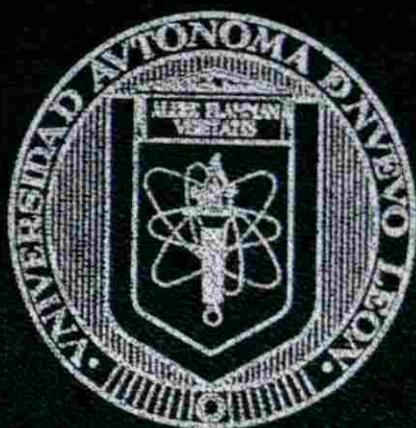


UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

**FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES**



**ASPECTOS BASICOS DEL ANALISIS QUIMICO
DE MATERIALES GEOLOGICOS**

TESIS

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO
ACADEMICO DE MAESTRO EN CIENCIAS QUIMICAS
(ESPECIALIDAD EN QUIMICA ANALITICA)**

PRESENTA

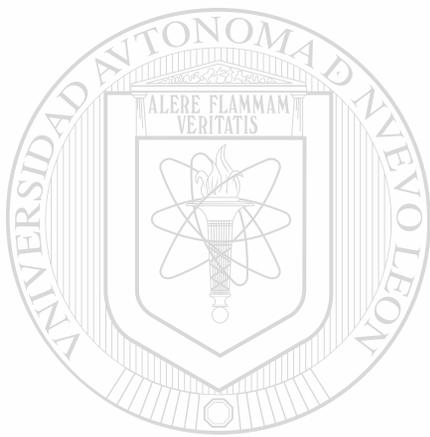
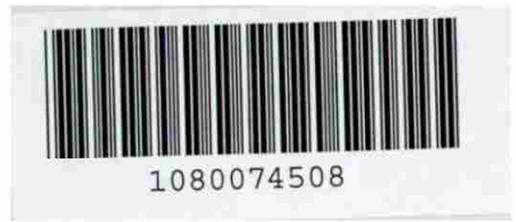
FERNANDO VELASCO TAPIA

Monterrey, N. L.

Diciembre de 1996

W. C. CARMICHAEL
WESTERN SCOTTISH JOURNAL
1996

FM
OE515
V4
c. 1



UANL

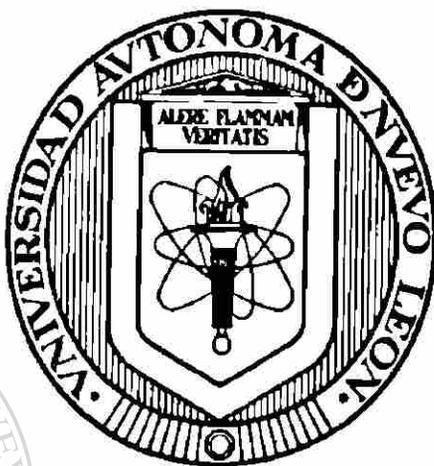
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

**FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES**



**ASPECTOS BASICOS DEL ANALISIS QUIMICO
DE MATERIALES GEOLOGICOS**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

TESIS

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO
ACADEMICO DE MAESTRO EN CIENCIAS QUIMICAS
(ESPECIALIDAD EN QUIMICA ANALITICA)**

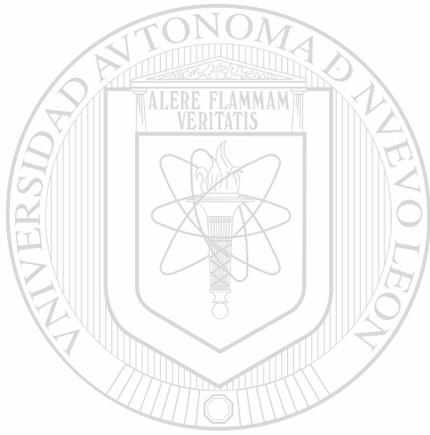
PRESENTA

FERNANDO VELASCO TAPIA

Monterrey, N. L.

