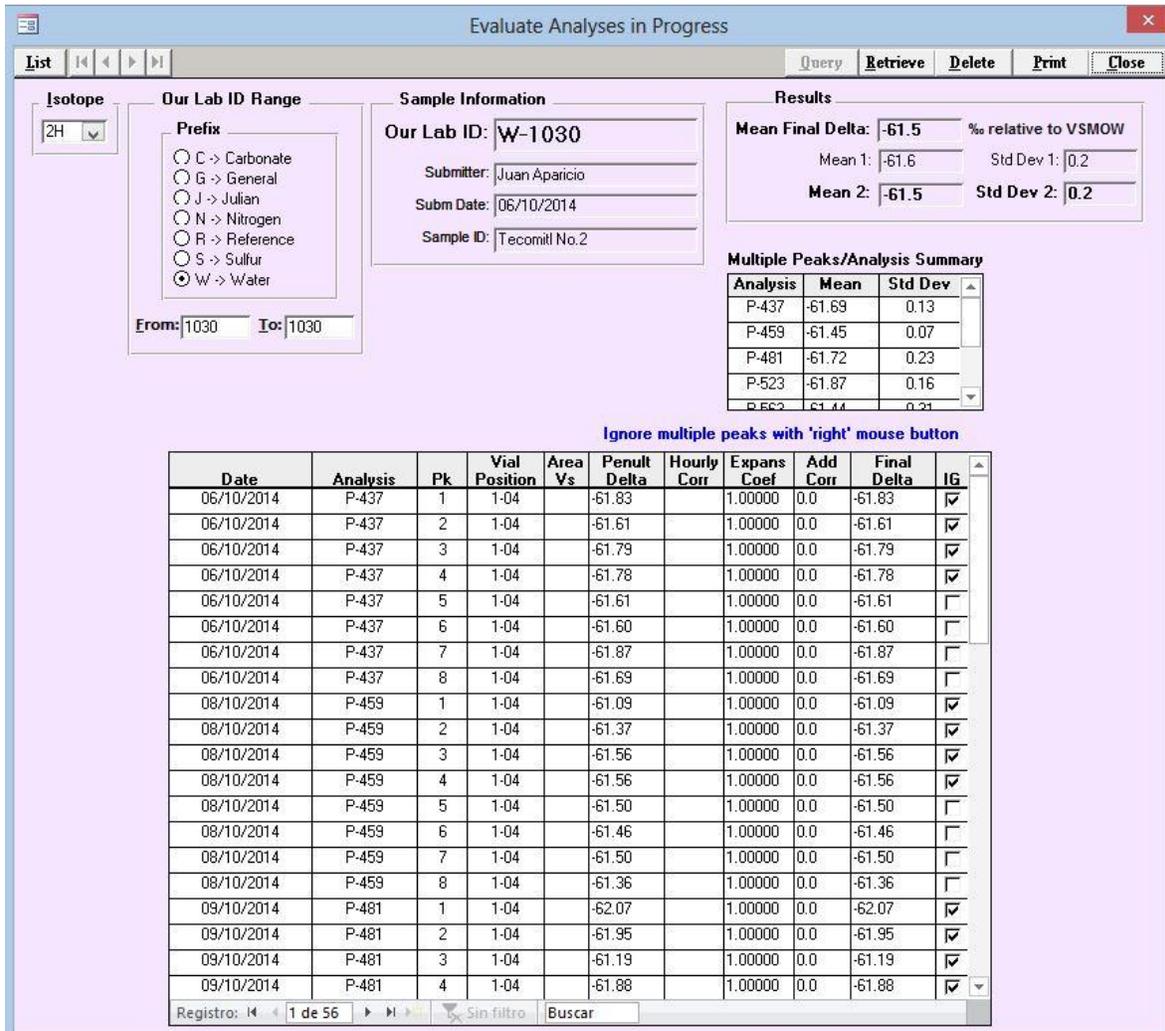


Figura 29 Progreso del análisis de  $\delta^2\text{H}$  en el Pozo Tecomitl No. 2.

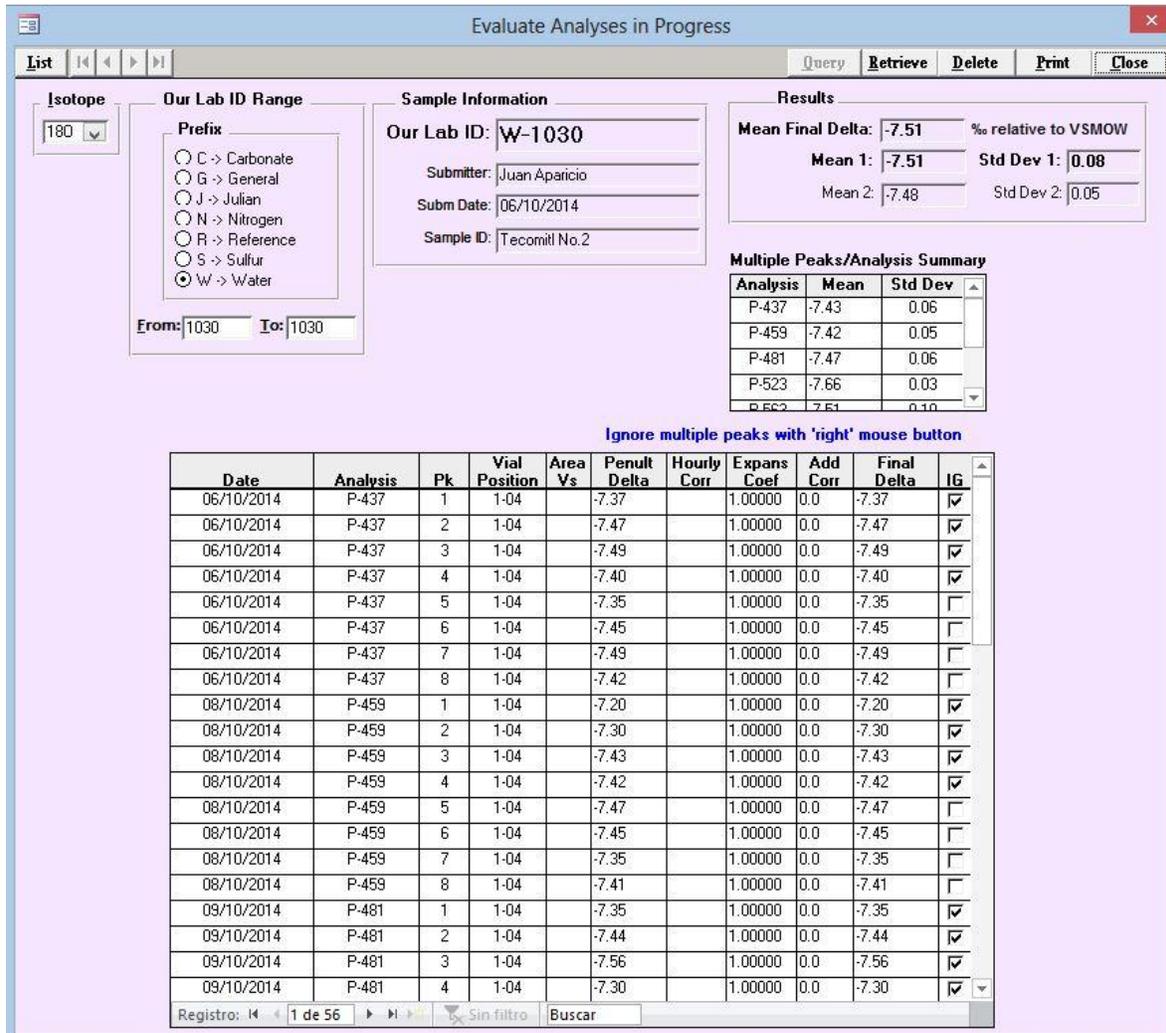


Figura 30 Progreso del análisis de  $\delta^{18}\text{O}$  en el Pozo Tecomitl No. 2.

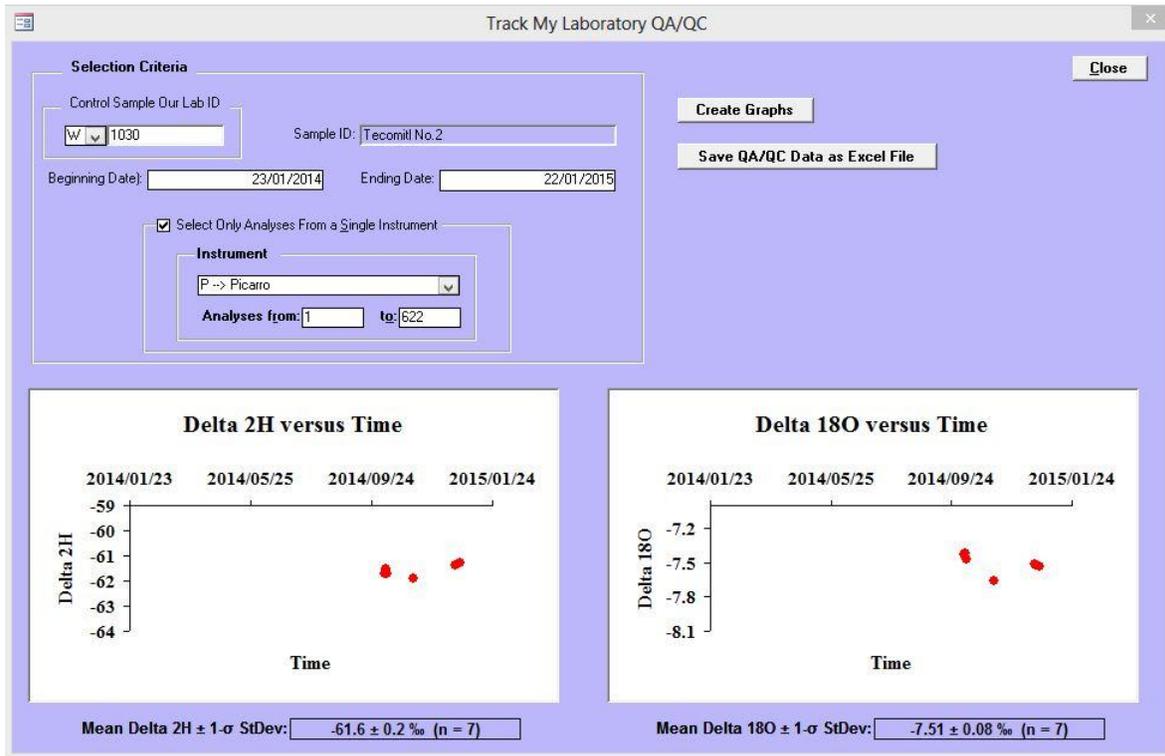


Figura 31 Concentración de  $\delta^2\text{H}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  en el Pozo Tecomitl No.2.

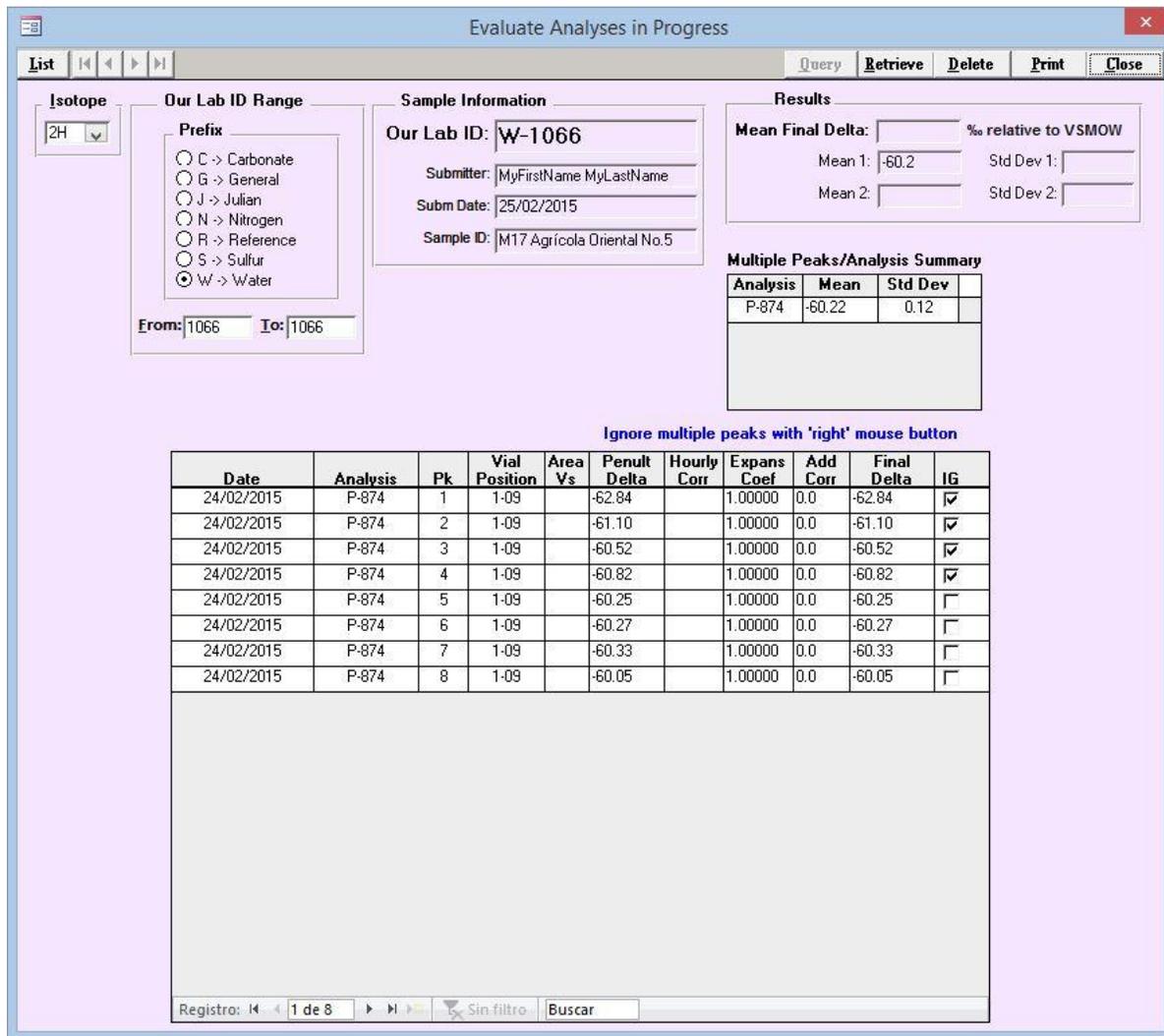


Figura 32 Progreso del análisis de  $\delta^2\text{H}$  en el Pozo Agrícola Oriental No. 5.

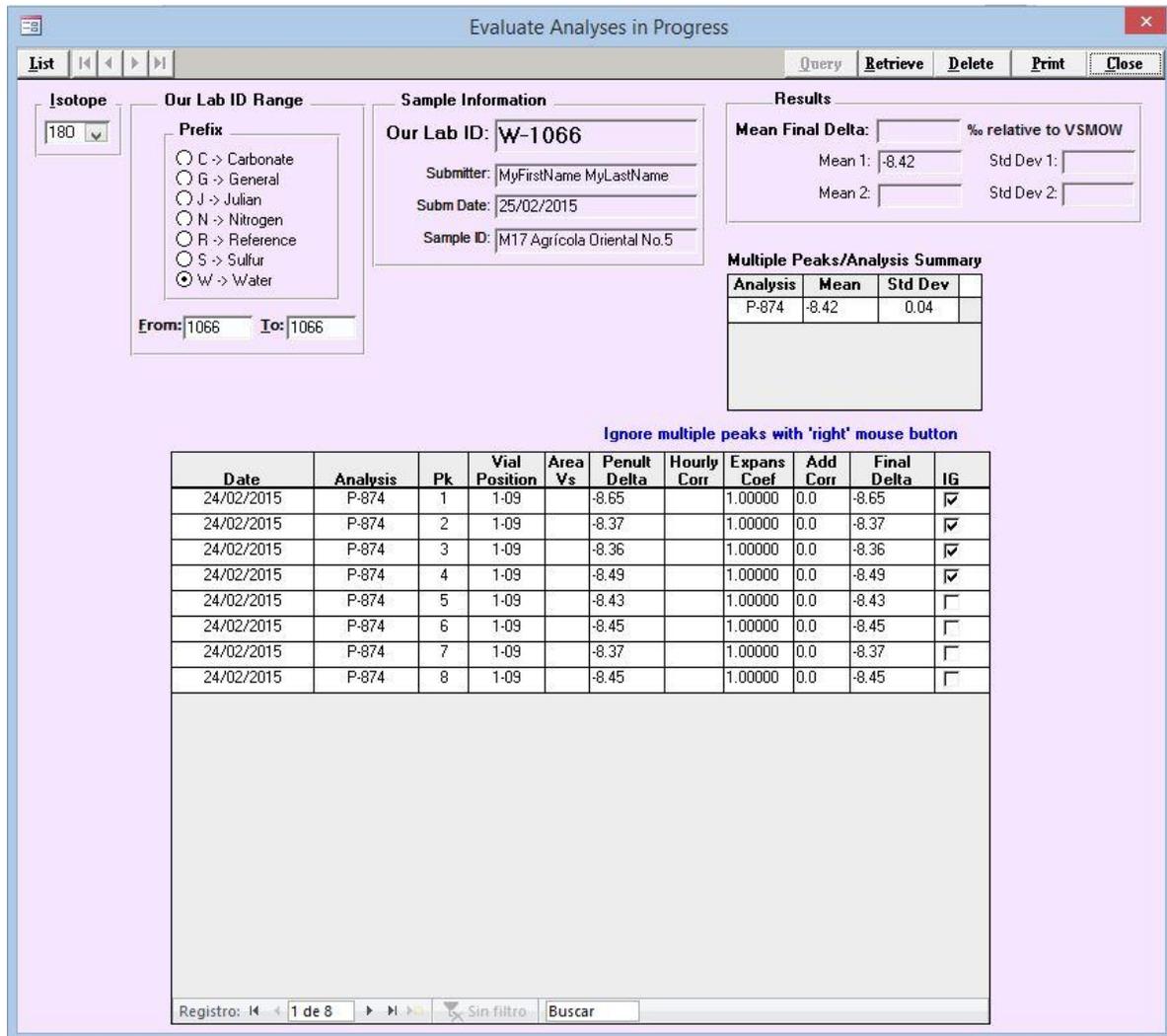


Figura 33 Progreso del análisis de  $\delta^{18}\text{O}$  en el Pozo Agrícola Oriental No. 5.

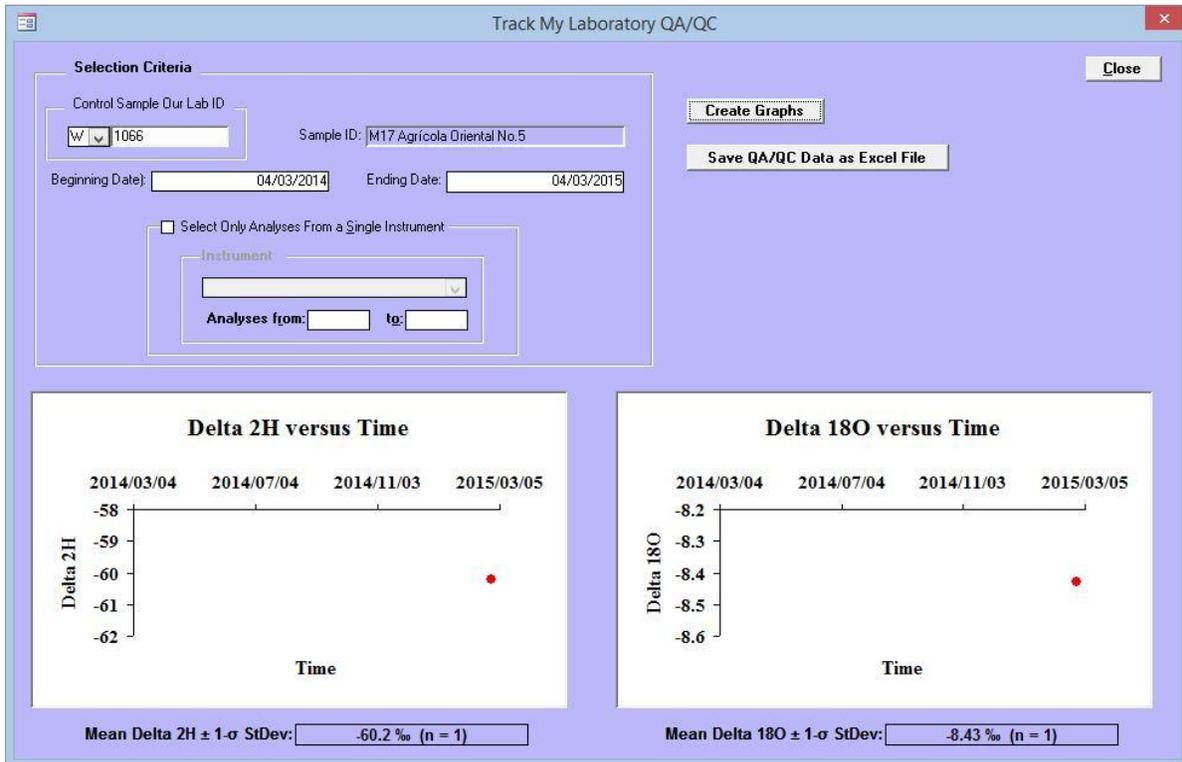


Figura 34 Concentración de  $\delta^2\text{H}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  en el Pozo Agrícola Oriental No. 5.

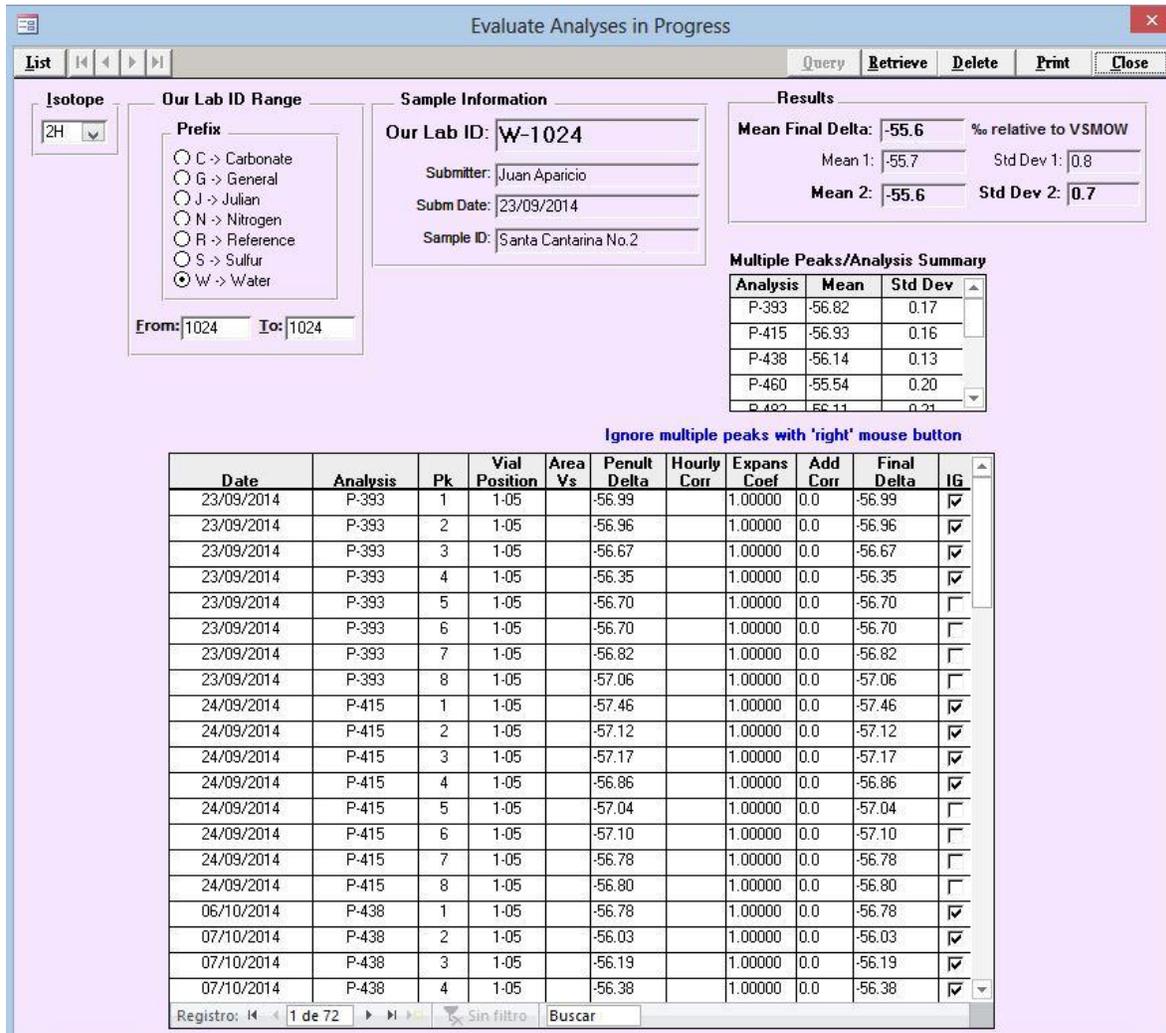


Figura 35 Progreso del análisis de  $\delta^2\text{H}$  en el Pozo Sta. Catarina No. 2.

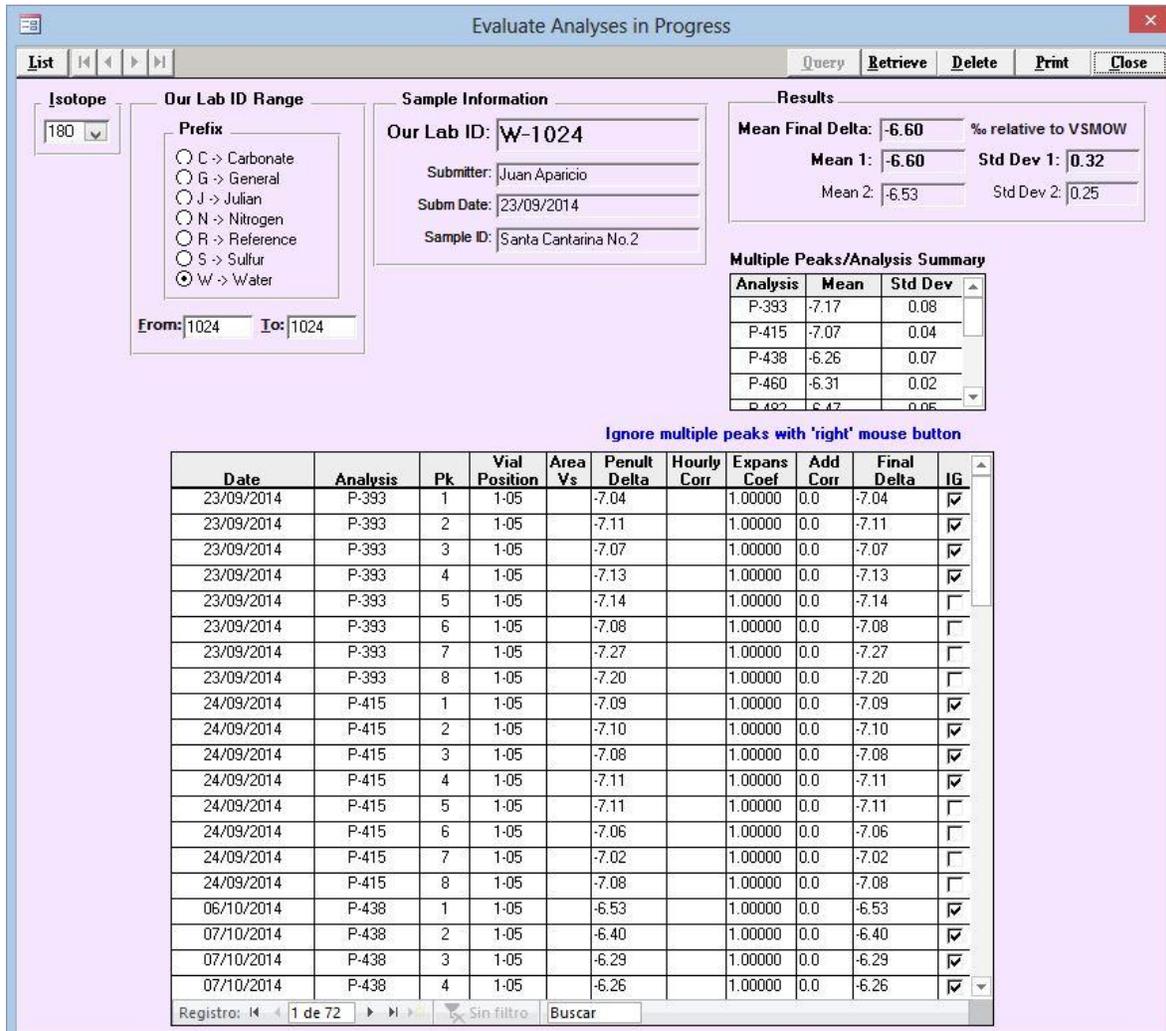


Figura 36 Progreso del análisis de  $\delta^{18}\text{O}$  en el Pozo Sta. Catarina No.2.

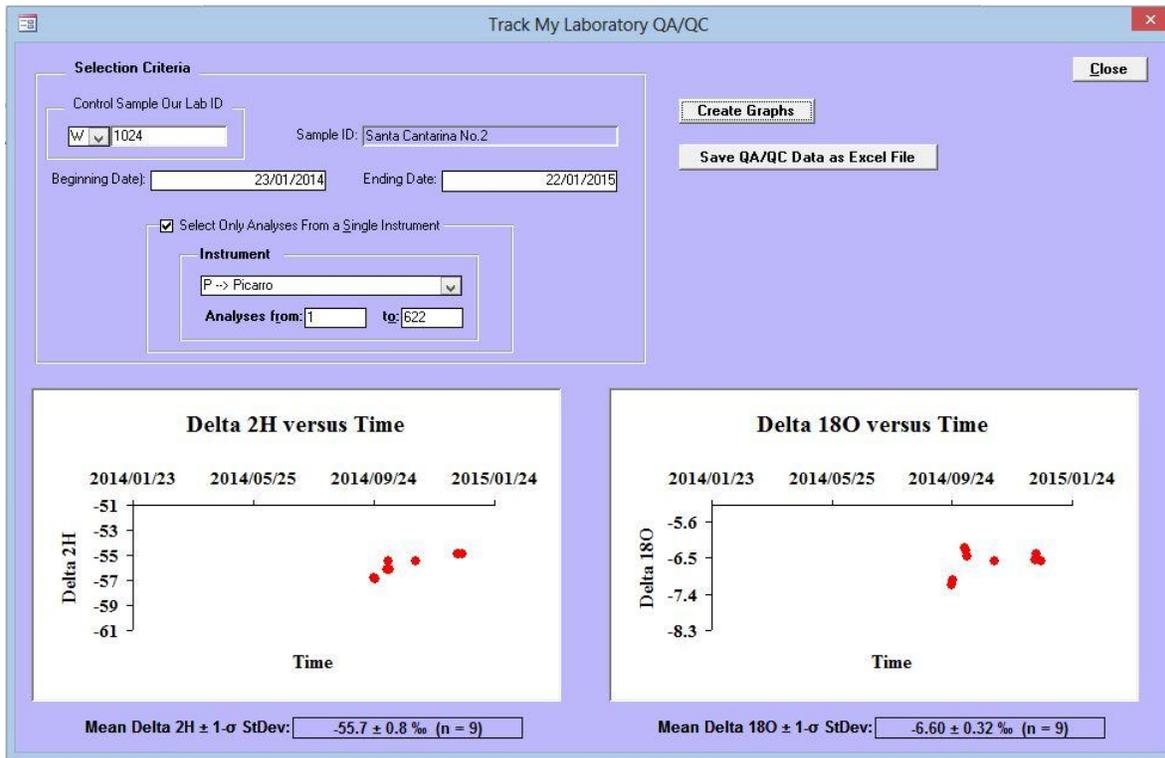


Figura 37 Concentración de  $\delta^2\text{H}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  en el Pozo Sta. Catarina No.2.

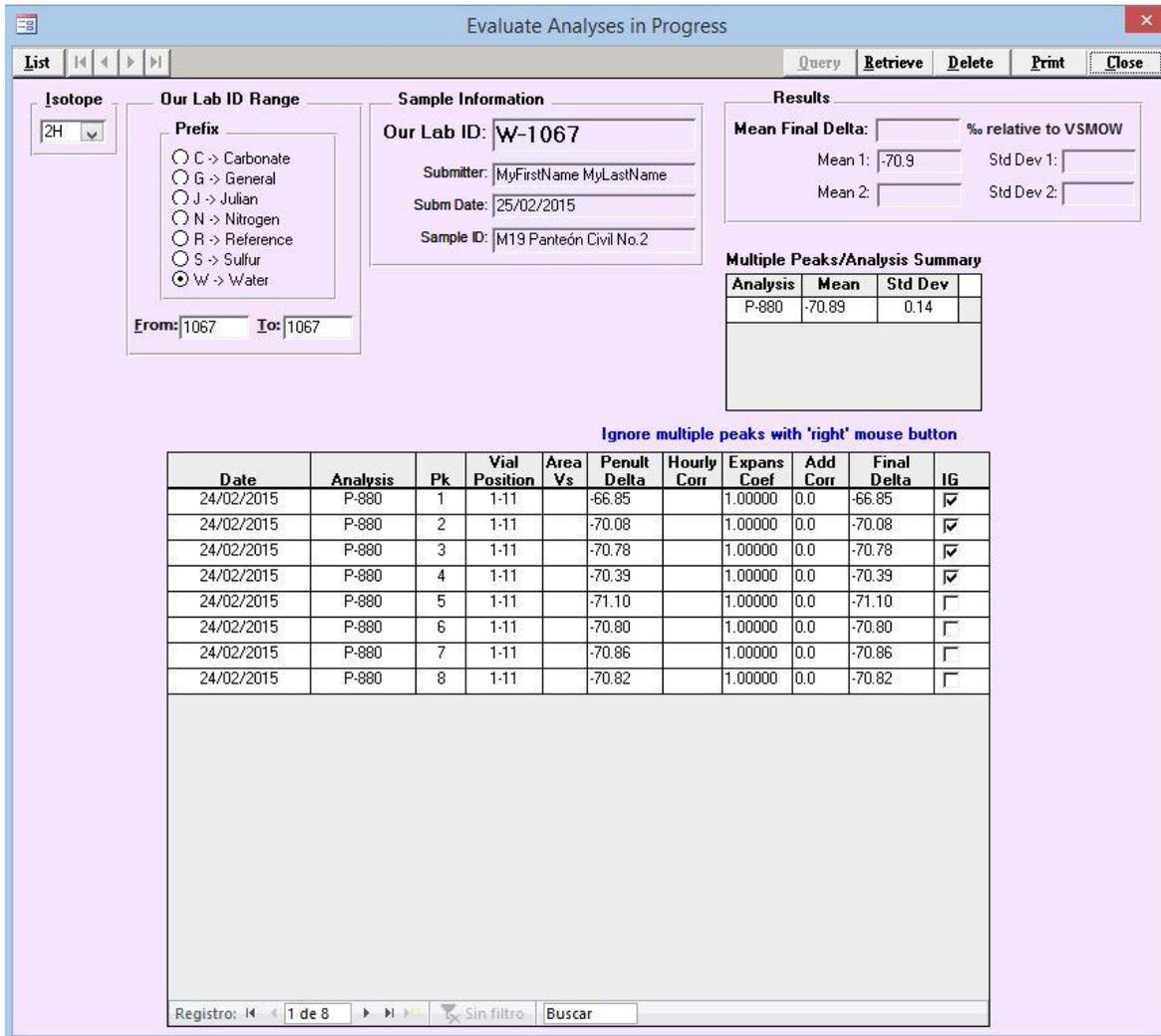


Figura 38 Progreso del análisis de  $\delta^2\text{H}$  en el Pozo Panteón Civil No. 2.

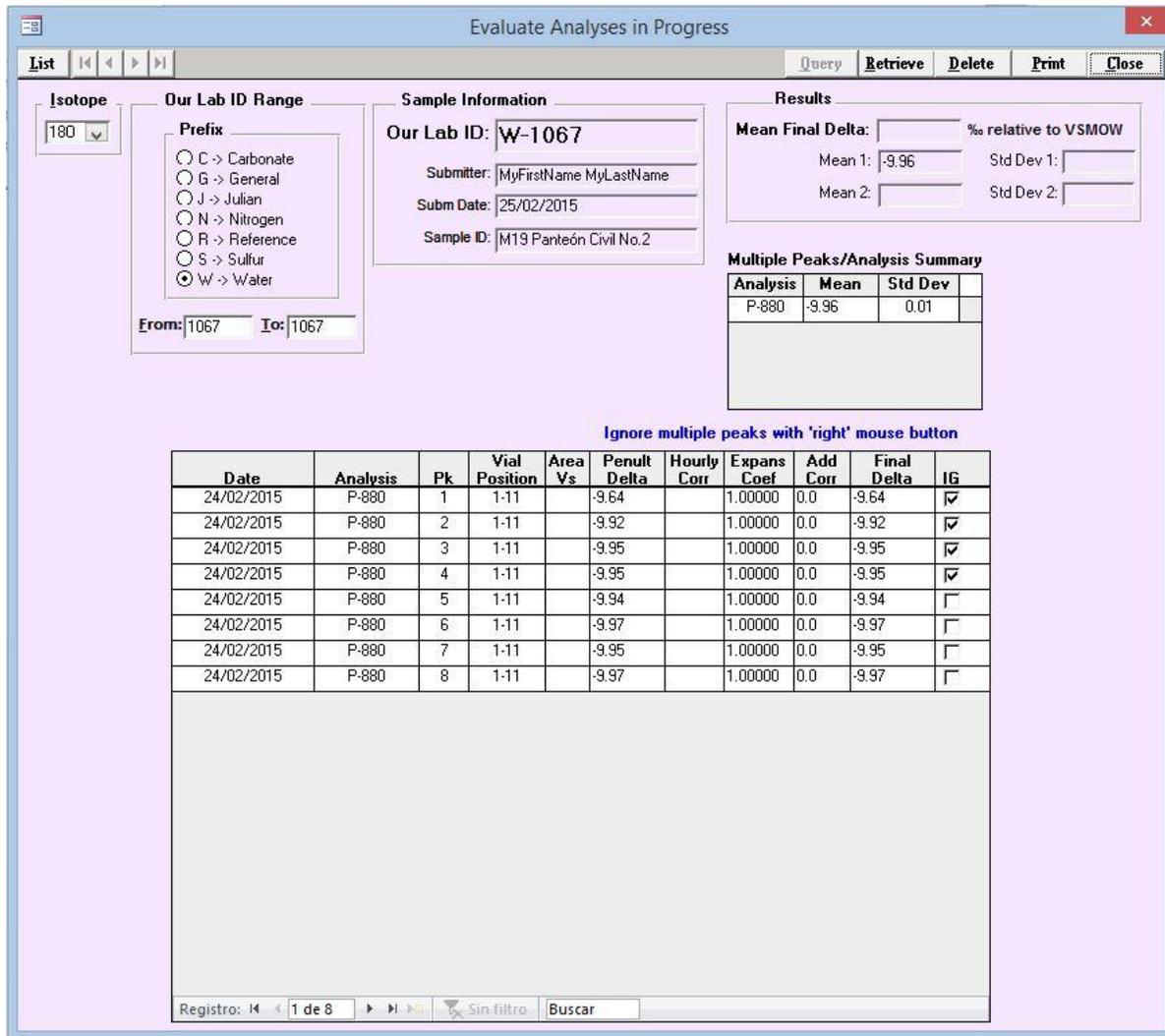


Figura 39 Progreso del análisis de  $\delta^{18}\text{O}$  en el Pozo Panteón Civil No. 2.