Diciembre de 1996

TM
QE
V4
E5



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

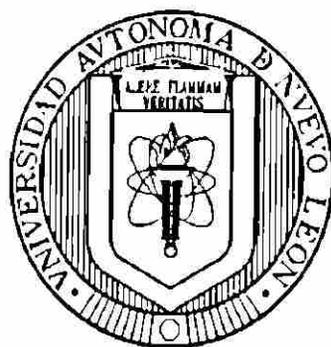
®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

**FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES**



ASPECTOS BASICOS DEL ANALISIS QUIMICO DE MATERIALES GEOLOGICOS

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

T E S I S

®

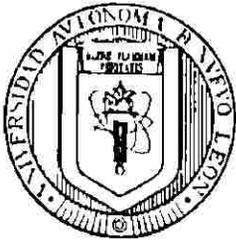
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS
**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO
ACADEMICO DE MAESTRO EN CIENCIAS QUIMICAS
(ESPECIALIDAD EN QUIMICA ANALITICA)**

P R E S E N T A

FERNANDO VELASCO TAPIA

MONTERREY, NUEVO LEÓN

DICIEMBRE 1996



**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES**

Ing. José Manuel Martínez Delgado

Director de la Facultad de Ciencias Químicas, UANL

Presente.

La tesis elaborada por el Q.I. Fernando Velasco Tapia titulada **ASPECTOS BASICOS DEL ANALISIS QUIMICO DE MATERIALES GEOLOGICOS** ha sido aceptada como requisito parcial para optar al grado académico de **MAESTRO EN CIENCIAS QUIMICAS, CON ESPECIALIDAD EN QUIMICA ANALITICA**, en virtud de haber cumplido integralmente con el reglamento de tesis vigente en nuestra institución.

COMITE DICTAMINADOR DE LA TESIS

Dra. Ma. Teresa Orozco Esquivel

Dra. Leticia M. Torres Martínez

Dr. Antonio Fernández Fuentes

Dr. Juan Alonso Ramírez Fernández

Dr. Surendra P. Verma Jaiswal

Vo.Bo.

M.C. Martha A. Suárez Herrera

Coordinadora de la Escuela de Graduados en Ciencias

AGRADECIMIENTOS

A nuestra máxima casa de estudios la **Universidad Autónoma de Nuevo León**, y muy especialmente a la FCQ/UANL, por la formación académica y humana que he recibido durante estos años y que me hacen sentir **ORGULLOSAMENTE UNIVERSITARIO !!**.

Al **Dr. Surendra P. Verma**, por su desempeño como asesor durante este largo camino de preparación académica, y a su esposa, **Sra. Tere Aguilar de Verma**, por su apoyo y consejos. Gracias a ambos por haberme distinguido además con su amistad.

Al **Dr. Cosme Pola Simuta**, Director de la FCT/UANL, por apoyar en todo momento mi formación académica.

A los investigadores que han evaluado este trabajo de Tesis, **Dra. Ma. Teresa Orozco**, **Dra. Leticia Torres**, **Dr. Juan Alonso Ramírez** y **Dr. Antonio Fernández**, que con sus sugerencias y comentarios críticos me han dado la oportunidad de presentar un manuscrito de mejor calidad. A la **M.C. Martha Suárez**, Coordinadora de la Maestría en Ciencias FCQ/UANL, por su apoyo en el proceso de tramitación.

Al Instituto de Geología, UNAM, muy especialmente al **Quim. Rufino Lozano** y **Cand. M.C. Patricia Girón**, por las facilidades en el uso del equipo de FRX. Al personal de la Biblioteca del Instituto de Geofísica, UNAM (Arturo, gracias por todo !!).

Al **Dr. José Guadalupe López**, al **Dr. Francisco Medina** y al **Cand. Dr. Martín M. Rangel**, por su apoyo y sus consejos en los momentos críticos. Yo se que cuento con Uds. ... siempre !!!.

Al personal académico, estudiantes, personal técnico, administrativo y de apoyo de la FCT/UANL, especialmente a **Tec. Ana María Garza**, **M.P. Gustavo Avendaño** y **Cand. Ing. Federico Viera**.

A mis amigos, **Juan Carlos Montalvo**, **Efraín Alva**, **Oscar A. Barrios**, **Gabriel Chávez**, **Rolando Peterson**, **Cesar Cisneros**, **Olivia Rodríguez**, **Roberto Flores**, **Ma. Guadalupe Rodríguez**, **Ulises Rodríguez**, **Milton R. de la Peña**, **Omar Chávez**, **Ignacio Navarro**, **Enrique Prado**, **Reyes González**, **Eduardo Garza** y **Cesar Correa**. Gracias a cada uno, por los grandes momentos que tenido el gusto de compartir con Uds.

A **Jorge A. Andaverde** y a **Manuelita González de Villarreal** (MCC), por acompañarme en este viaje (abajo del cielo, pero encima del mundo) y ayudarme a descubrir la trascendencia de la amistad ... sin más palabras.