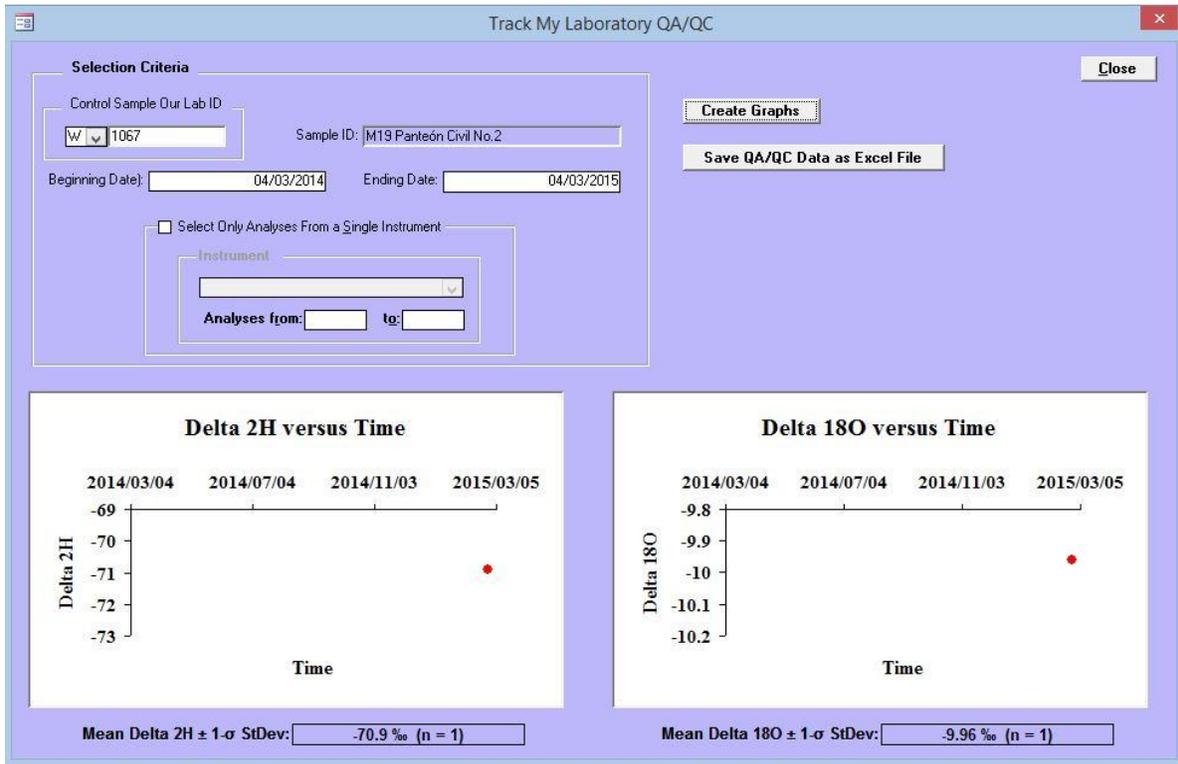


Figura 40 Concentración de  $\delta^2\text{H}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  en el Pozo Panteón Civil No. 2.

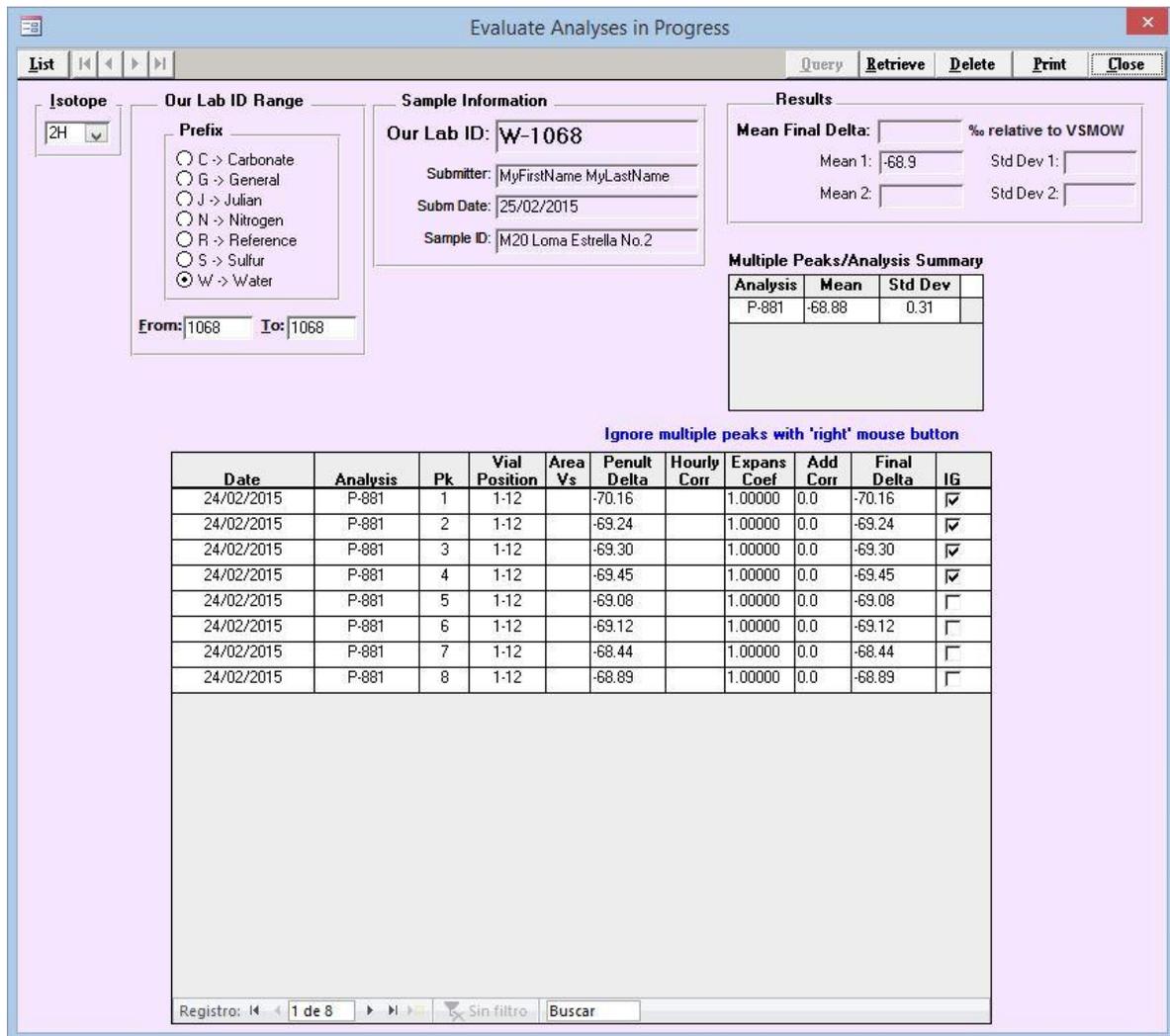


Figura 41 Progreso del análisis de  $\delta^2\text{H}$  en el Pozo Loma Estrella No. 2.

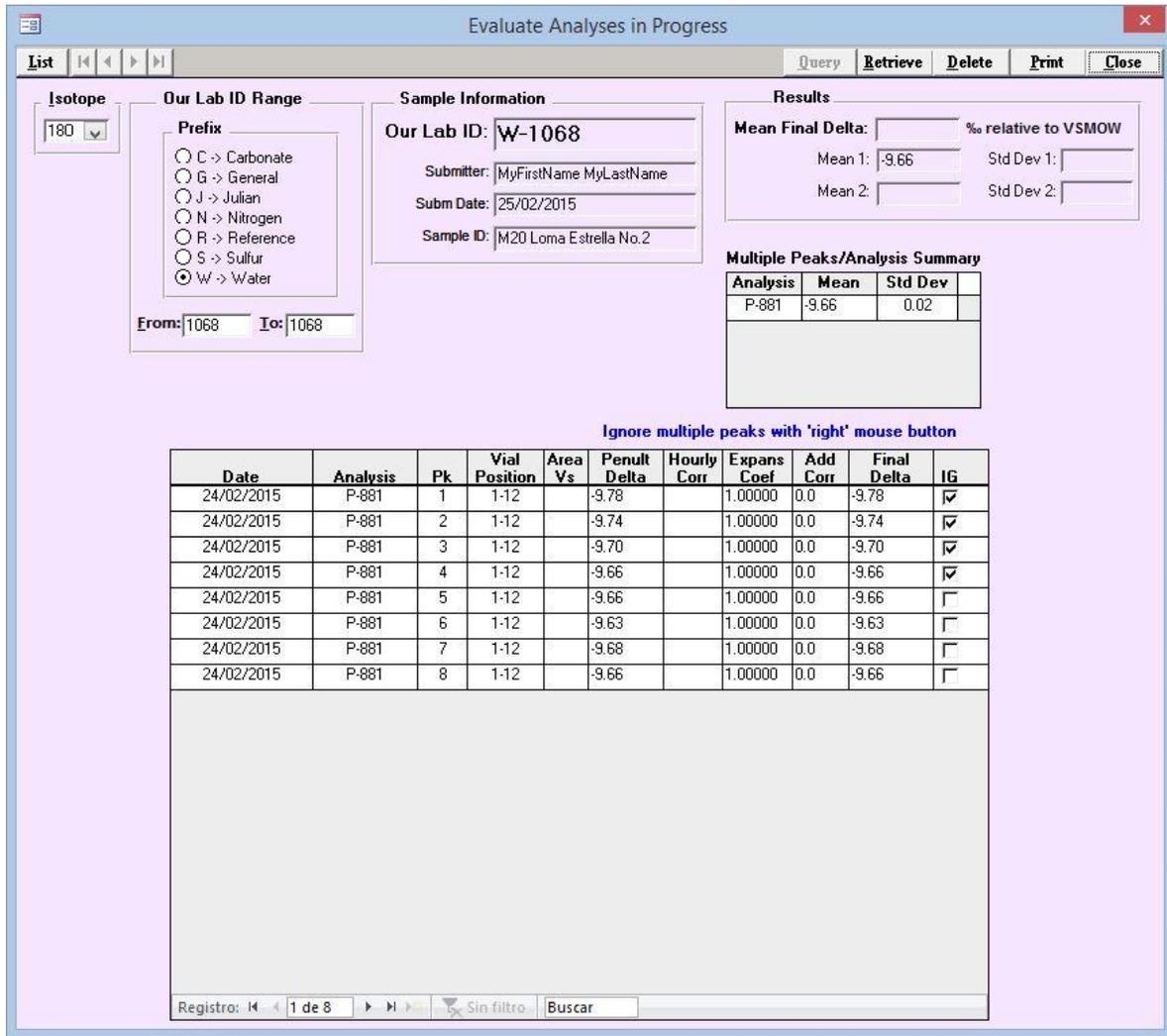


Figura 42 Progreso del análisis de  $\delta^{18}\text{O}$  en el Pozo Loma Estrella No. 2.

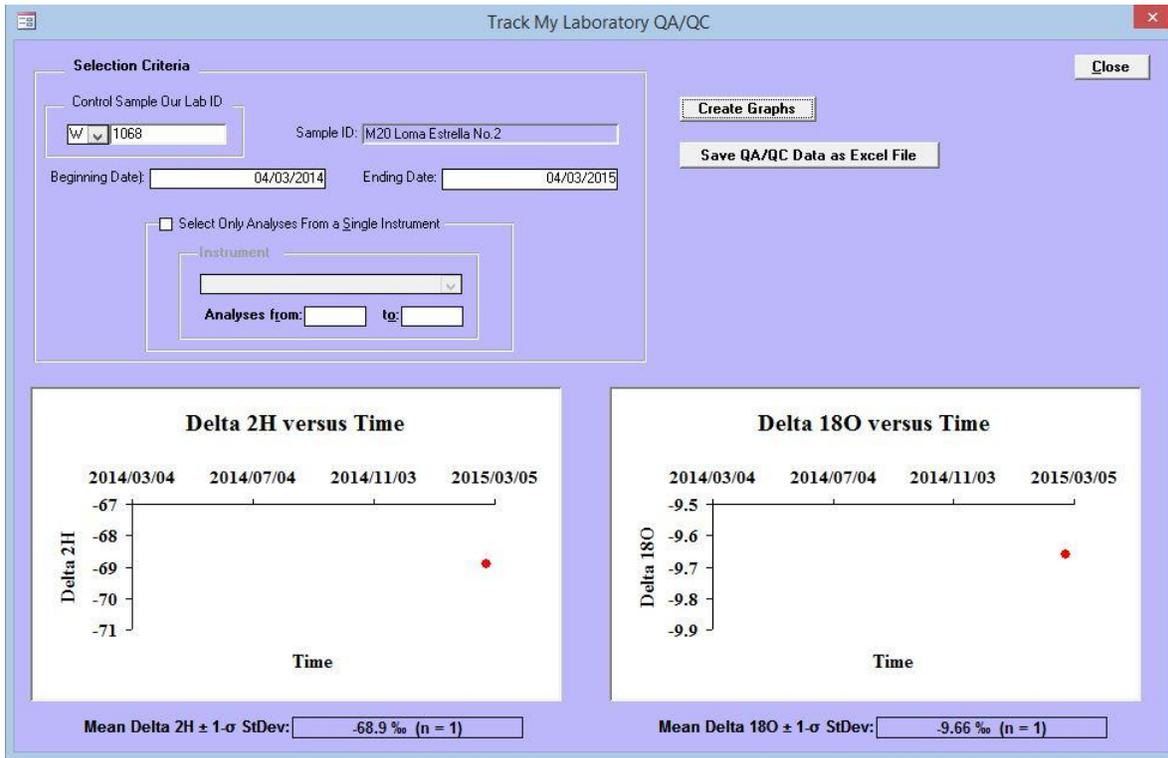


Figura 43 Concentración de  $\delta^2\text{H}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  en el Pozo Loma Estrella No. 2.

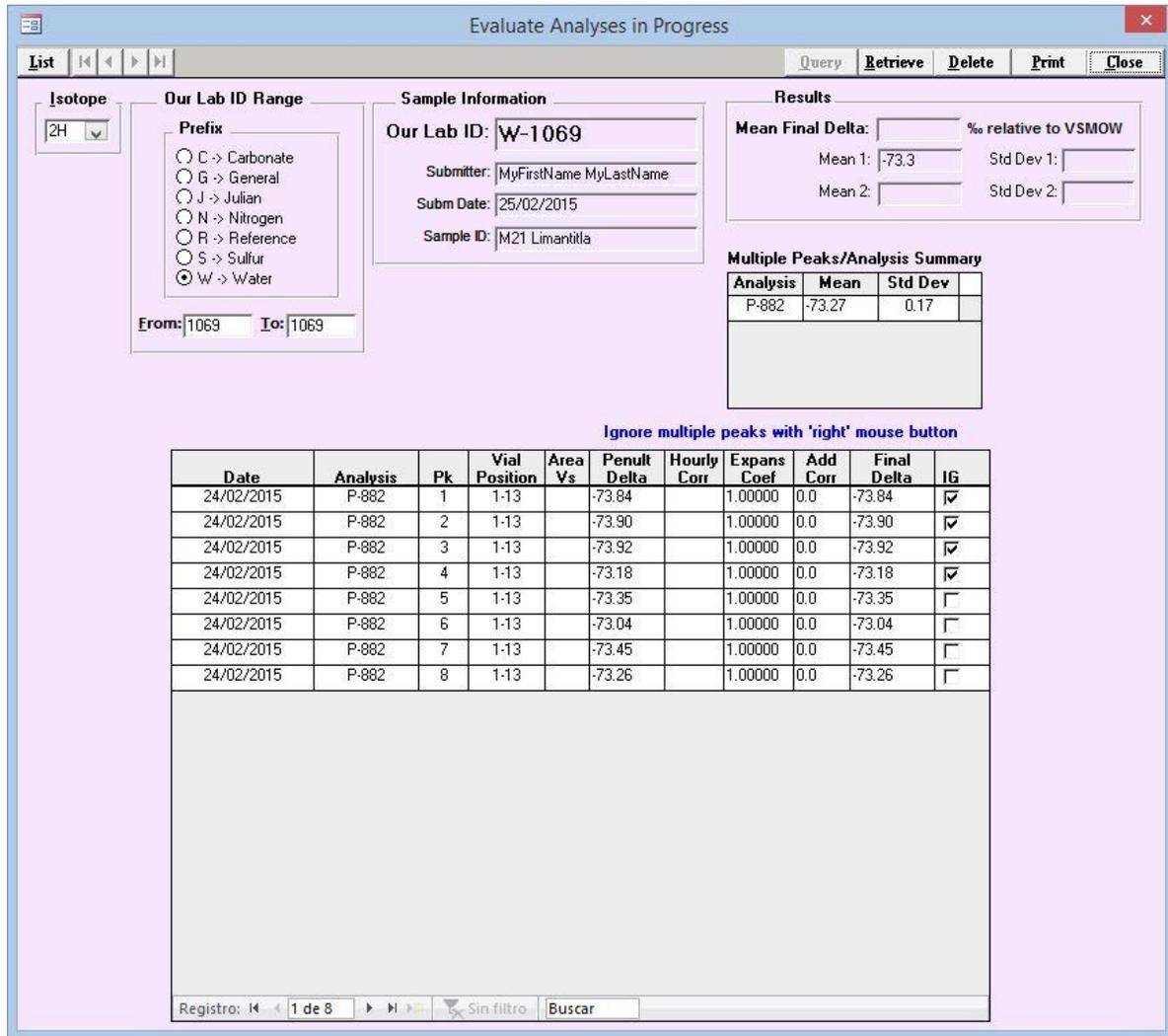


Figura 44 Progreso del análisis de  $\delta^2\text{H}$  en el Pozo Limantilla.

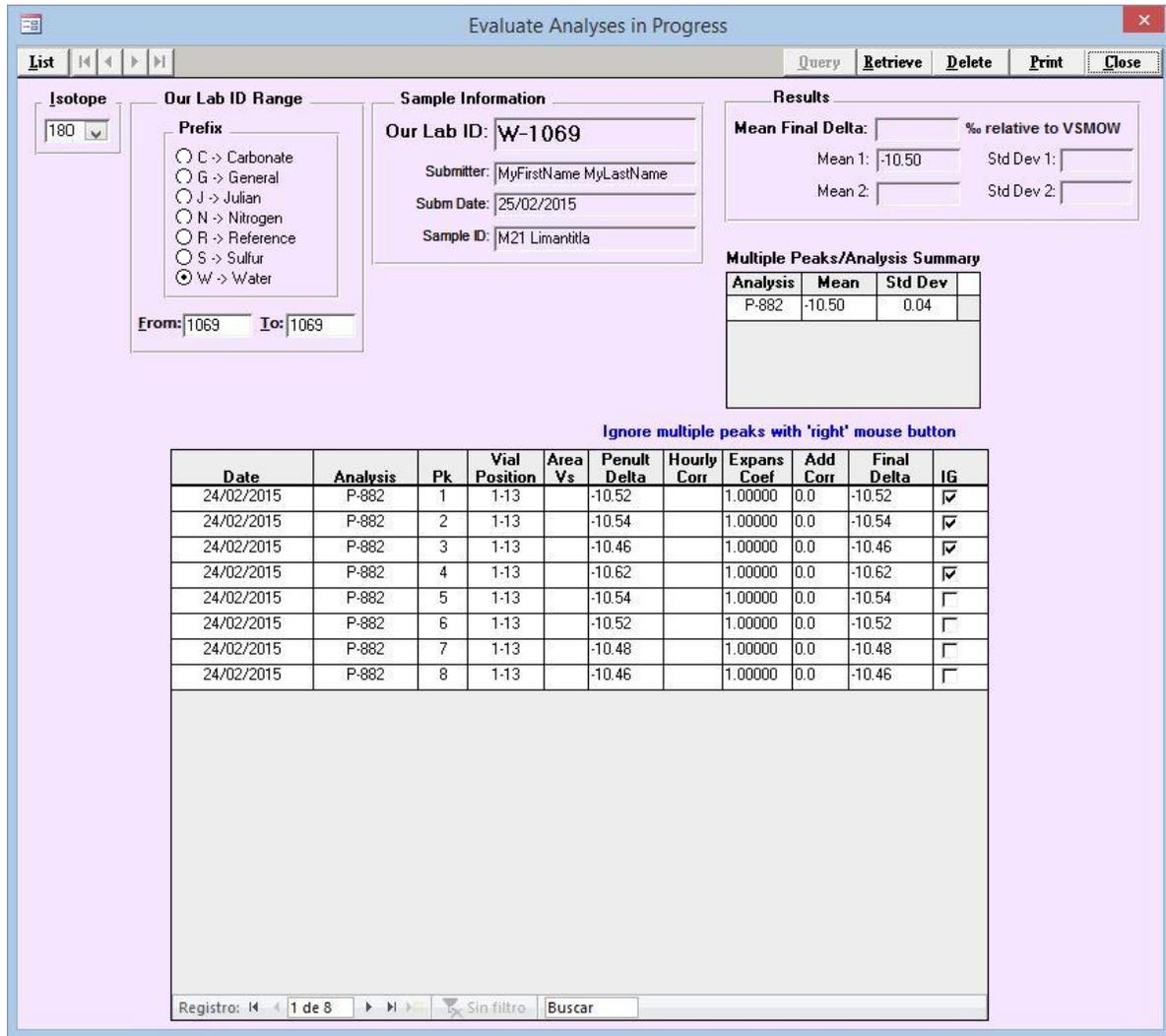


Figura 45 Progreso del análisis de  $\delta^{18}\text{O}$  en el Pozo Limantitla.

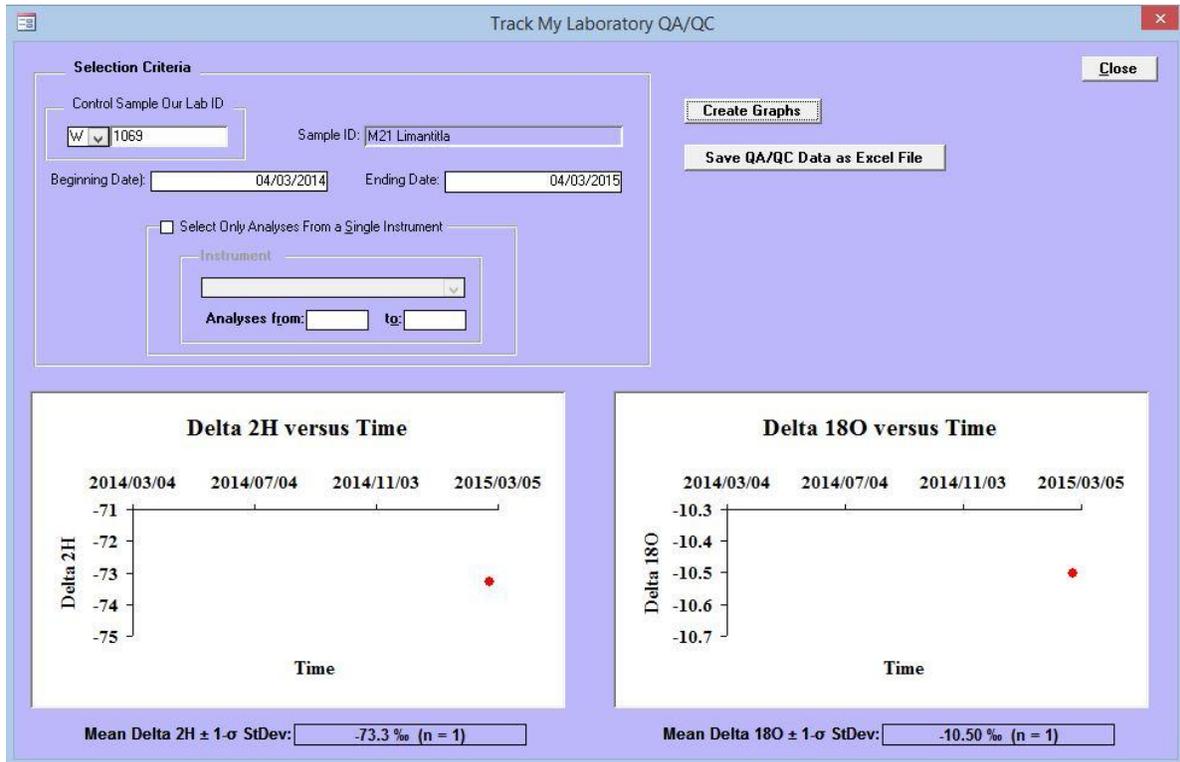


Figura 46 Concentración de  $\delta^2\text{H}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  en el Pozo Limantitla.

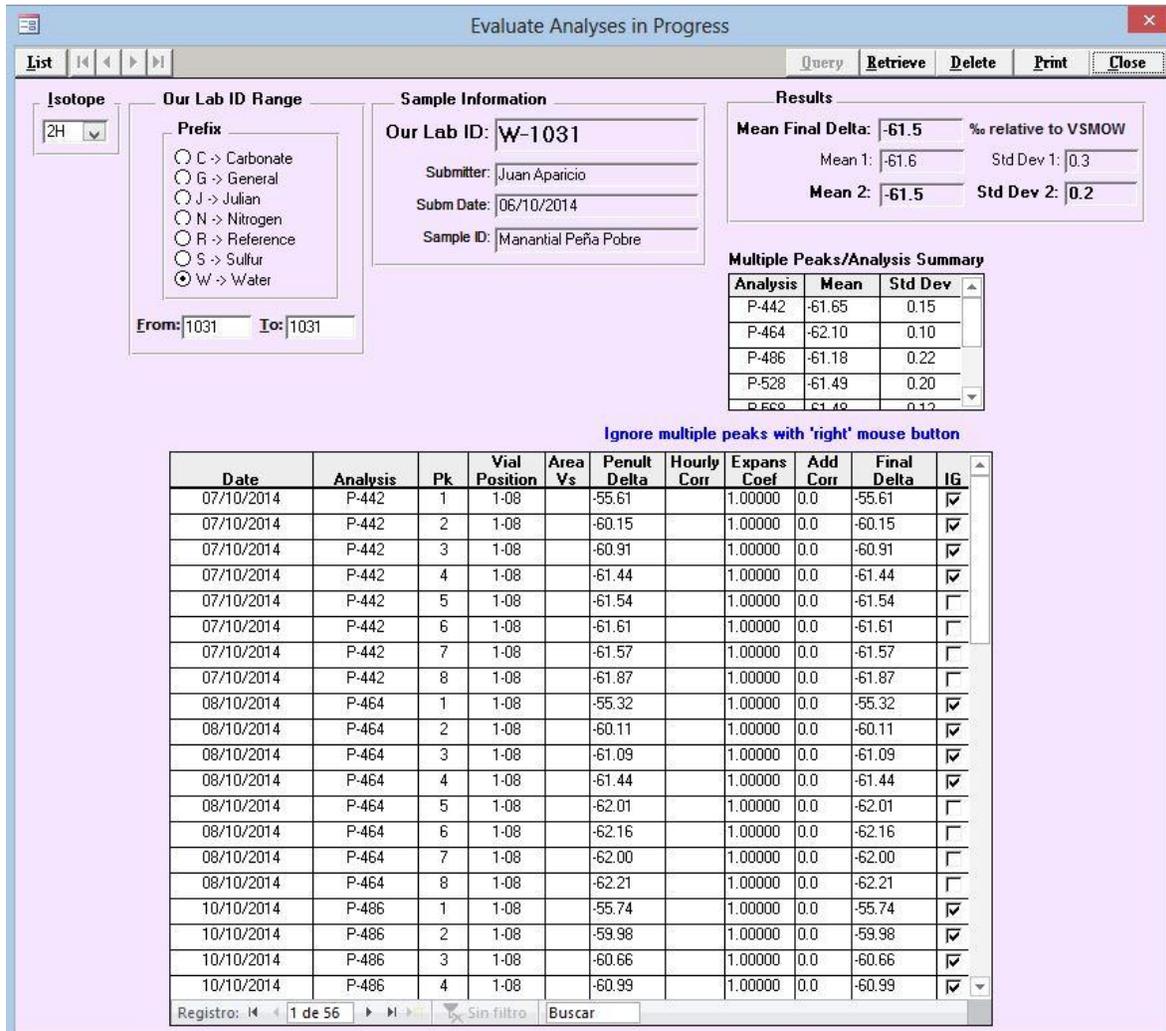


Figura 47 Progreso del análisis de  $\delta^2\text{H}$  en el Manantial Peña Pobre.

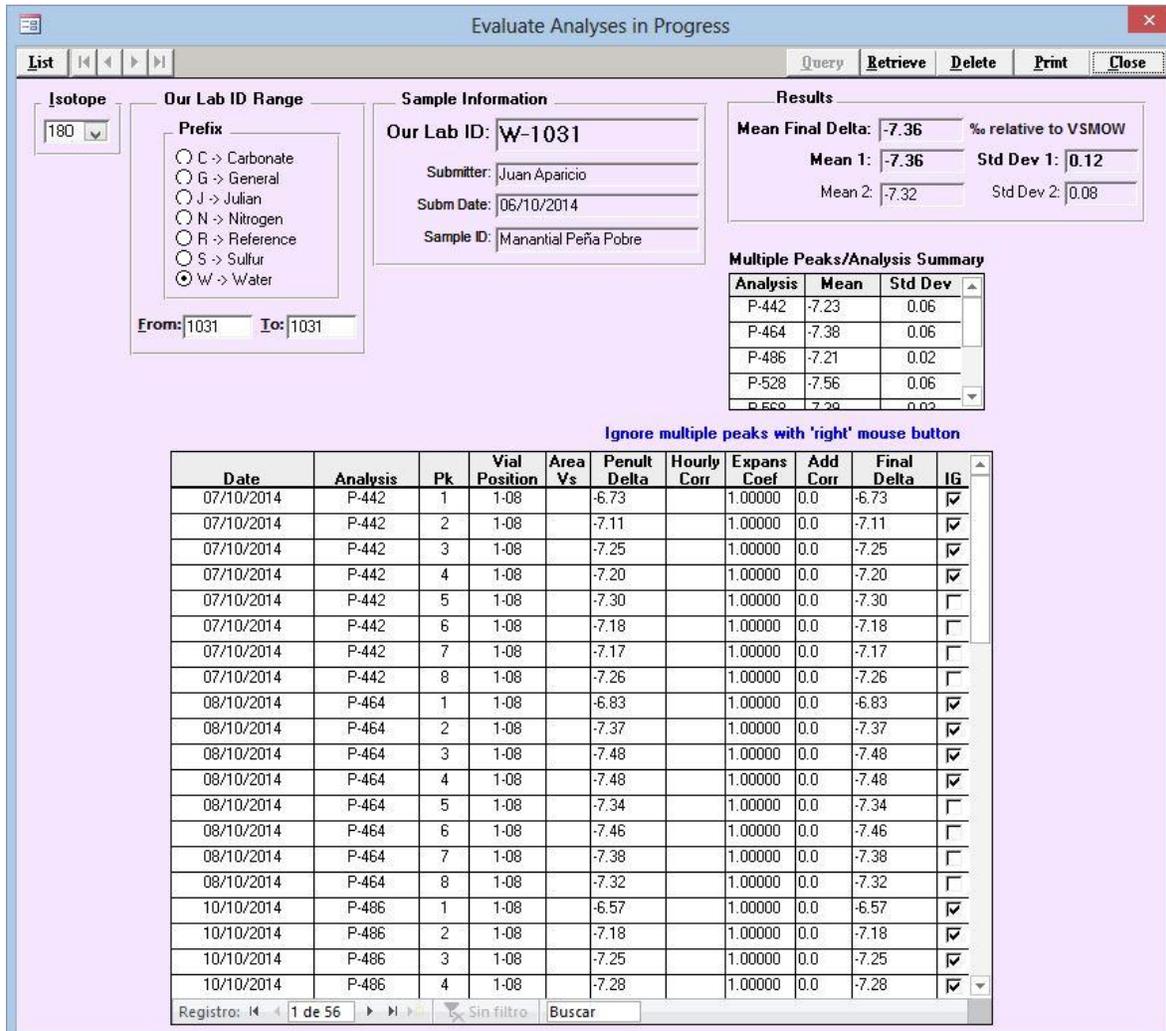


Figura 48 Progreso del análisis de  $\delta^{18}\text{O}$  en el Manantial Peña Pobre.

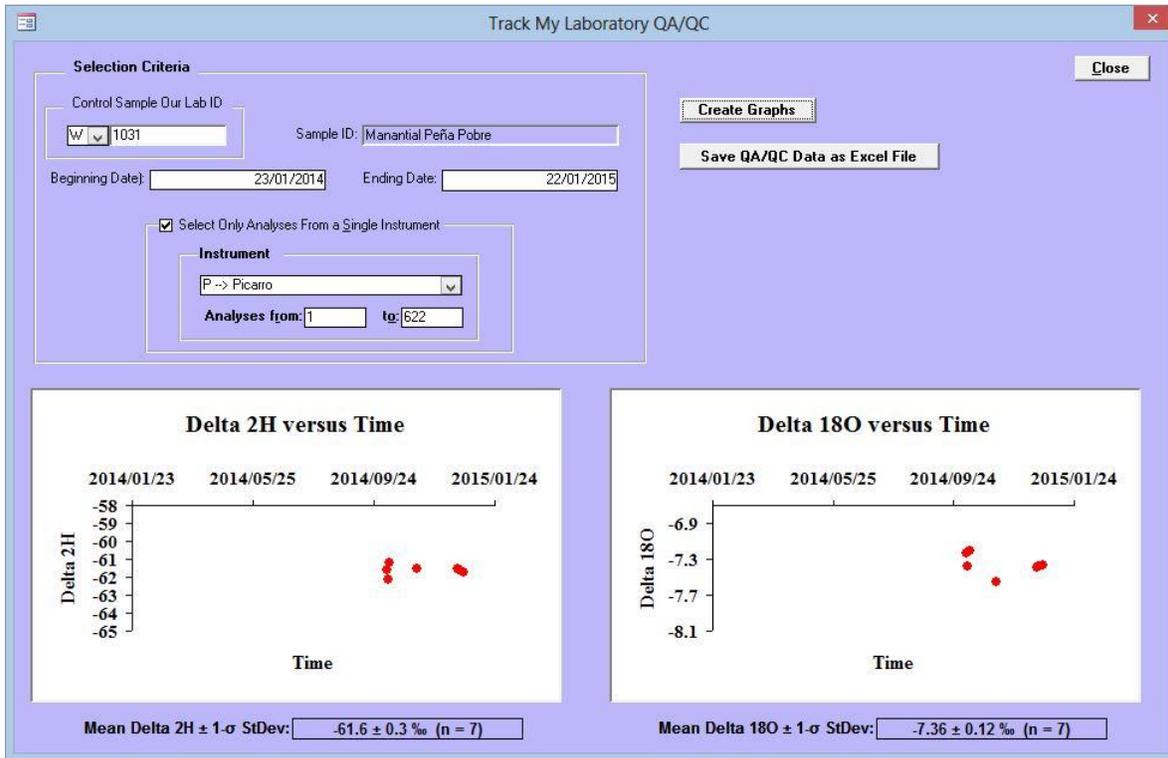


Figura 49 Concentración de  $\delta^2\text{H}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  en el Manantial Peña Pobre.

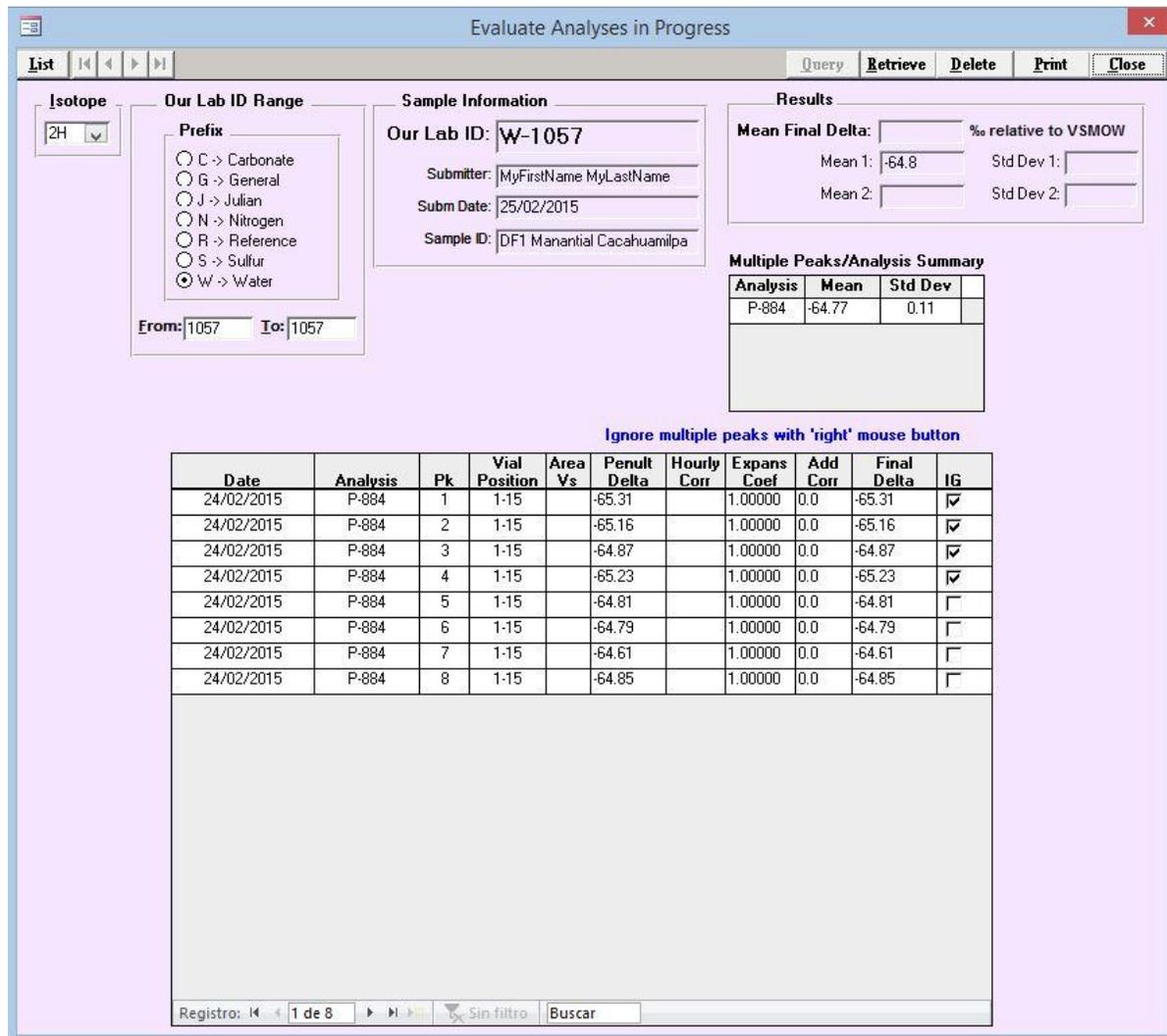


Figura 50 Progreso del análisis de  $\delta^2\text{H}$  en el Manantial Cacahuamilpa.

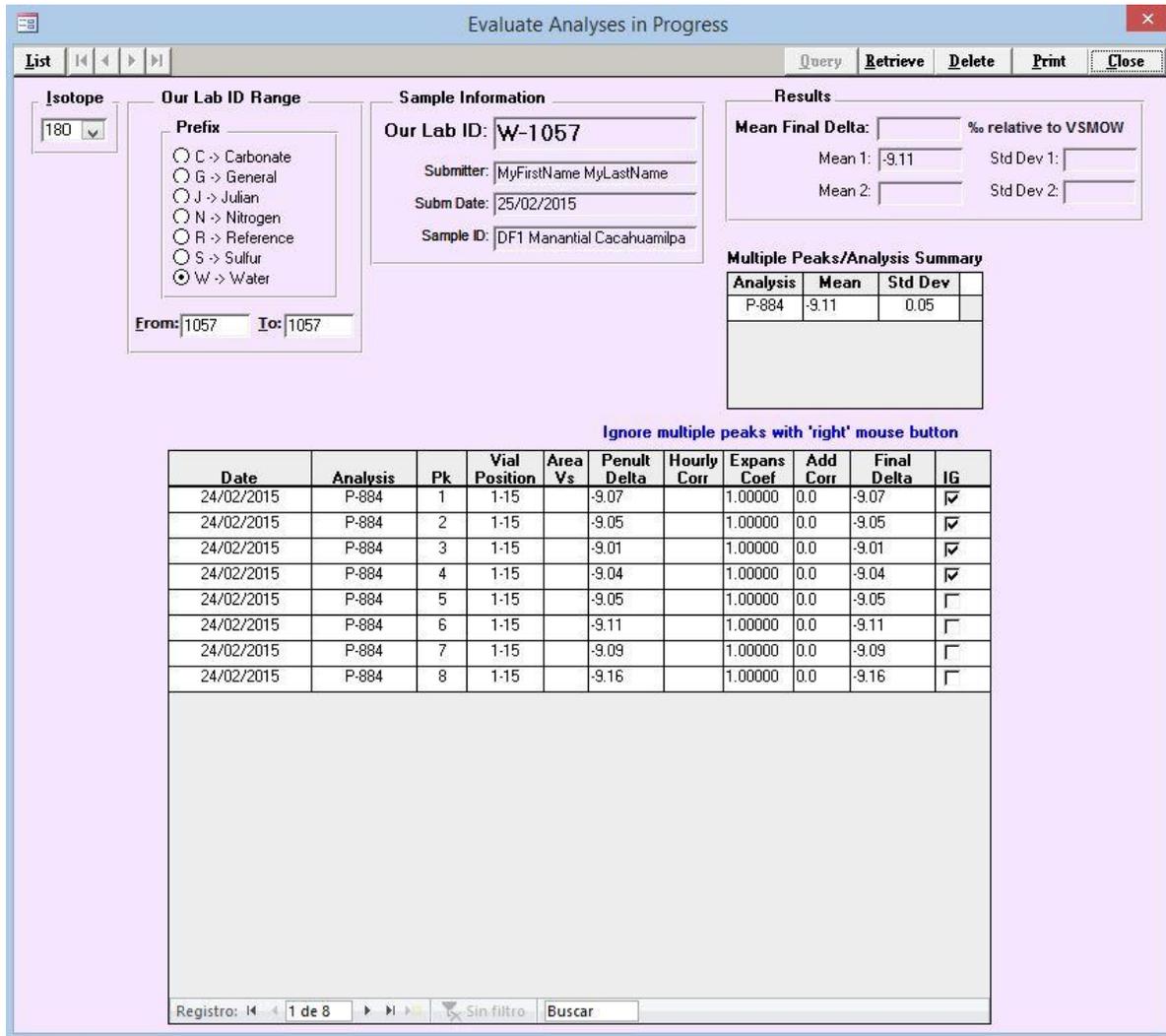


Figura 51 Progreso del análisis de  $\delta^{18}\text{O}$  en el Manantial Cacahuamilpa.