A todos aquellos que he olvidado, de manera involuntaria, y que han contribuido a mi desarrollo personal.

DEDICATORIA

A mis padres : Fernando y Ma. Guadalupe,



A mis hermanos : Cristina, Norma Andrea y Guillermo,

UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



***A mi gran familia : Andreita, Ma. Rita, Chela, Roberto,
Blanca, Ricardo, Arturo y Ruth.***

... con el cariño de ayer, hoy y siempre.



UANL

Philosophia est cultura animi

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

Cicerón; Disputas Tusculanas, II: 13.

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

La investigación y el esfuerzo por llegar a la verdad y al conocimiento son las más elevadas cualidades humanas cuando se realizan como un servicio a la humanidad.

Albert Einstein; Discurso a la comunidad judía de Nueva York, Marzo 1939.

INDICE

	Página
LISTA DE FIGURAS	I
LISTA DE TABLAS	VI
RESUMEN	IX
1. INTRODUCCION	1
1.1 El análisis químico de materiales geológicos	2
1.2 Muestras Internacionales de Referencia Geoquímica (MIRG)	3
1.3 Los elementos mayores	5
1.4 El análisis químico de elementos mayores	6
1.5 Los elementos lantánidos	7
1.6 Propiedades químicas de lantánidos	7
1.7 Propiedades geoquímicas de lantánidos	9
1.8 El análisis químico de lantánidos	11
1.9 Objetivos	14
1.9.1 <i>Objetivo general</i>	14
1.9.2 <i>Objetivos específicos</i>	14
2. EVALUACION ESTADISTICA DE MIRG	15
2.1 Selección del grupo de MIRG	15
2.2 Búsqueda de literatura y construcción de bases de datos	17
2.3 Detección y eliminación de valores desviados	19
2.4 Estimación de la concentración más probable de lantánidos	21
2.5 Ejemplos de aplicación	22
2.5.1 <i>Ce en el basalto BCR-1</i>	24
2.5.2 <i>Lu en el basalto BCR-1</i>	27
2.5.3 <i>Lantánidos en el basalto BCR-1</i>	28

3. EVALUACION ESTADISTICA DE TECNICAS	41
3.1 Frecuencia de aplicación y detección de valores aberrantes	42
3.2 Evaluación de precisión inter-laboratorio	42
3.3 Evaluación de límites de detección inter-laboratorio	45
3.4 Evaluación de error sistemático entre técnicas analíticas	46
3.5 Aplicación de la metodología	47
3.5.1 Frecuencia de observaciones	47
3.5.2 Coeficientes de sesgo y aplastamiento	48
3.5.3 Precisión inter-laboratorio: método de comparación directa	50
3.5.4 Precisión inter-laboratorio: método de regresión simple	54
3.5.5 Precisión inter-laboratorio: método de regresión ponderada	60
3.5.6 Límites de detección inter-laboratorio	65
3.5.7 Error sistemático entre técnicas	68
4. ANALISIS DE LANTANIDOS POR CROMATOGRAFIA LIQUIDA DE PAR IONICO	71
4.1 Métodos cromatográficos en la determinación de lantánidos	71
4.1.1 Cromatografía de gases (GC)	71
4.1.2 Cromatografía líquida en capa fina (TLC)	72
4.1.3 Cromatografía líquida en columna (CLC)	72
4.2 Metodología de trabajo	75
4.2.1 Descripción del sistema cromatográfico	75
4.2.2 Condiciones de gradiente lineal binario y detección fotométrica	76
4.2.3 Descripción del proceso de calibración	77
4.3 Evaluación del método cromatográfico	79
4.3.1 Evaluación de parámetros cromatográficos	79
4.3.2 Mecanismo de separación	84
4.3.3 Mecanismo de detección	86
4.3.4 Linealidad y límites de detección: modelo de regresión	88