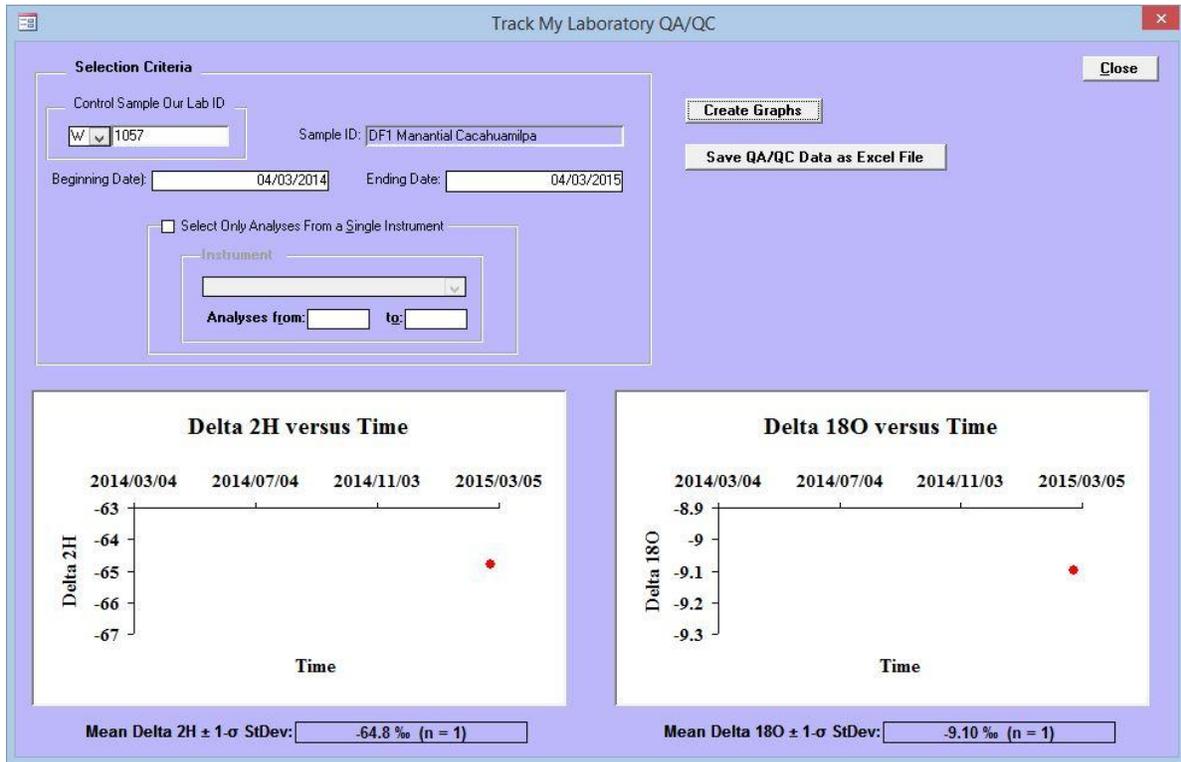


Figura 52 Concentración de  $\delta^2\text{H}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  en el Manantial Cacahuamilpa.

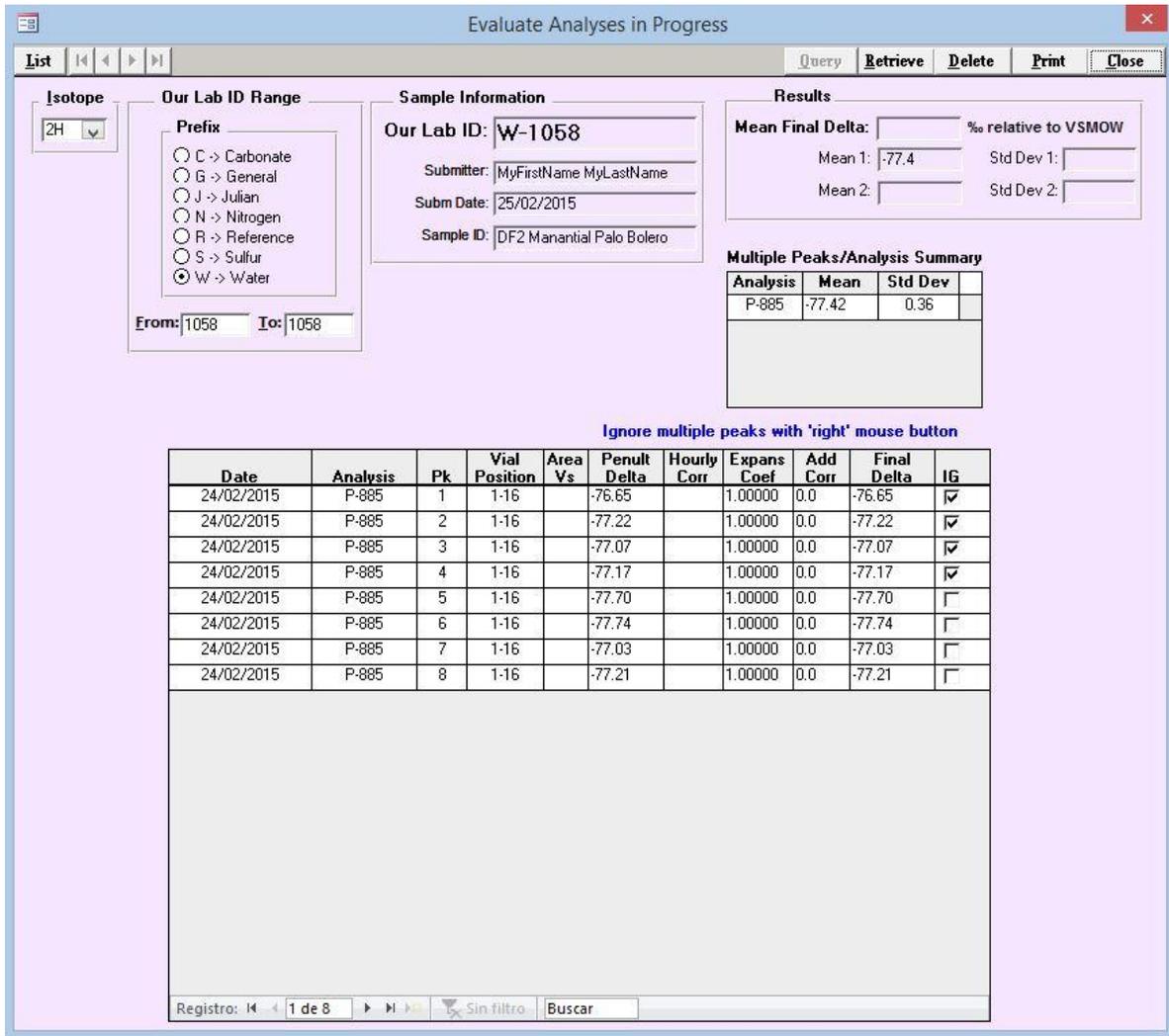


Figura 53 Progreso del análisis de  $\delta^2\text{H}$  en el Manantial Palo Bolero.

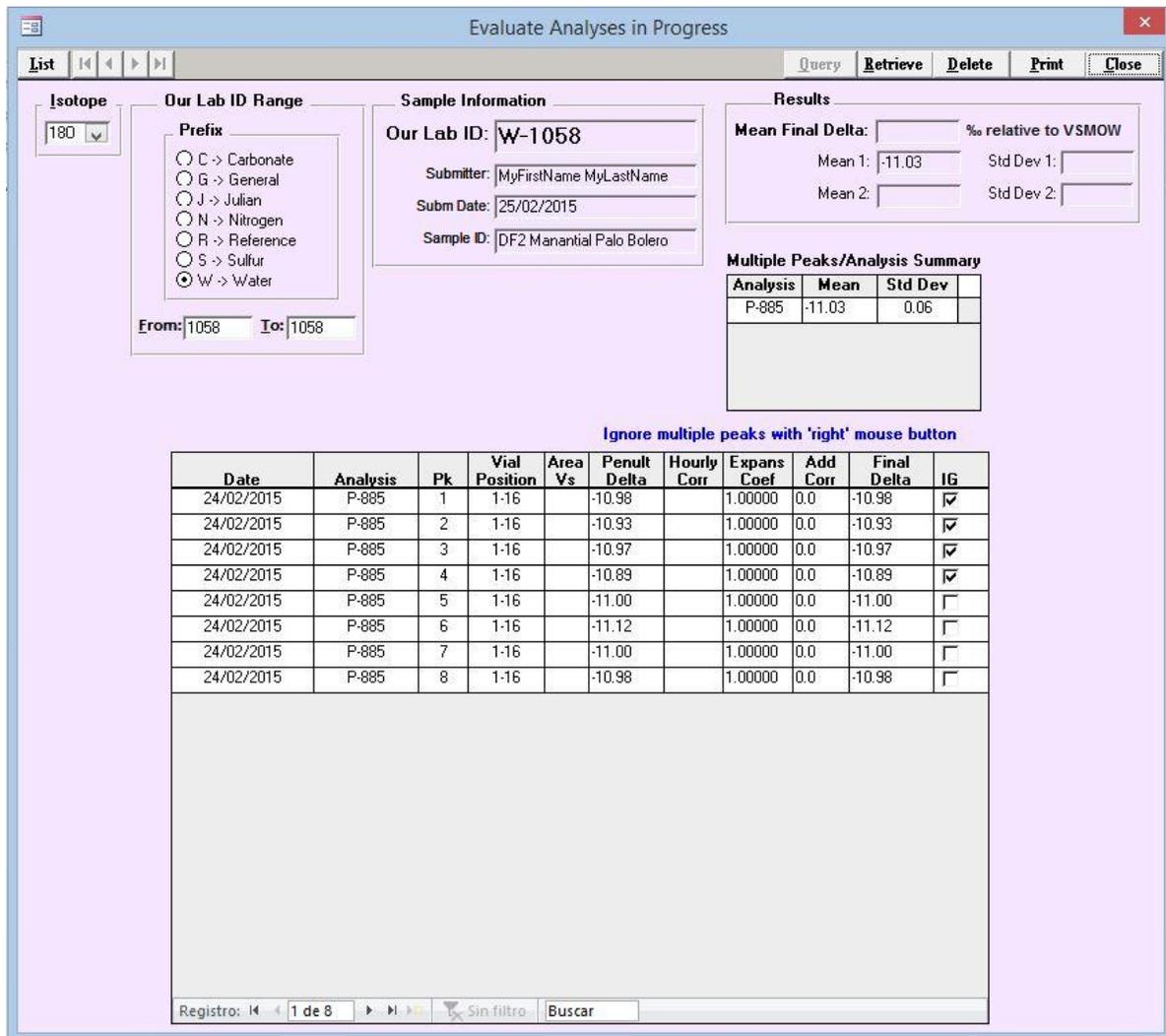


Figura 54 Progreso del análisis de  $\delta^{18}\text{O}$  en el Manantial Palo Bolero.

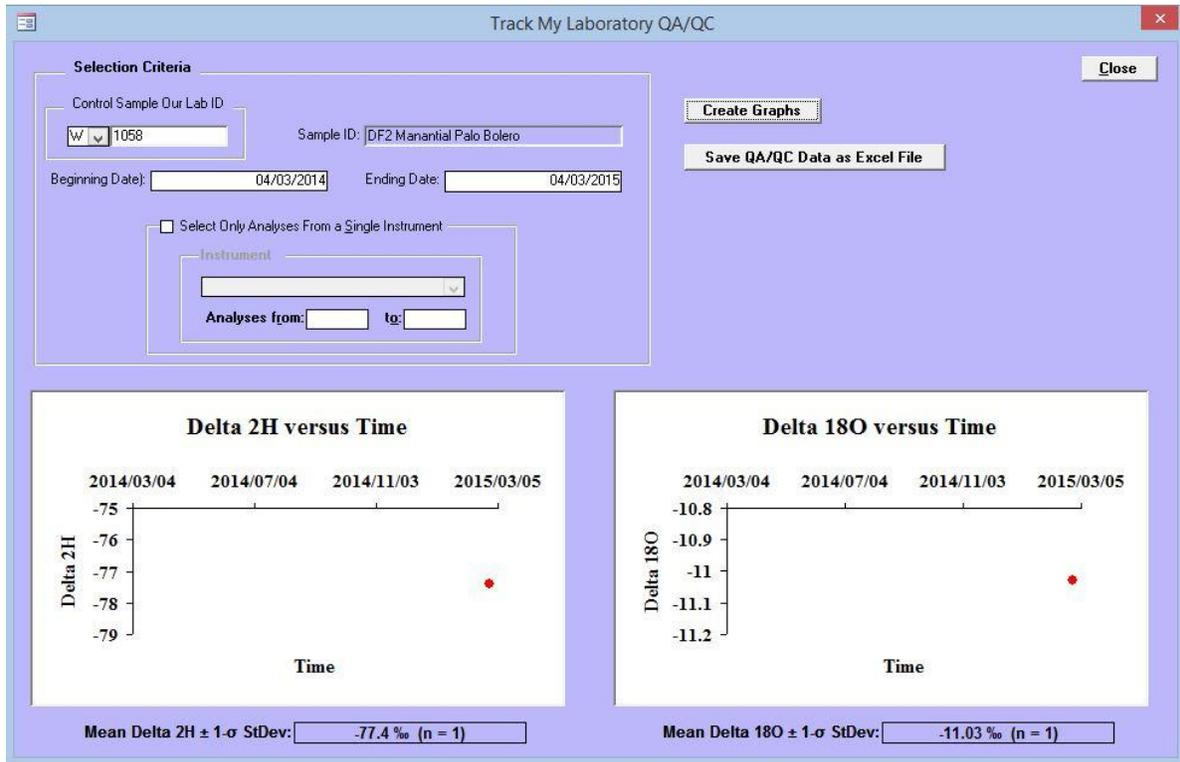


Figura 55 Concentración de  $\delta^2\text{H}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  en el Manantial Palo Bolero.

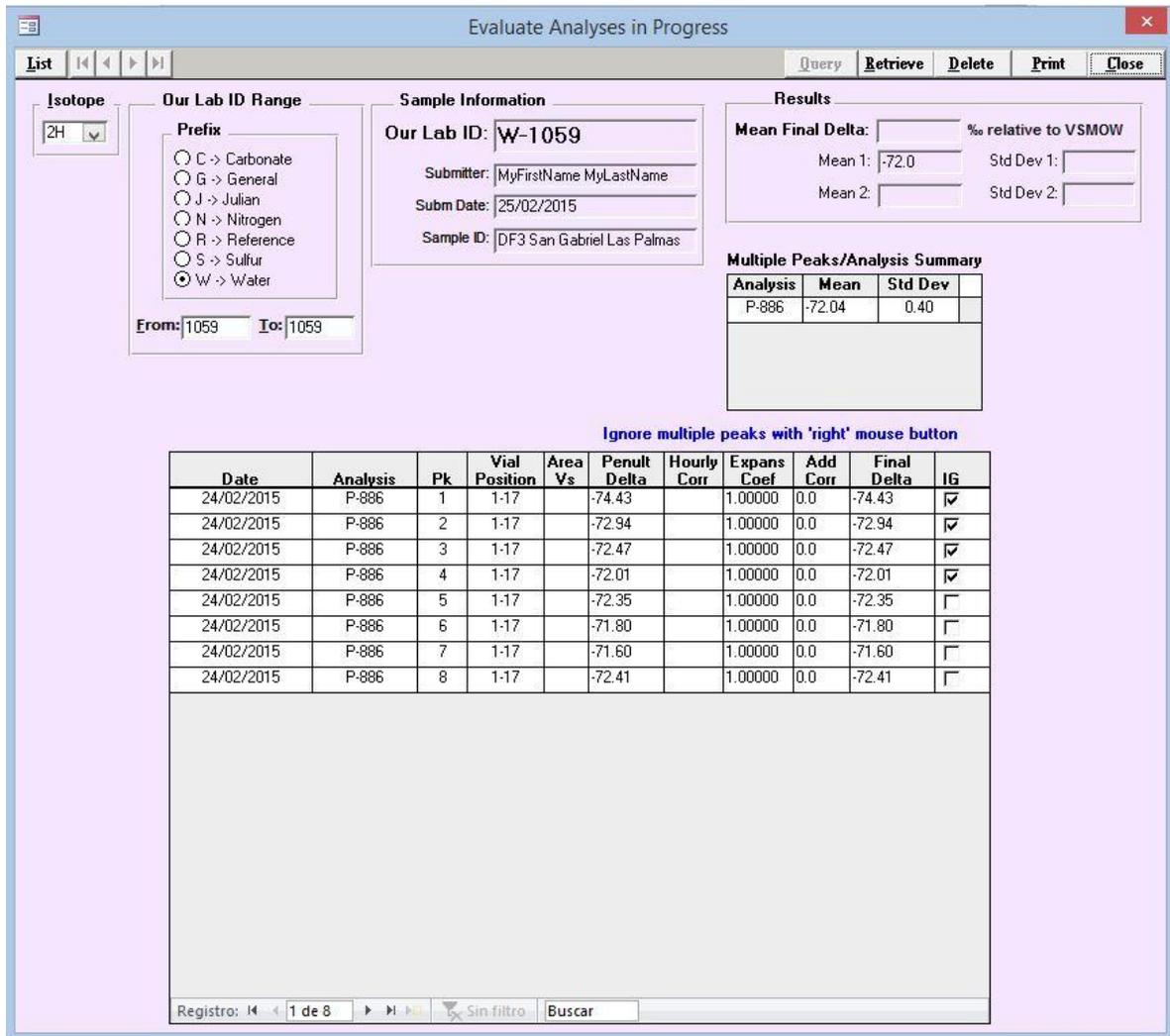


Figura 56 Progreso del análisis de  $\delta^2\text{H}$  en el Pozo San Gabriel las Palmas.

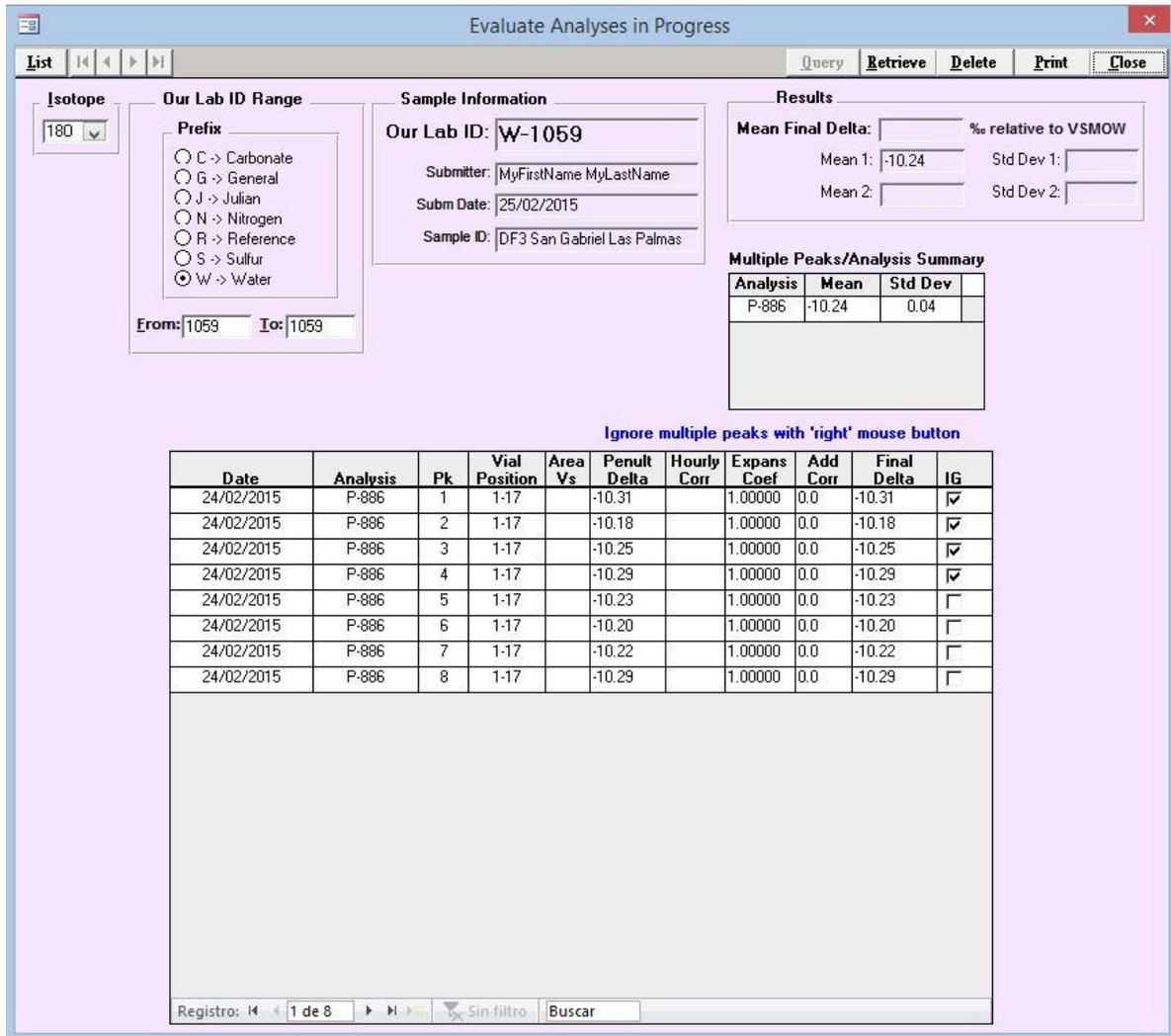


Figura 57 Progreso del análisis de  $\delta^{18}\text{O}$  en el Pozo San Gabriel las Palmas.