5. FLUORESCENCIA DE RAYOS-X	93
5.1 Principios básicos de la XF	93
5.2 Método de XF para el análisis de elementos mayores	96
5.2.1 Descripción del sistema XF y condiciones de medición	96
5.2.2 Preparación de las muestras	97
5.2.3 Curvas de calibración	97
5.2.4 Nuevos valores para MIRG	99
5.3 Resultados y discusión	99
6. ESTUDIO GEOQUIMICO DE ELEMENTOS MAYORES EN LA SIERRA DE CHICHINAUTZIN	104
6.1 La provincia del Cinturón Volcánico Mexicano	104
6.2 La Sierra de Chichinautzin (D.F.-Morelos-Edo. de México)	106
6.3 Estudio petrográfico	108
6.4 Análisis químico de elementos mayores por XF	109
6.5 Interpretación geoquímica	111
6.5.1 Diagrama TAS	111
6.5.2 Norma CIPW	114
6.5.3 Identificación de series magmáticas	116
6.5.4 Diagramas de Harker para TiO_2 , MgO , Al_2O_3 y CaO	120
6.5.5 Diagrama de Mullen	122
6.5.6 Comentarios finales	122
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	124
REFERENCIAS	126
ANEXO	A1
Anexo 1 Composición química de MIRG	A1
Anexo 2 Estadística	A2
Anexo 3 Valores de normalización (en ppm) para lantánidos	A5

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1.1 :	Esquema que muestra las principales capas terrestres. 1
Figura 1.2 :	Clasificación de las técnicas analíticas aplicadas en Geoquímica (Velasco y Verma, 1996a). 3
Figura 1.3 :	Esquema general del análisis químico de materiales geológicos (Velasco y Verma, 1996a). 4
Figura 1.4 :	Variación del radio iónico (r') en la familia de lantánidos (Shanon, 1976). 8
Figura 1.5 :	Patrón de abundancias cósmicas para el grupo de lantánidos (Cameron, 1973). 10
Figura 1.6 :	Composición química promedio de lantánidos en la Tierra total y en la corteza, expresada en \log_{10} ppb (Cox, 1989). 11
Figura 1.7 :	Porcentaje de frecuencia acumulativa de lantánidos en veintiséis MIRG, como función de las técnicas analíticas aplicadas (Verma y Velasco, 1996). 13
Figura 2.1 :	Diagrama $\%Na_2O + \%K_2O$ vs. $\%SiO_2$ (referidos como porcentaje en peso), en que se grafican datos para las veinticuatro MIRG seleccionadas. El símbolo \square corresponde a rocas extrusivas, mientras que el símbolo \blacksquare a rocas intrusivas. 17
Figura 2.2 :	Histogramas iniciales y finales para datos de Ce (ppm) obtenidos por MS y NM en el basalto BCR-1. 26
Figura 2.3 :	Histogramas iniciales y finales para datos de Ce (ppm) obtenidos por ES y XF en el basalto BCR-1. 26
Figura 2.4 :	Histogramas iniciales y finales para datos de Lu (ppm) obtenidos por MS, NM y ES en el basalto BCR-1. 29
Figura 2.5 :	Número de observaciones iniciales compiladas para las técnicas más utilizadas en el análisis de lantánidos. 33
Figura 2.6 :	Coefficiente de sesgo inicial (Sk_i) para el grupo de lantánidos en el basalto BCR-1 de las técnicas principales. La línea $Sk_i = 0$ indica una condición ideal de normalidad en la distribución. Claves de técnicas analíticas: \square = MS, \diamond = NM, \circ = ES y \triangle = XF. 33
Figura 2.7 :	Coefficiente de aplastamiento inicial (Ku_i) para el grupo de lantánidos en el basalto BCR-1 de las técnicas principales. La línea con $Ku_i = 0$ indica una condición ideal de normalidad en la distribución. Las claves de técnicas analíticas pueden ser consultadas en la Figura 2.6. 34