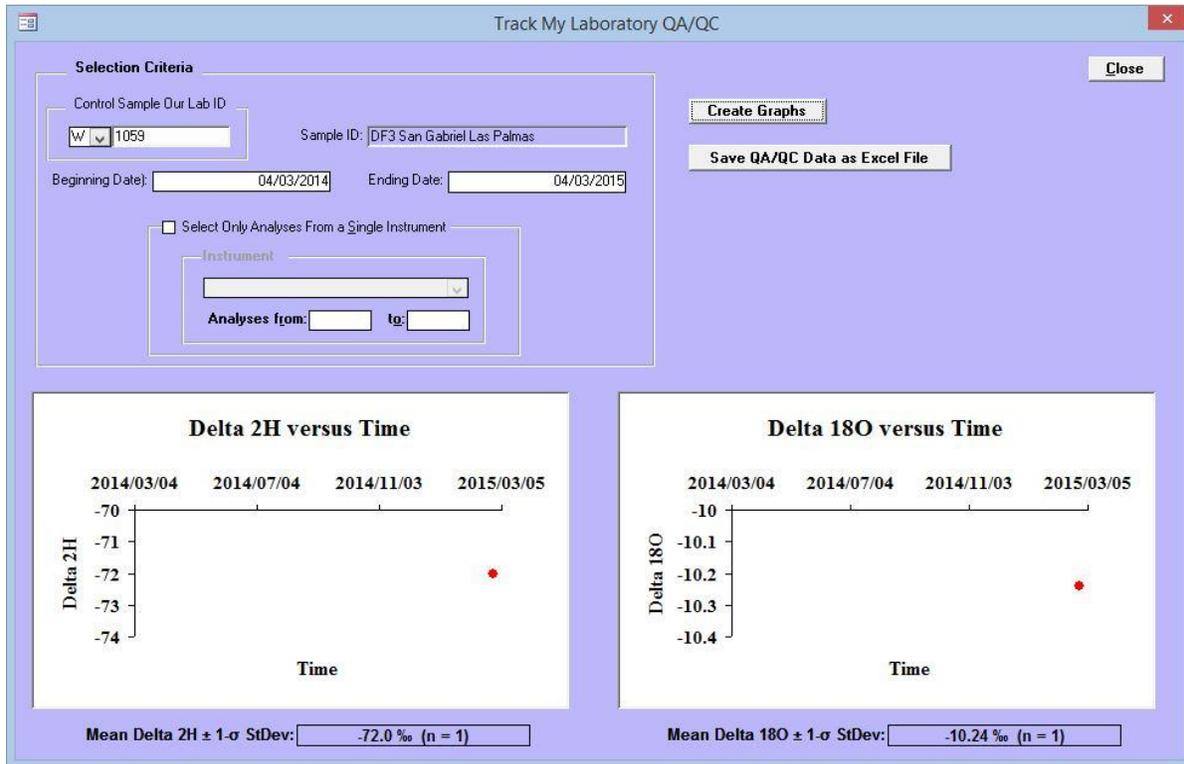
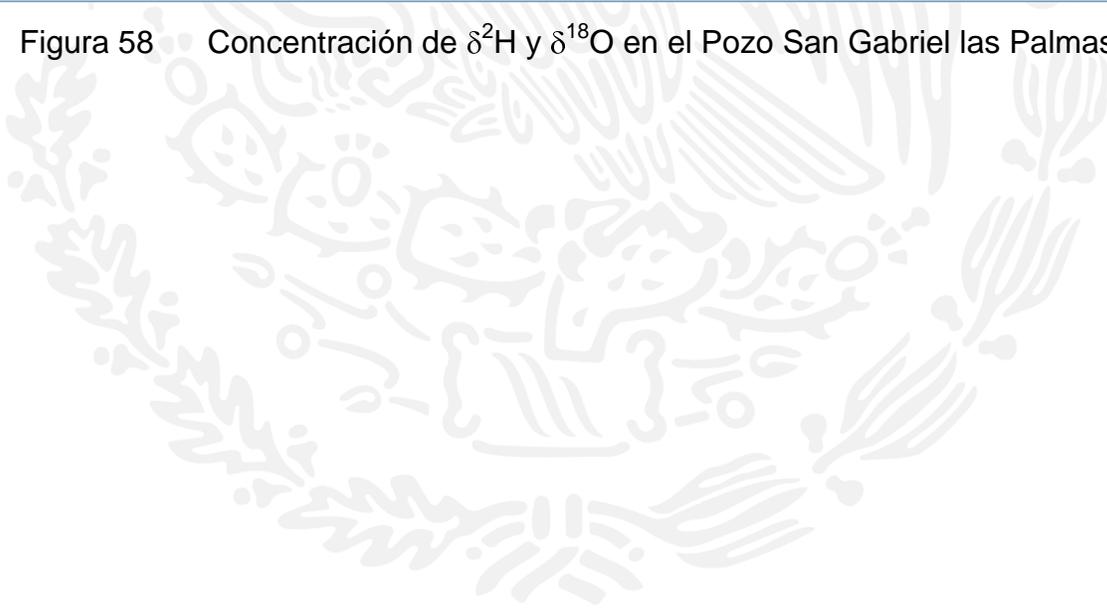


Figura 58 Concentración de  $\delta^2\text{H}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  en el Pozo San Gabriel las Palmas.



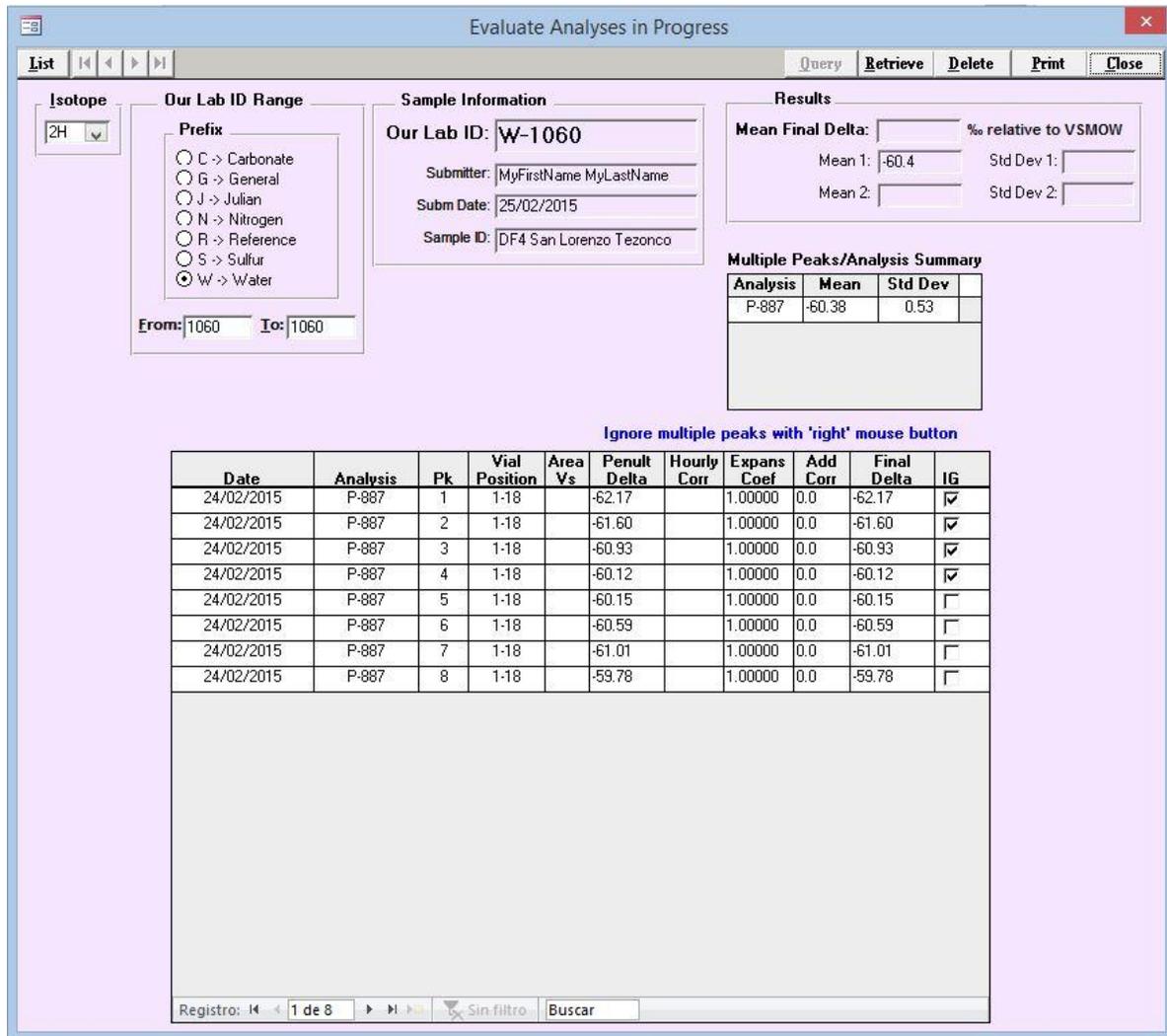


Figura 59 Progreso del análisis de  $\delta^2\text{H}$  en el Pozo San Lorenzo Tezonco.

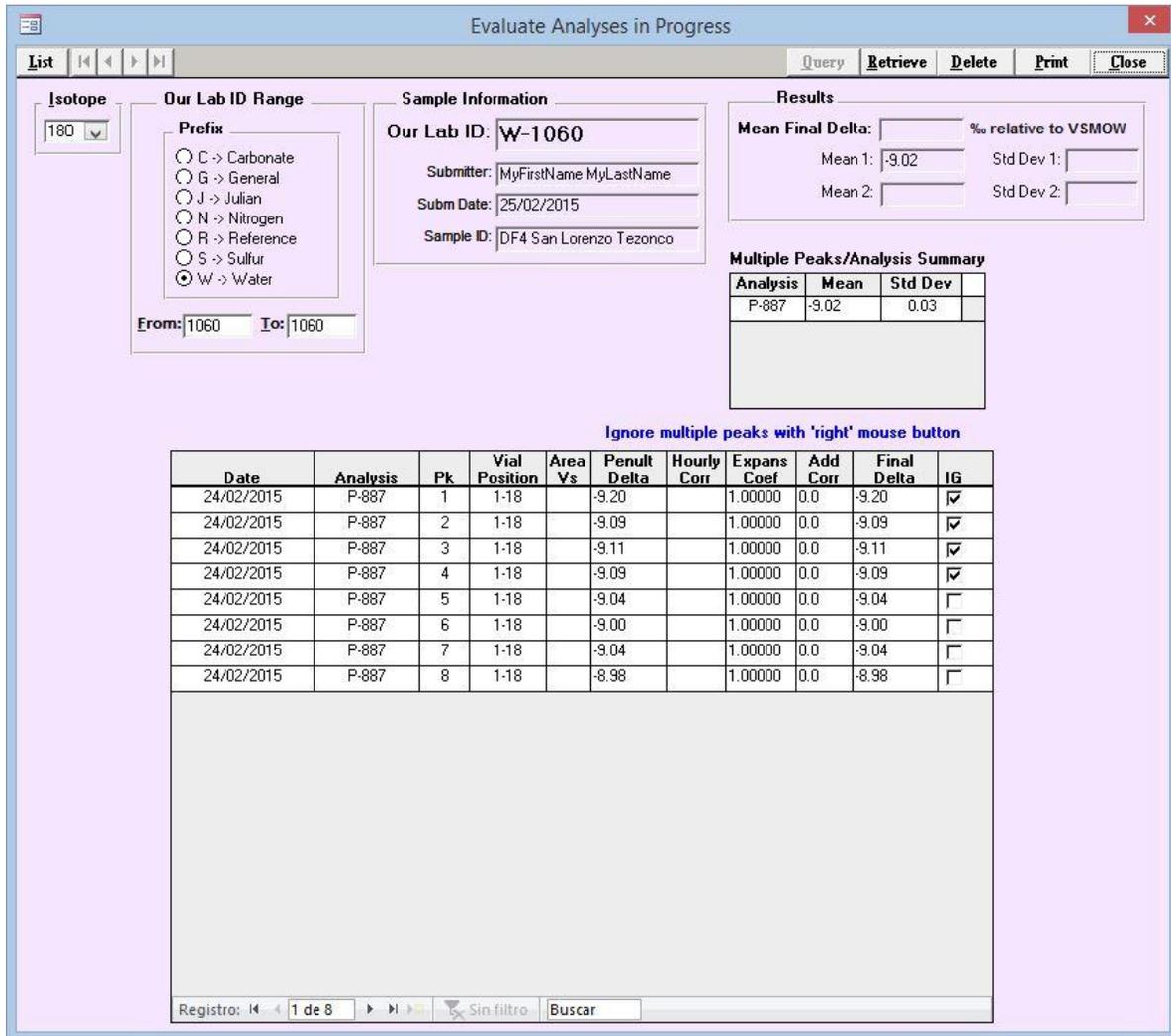


Figura 60 Progreso del análisis de  $\delta^{18}\text{O}$  en el Pozo San Lorenzo Tezonco.

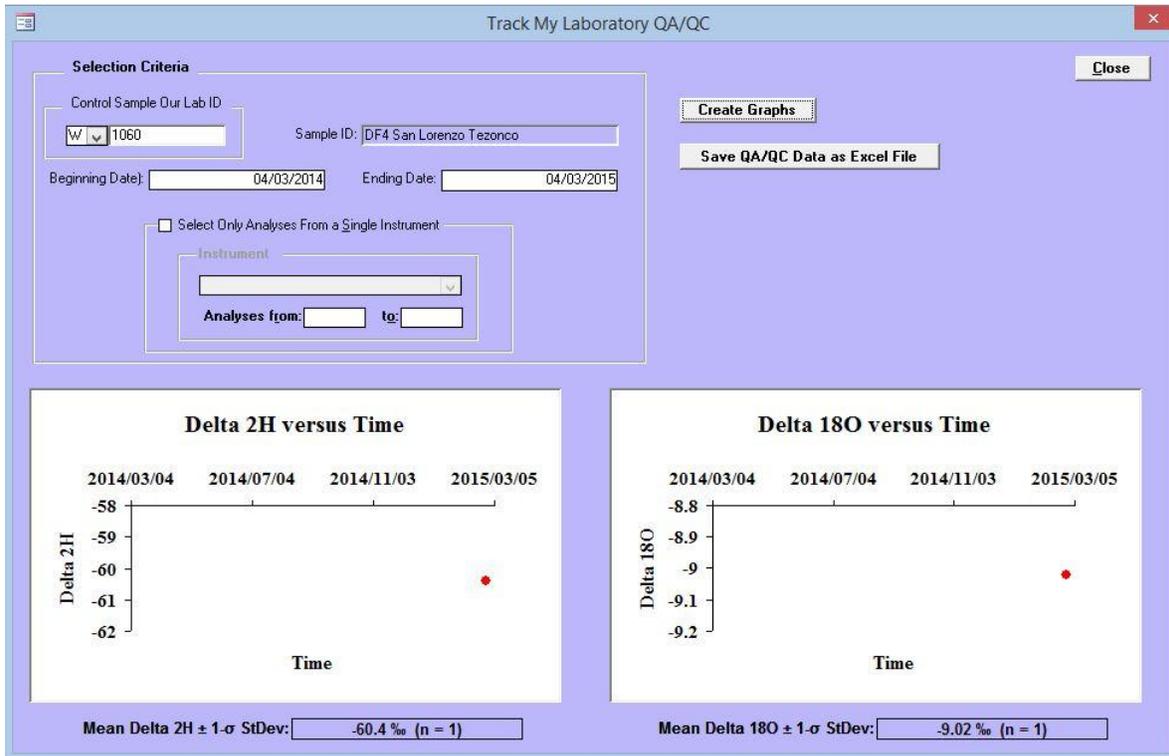


Figura 61 Concentración de  $\delta^2\text{H}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  en el Pozo San Lorenzo Tezonco.

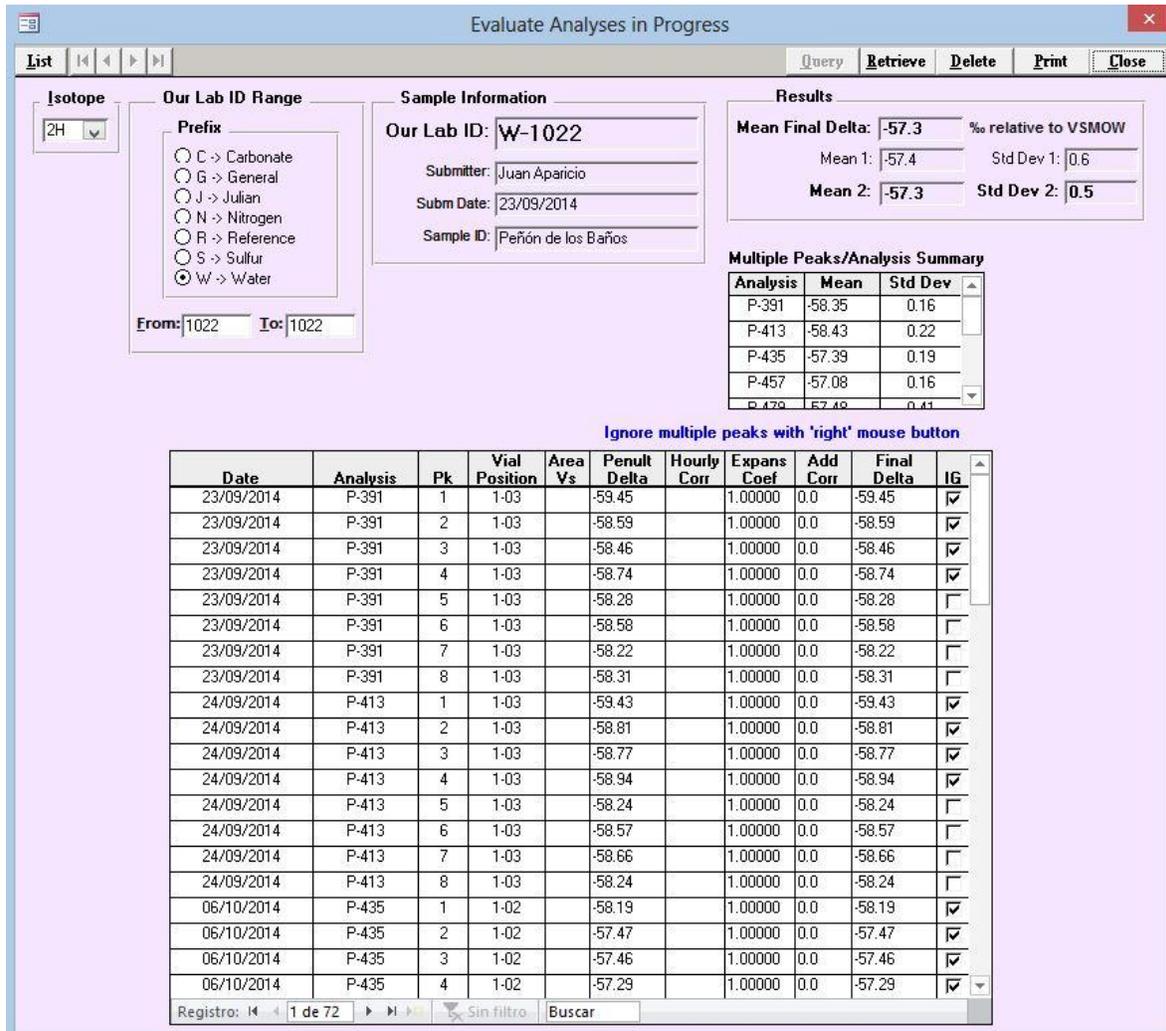


Figura 62 Progreso del análisis de  $\delta^2\text{H}$  en el Pozo Peñón de los Baños.

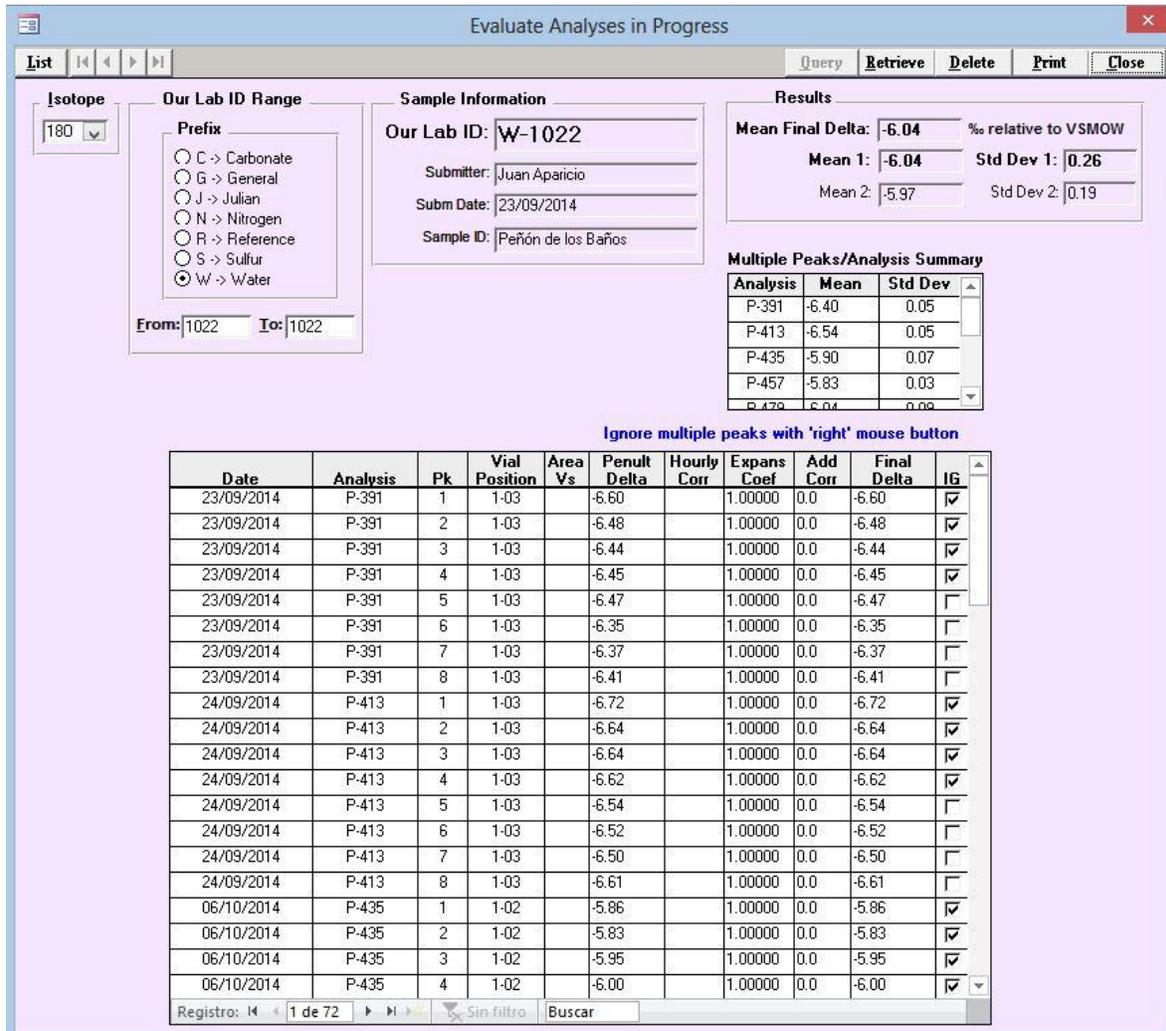


Figura 63 Progreso del análisis de  $\delta^{18}\text{O}$  en el Pozo Peñón de los Baños.

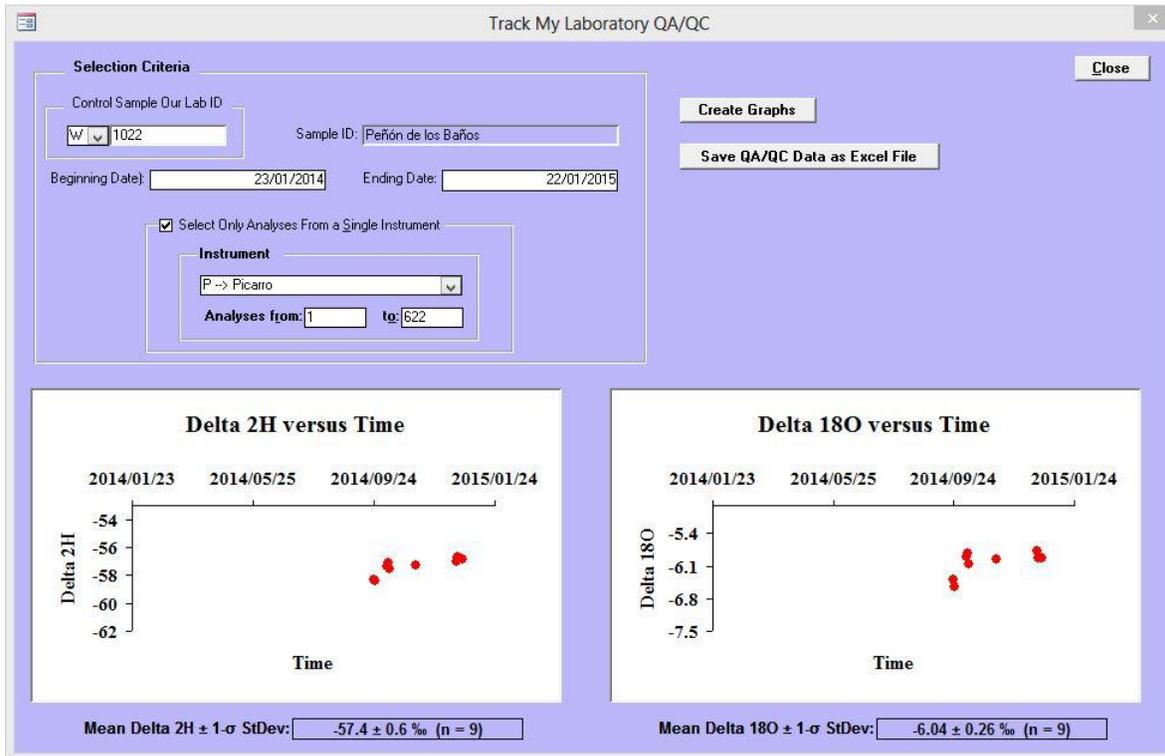


Figura 64 Concentración de  $\delta^2\text{H}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  en el Pozo Peñón de los Baños.

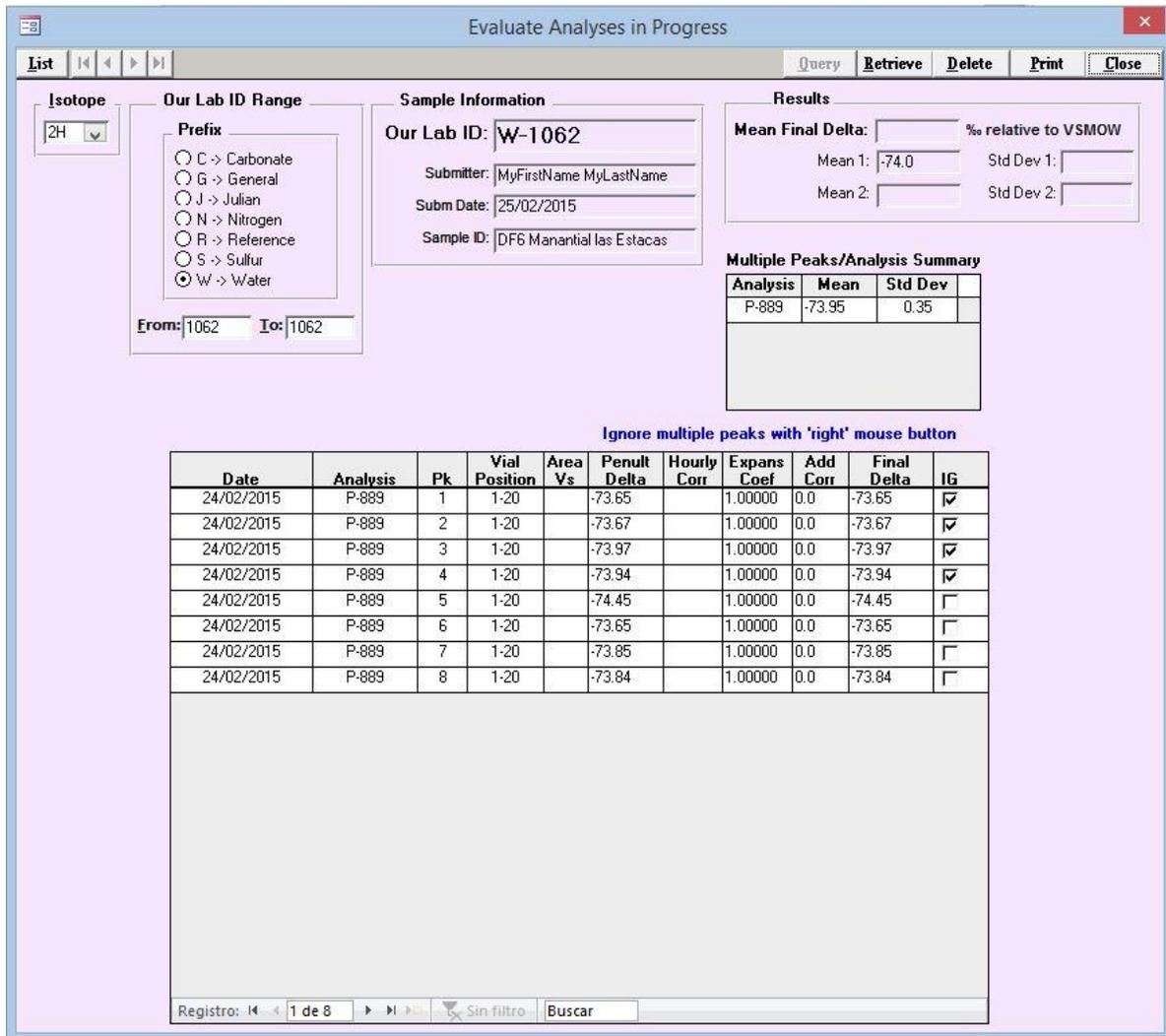


Figura 65 Progreso del análisis de  $\delta^2\text{H}$  en el Manantial Las Estacas.

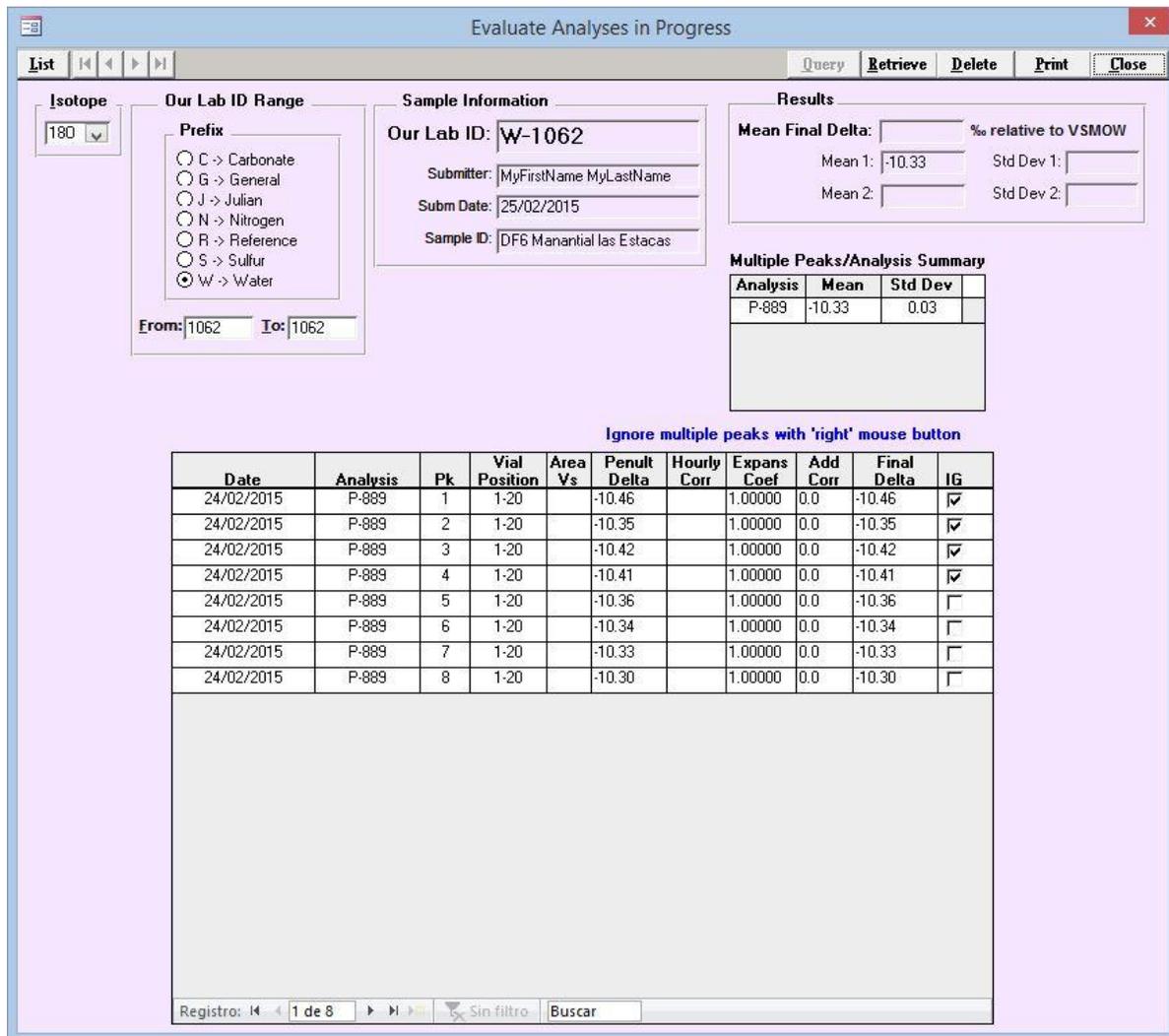


Figura 66 Progreso del análisis de  $\delta^{18}\text{O}$  en el Manantial Las Estacas.

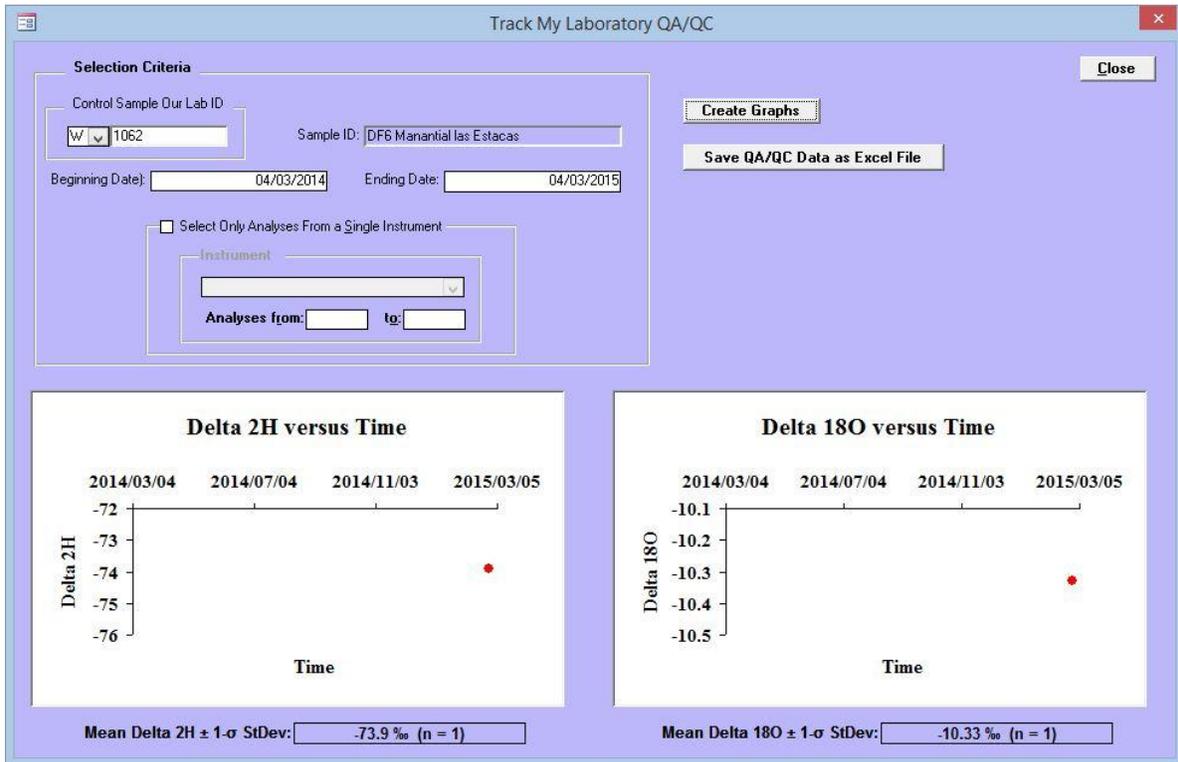


Figura 67 Concentración de  $\delta^2\text{H}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  en el Manantial Las Estacas.

Las Tabla 3 siguiente presenta el resumen de los resultados de las muestras de agua analizadas.

Tabla 3 Valores obtenidos de  $\delta^2\text{H}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  con Analizador Láser.

No.	Identifíer 2	Tipo	LONG_W	LAT_N	d18O	dD
M11	Casso	Pozo	479471.731206	2143738.138320	-10.90	-74.11
M12	Olivar de los Padres	Pozo	477930.579581	2138526.352390	-10.97	-75.10
M14	Panamericana	Pozo	484749.646611	2153758.124310	-10.15	-69.70
M15	La Pastora	Pozo	482108.808022	2159341.219770	-7.91	-66.63
M16	Tecomitl No.2	Pozo	493713.283574	2142329.693390	-9.86	-67.78
M17	Agrícola Oriental No.5	Pozo	491455.877154	2143071.987890	-9.13	-61.16
M18	Santa Cantarina No.2	Pozo	493299.929323	2136751.132610	-8.86	-60.55
M19	Panteón Civil No.2	Pozo	492145.128108	2138335.760800	-10.35	-70.49
M20	Loma Estrella No.2	Pozo	490337.781687	2136936.884810	-10.05	-69.13
M21	Limantitla	Pozo	481686.031842	2132032.436470	-10.89	-73.33
M22	Manantial Peña Pobre	Manantial	480405.764361	2133529.411750	-9.72	-68.09
DF1	Manantial Cacahuamilpa	Manantial	446014.404531	2064824.913070	-9.42	-64.78
DF2	Manantial Palo Bolero	Manantial	474859.578334	2075054.463080	-11.31	-77.24
DF3	San Gabriel Las Palmas	Pozo	463000.680173	2058053.018890	-10.54	-71.92
DF4	San Lorenzo Tezonco	Pozo	491089.949240	2142764.181250	-9.30	-60.08
DF5	Peñón de los Baños	Pozo	490900.718775	2149302.014190	-9.21	-65.60
DF6	Manantial las Estacas	Manantial	488022.935343	2071342.215330	-10.58	-73.58

De la Figura 68 a la Figura 71 se presenta la comparación de los resultados obtenidos con el Analizador Láser y el laboratorio de Arizona.

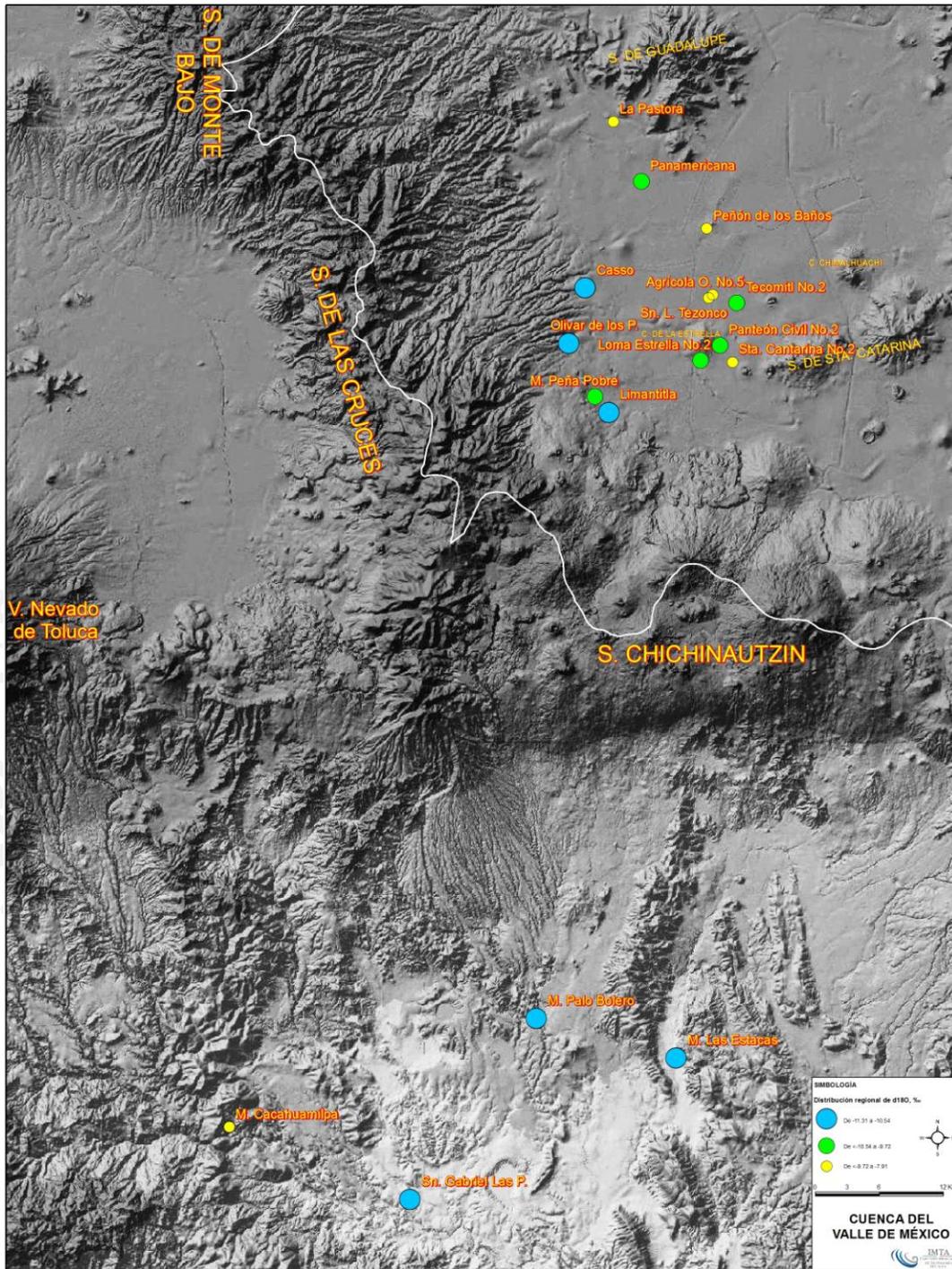


Figura 68 Distribución regional de Oxígeno 18, en ‰ en pozos profundos y manantiales del Valle de México (Analizador Láser).

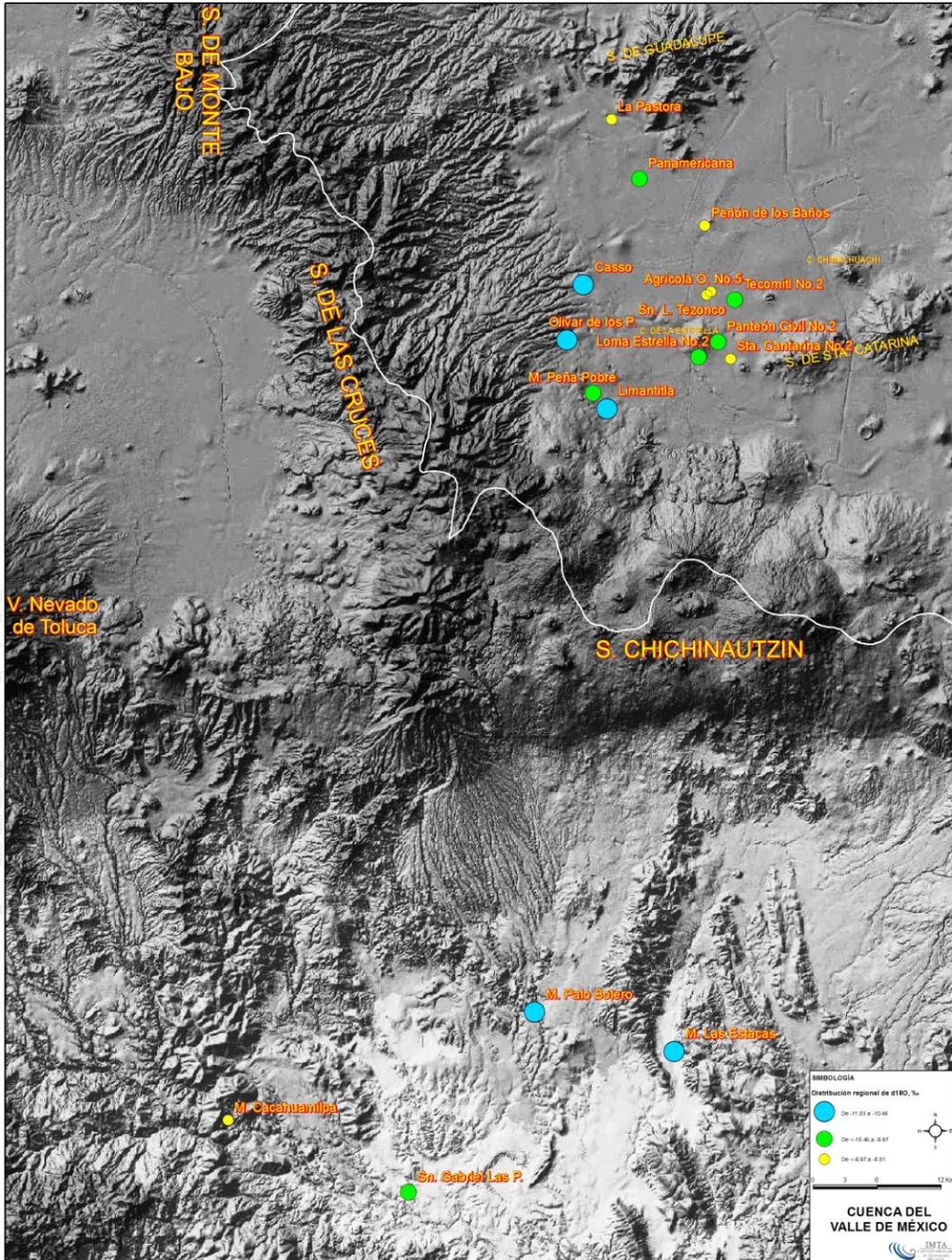


Figura 69 Distribución regional de Oxígeno 18, en ‰ en pozos profundos y manantiales del Valle de México (Laboratorio de Arizona).

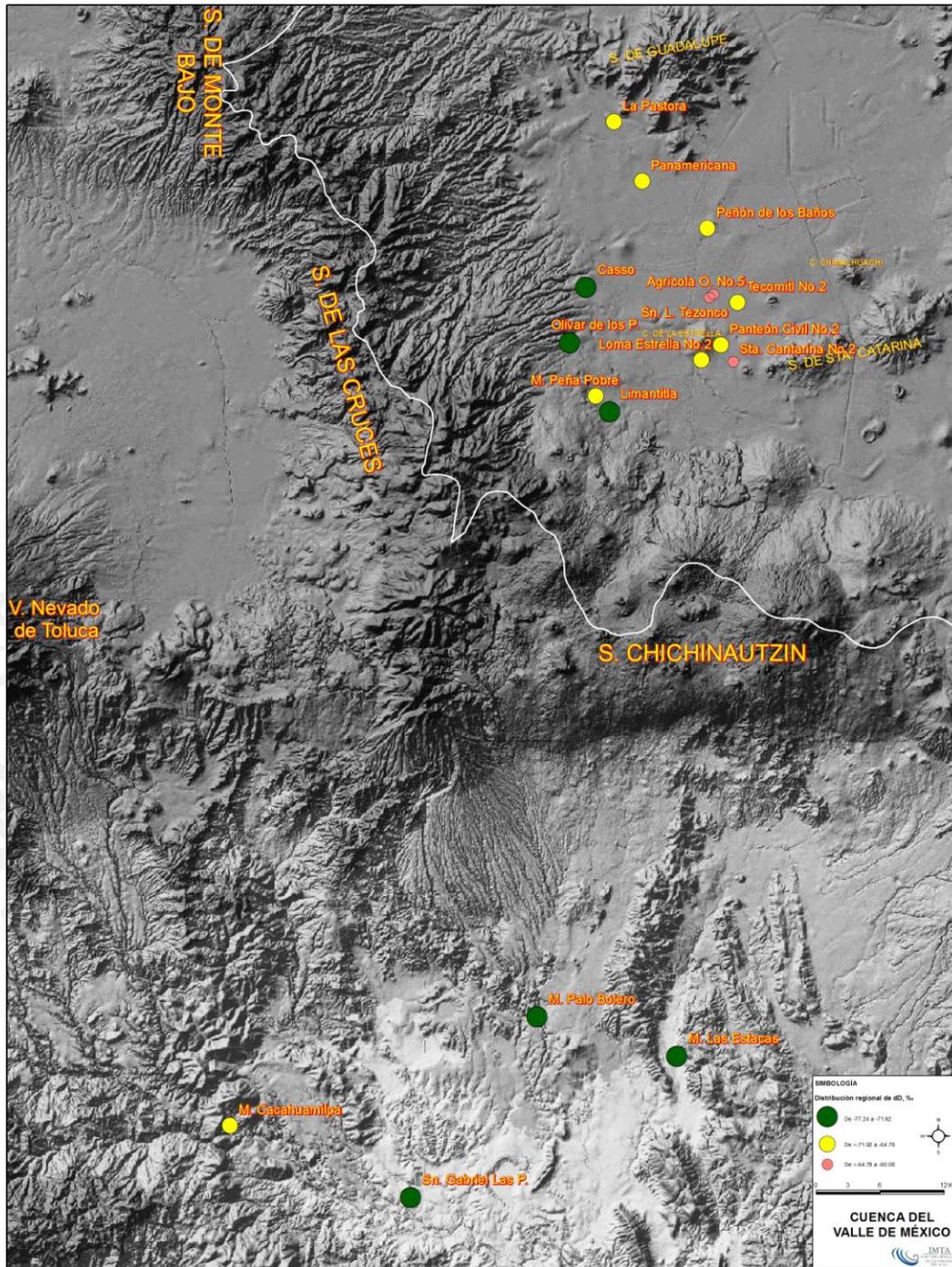


Figura 70 Distribución regional de Deuterio, en ‰ en pozos profundos y manantiales del Valle de México (Analizador Láser).

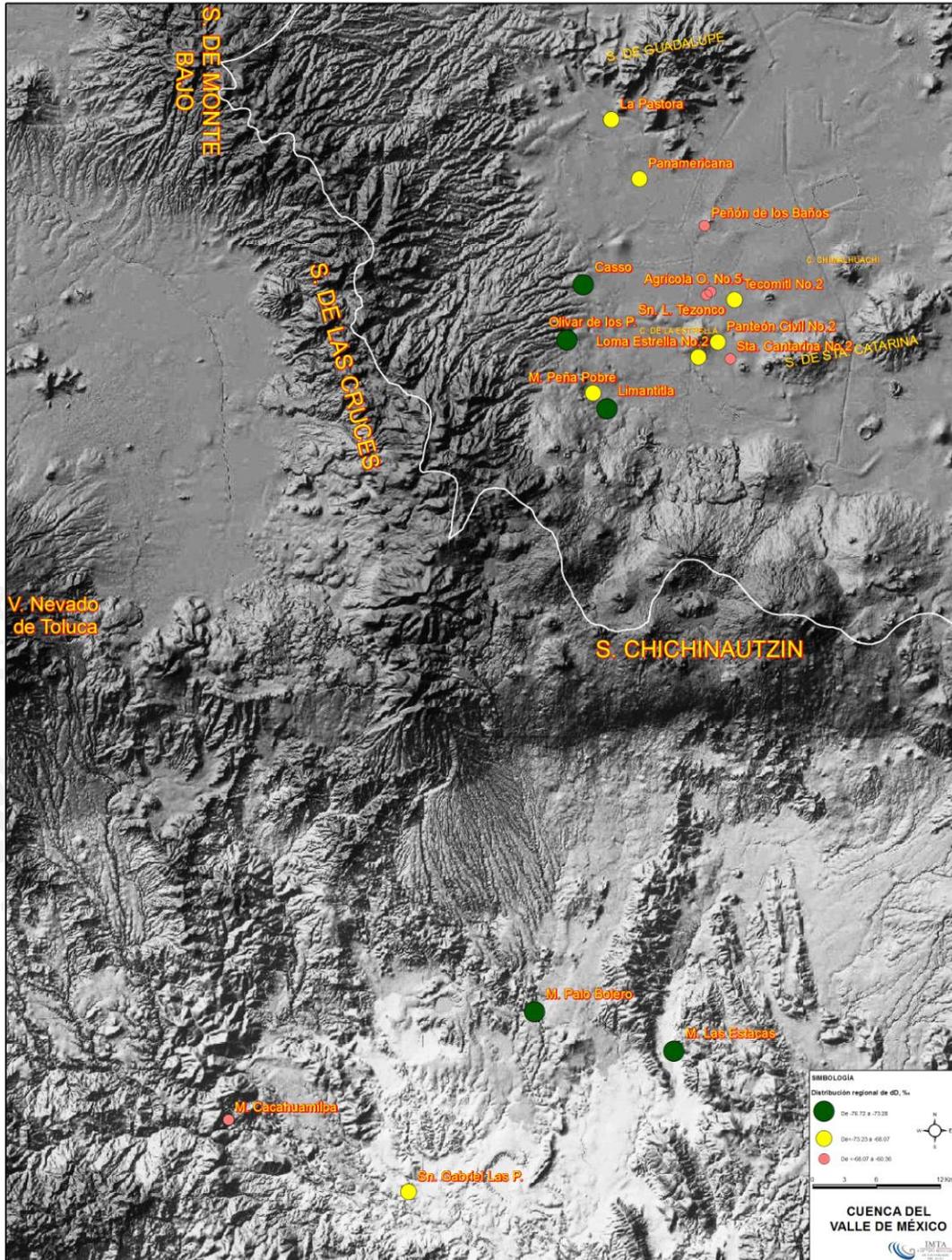


Figura 71 Distribución regional de Deuterio, en ‰ en pozos profundos y manantiales del Valle de México (Laboratorio de Arizona).

### III. CONCLUSIONES

A partir de 2007 el diodo infrarrojo de la Espectroscopía de Absorción Láser (LAS) para Isótopos estables de  $\delta^2\text{H}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  del agua es cada vez más utilizado para los estudios hidrológicos en lugar de la tradicional Espectrometría de Masas de Isótopos Estables (IRMS).

La tecnología LAS puede no ser adecuada para muestras de agua con alta salinidad o con interferencia de compuestos orgánicos, ya que la intensidad de absorción infrarroja de los isótopos puede no ser corregida.

Aunque los equipos LAS son fáciles de operar, no es sencillo obtener resultados precisos de  $\delta^2\text{H}$  y  $\delta^{18}\text{O}$ .

El software que actualmente suministran los fabricantes LAS es incapaz de cumplir la corrección y administración de datos.

LIMS (*Sistema de Manejo de la Información del Laboratorio*) para Láser es una aplicación de base de datos relacional de *Microsoft Access* desarrollada específicamente para los usuarios de LAS como un esfuerzo conjunto entre el Servicio Geológico de E.U. (USGS) y la Agencia Internacional de Energía Atómica (OIEA). Este software automatiza todas las correcciones de datos LAS y proporciona la gestión de clientes, proyectos, muestras y datos del instrumento, además, es una aplicación gratuita.

Los isótopos primarios disponibles de las aguas de referencia para mediciones de  $\delta^2\text{H}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  ( $\delta^{17}\text{O}$ ) son: VSMOW (*Vienna Standard Mean Ocean Water*), VSMOW2, SLAP (*Standard Light Antarctic Precipitation*) y SLAP2. Se encuentran disponibles en el OIEA (Organismo Internacional de Energía Atómica), en el NIST (Instituto Nacional de Normas y Tecnología) o en el USGS (Servicio Geológico de E. U.), en cantidades limitadas para cada 3 años. Están destinados para la calibración de estándares de uso diario en el laboratorio.

Los estándares de agua de uso diario y el estándar de control se pueden obtener a nivel local o de fuentes comerciales (agua local embotellada o importados), preferentemente en grandes cantidades (20 L), estimando de la gama de isótopos  $\delta$  el rango completo de las muestras a medir.

Se deben buscar al menos tres estándares  $\delta^2\text{H}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  de uso diario: un valor  $\delta$  extremo Alto ( $\delta$  positivo) y un valor  $\delta$  extremo Bajo ( $\delta$  negativo) que se utilizarán para la normalización de datos y un estándar de medición intermedio como control a largo plazo.

Los laboratorios deben calibrar cuidadosamente sus estándares de uso diario utilizando los estándares primarios VSMOW/SLAP o VSMOW2/SLAP2.

Es muy importante la correcta manipulación y almacenamiento por largo tiempo de las aguas de referencia y calibración.

La diferencia de los resultados obtenidos con el Analizador Láser y el laboratorio de Arizona son  $\leq 0.20 \text{ ‰}$  para  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\leq 0.87 \text{ ‰}$  para  $\delta^2\text{H}$ .

#### IV. BIBLIOGRAFÍA

- Álvarez J. M.** (1961) Provincias fisiográficas de México. Sociedad Geológica Mexicana 34(2),17.
- Appelo C.A.J. and Postma D.** (1993) *Geochemistry, Groundwater and Pollution*. Balkema Publishers, Leiden, The Netherlands. 536 pp.
- Briones-Gallardo R., Vázquez-Rodríguez G. and Monroy-Fernández M.G.** (2009) Arsenic mobility in the rhizosphere of the tolerant plant *Viguiera dentate*. p 387- 393. In J. Bundschuh, M.A. Armienta, P. Bhattacharya, J. Matshullat and A.B. Mukherjee (Eds.). *Natural arsenic in groundwater of Latin America*. Serie: *Arsenic in the Environment* Vol. 1. p 742. CRC Press/Balkema. AK Leiden, The Netherlands. ISBN: 978-0-415-40771-7.
- Clark, I.D., y Fritz, P.** (1997). *Environmental isotopes in hydrogeology*. Lewis Publishers, N.Y., U.S.A., 63–108 y 287-290.
- Drever, J.I.** (1997) *The Geochemistry of Natural Waters*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 436 p.
- González-Hita, L. y Sánchez, L.F.** (1992). *Las técnicas isotópicas, una herramienta eficaz para el diagnóstico y evaluación de las aguas subterráneas*. Ingeniería Hidráulica en México. 64-85.
- Hem, J. D.** (1960) Chemistry of iron in natural water, U.S. Geological Survey Water Supply Paper 1459-B, p. 33-55.
- IAEA**, (2005). *Isotopes in the water cycle, past, present and future of a developing science*.
- IAEA, VIENNA**, 2009, *Laser Spectroscopic Analysis of Liquid Water Samples for Stable Hydrogen and Oxygen Isotopes*.
- INEGI** (1988) Carta hidrológica de aguas subterráneas. Dirección general de geografía del territorio nacional, México, Torreón G13-9 (Escala 1/250000).
- Leonard I. Wassenaar, Tyler B. Coplen, and Pradeep K. Aggawal.** *Environmental Science & Technology*. 2013. Approaches for Achieving Long-Term Accuracy and Precision of  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^2\text{H}$  for Waters Analyzed using Laser Absorption Spectrometers.
- Picarro, Inc.** 2012. *Installation: L2110-i Analyzer and its Peripherals*
- Picarro, Inc.** 2012. *Operation, Data Analysis, Maintenance, Troubleshooting: L2110-i Analyzer and its Peripherals*
- SSA** (2002) *Modificación a la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA-1994*. Official Journal of the Federation.
- Smedley P.L. and Kinniburgh D.G.** (2002) A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry* 17, 517–568.

**IAEA, USGS.** (2013) A Laboratory Information Management System for Stable Hydrogen and Oxygen Isotopes in Water Samples by Laser Absorption Spectroscopy. User Manual & Tutorial.

**Tamayo J. L.** (1982) Geografía moderna de México. Editorial Trillas, México.

**Tardy, M.** (1974) Les grands traits structuraux du secteur transverse de Parras, Sierra Madre Oriental, Mexique. Conference géologique des Caraïbes VII, Saint François, pp. 595-605.

**Tessier, A., Campbell, P.G.C. and Bisson, M.** (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Analytical chemistry 51, 844-851.

**Welch A.H. and Lico M.S.** (1998) Factors controlling As and U in shallow groundwater, southern Carson Desert, Nevada. Applied Geochemistry 13, no. 4:521-539.