- Figura 2.8 :** Coeficiente de sesgo final (Sk_r) para el grupo de lantánidos en el BCR-1 de las técnicas principales. La línea con $Sk_r = 0$ indica una condición ideal de normalidad en la distribución. Las claves de técnicas analíticas pueden ser consultadas en la Figura 2.6. 34
- Figura 2.9 :** Coeficiente de aplastamiento final (Ku_r) para el grupo de lantánidos en el basalto BCR-1 de las técnicas principales. La línea con $Ku_r = 0$ indica una condición ideal de normalidad en la distribución. Las claves de técnicas analíticas pueden ser consultadas en la Figura 2.6. 35
- Figura 2.10:** Porcentaje de datos eliminados por las pruebas Sk y Ku en las poblaciones iniciales de lantánidos para las diferentes técnicas. Las claves de técnicas analíticas pueden ser consultadas en la Figura 2.6. 35
- Figura 2.11:** Diagramas normalizados tipo Masuda-Coryell de lantánidos para las técnicas principales. Valores de normalización condritica tomados de Haskin *et al.* (1968) y Nakamura (1974). Las claves de técnicas analíticas pueden ser consultadas en la Figura 2.6. 36
- Figura 2.12:** Porcentaje de desviación estándar relativa final ($\%Rsd_r$) para las técnicas principales en el grupo de lantánidos. Las claves de técnicas analíticas pueden ser consultadas en la Figura 2.6. 37
- Figura 3.1 :** Representación esquemática del cambio de la precisión de un método analítico con la concentración (Thompson, 1988). (a) La precisión expresada como la desviación estándar S_e que varia linealmente con la concentración C . Esta función es definida por el intercepto S_0 y la pendiente k . (b) La precisión es expresada como $\%Rsd$, en donde mantiene un valor constante a altas concentraciones pero aumenta de manera significativa al acercarse al limite de detección $C_L = 3S_0$, siguiendo un patrón logarítmico. 44
- Figura 3.2 :** Tipos de error sistemático (línea continua con cuadros) que se presentan entre un método X y un método Y, comparados contra resultados con ausencia de "bias analítico" (línea discontinua): [a] de tipo constante o traslacional, [b] de tipo factorial o rotacional, y [c] de tipo mixto. 46
- Figura 3.3 :** Número total de observaciones (N_{MIRG}) para lantánidos en el grupo de veinticuatro MIRG, como una función de las técnicas analíticas. 48
- Figura 3.4 :** Porcentaje de observaciones aberrantes ($\%E_{MIRG}$) de lantánidos en el grupo total de MIRG, para las técnicas principales (MS, NM y ES). Simbología de las barras similar a la Figura 3.3. 49
- Figura 3.5 :** Diagrama "box & whisker" del $\%Rsd$ para lantánidos analizados por MS, en el grupo total de MIRG. El gráfico incluye promedios (cuadros pequeños rellenos), límites de confianza superior e inferior (barra de extensión) y la desviación estándar (caja vacía). 52

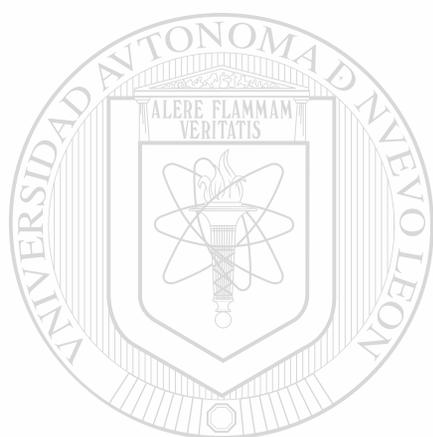
- Figura 3.6 :** Diagrama "box & whisker" del %Rsd para lantánidos analizados por NM, en el grupo total de MIRG. La simbología es similar a la presentada en la Figura 3.5. 53
- Figura 3.7 :** Diagrama "box & whisker" del %Rsd para lantánidos analizados por ES, en el grupo total de MIRG. La simbología es similar a la presentada en la Figura 3.5. 53
- Figura 3.8 :** Diagrama "box & whisker" del %Rsd para lantánidos analizados por XF, en el grupo total de MIRG. La simbología es similar a la presentada en la Figura 3.5. 54
- Figura 3.9 :** Estimación de precisión para las técnicas MS, NM, ES y XF, aplicando un modelo de regresión simple en datos de La. Claves para datos : MS = cuadrados, NM = círculos, ES = rombos y FX = triángulos. 59
- Figura 3.10:** Estimación de precisión para las técnicas MS, NM, ES y XF, aplicando un modelo de regresión ponderada en datos de La. Las claves son similares a las de la Figura 3.9. 64
- Figura 3.11:** Límites de detección de las técnicas MS, NM y ES en la determinación de lantánidos, como una función de Z. Se incluye la composición propuesta para el basalto islándico BIR-1. 68
- Figura 4.1 :** Diagrama que muestra las partes del sistema LC utilizado en la presente investigación. La descripción de cada una de las partes que componen el sistema , y numeradas del 1-13, se presenta en el texto. 76
- Figura 4.2 :** Patrones normalizados con condrita para las soluciones estándares STD 1- 4. Los valores de condrita para la normalización son tomados de Haskin et al. (1968) y Nakamura (1974). 78
- Figura 4.3 :** Separación de lantánidos para el estándar STD-2 (250 µl) por el método LC. Condiciones: fase estacionaria Nucleosil 100-5 C18; fase móvil, A = 0.05 M HIBA, 0.01 M OS (pH 3.8), B = 0.5 M HIBA, 0.01 M OS (pH 3.8); gradiente lineal de A a B en 25 min; reacción post-columna con Arsenazo III y detección en el VIS a 658 nm. 80
- Figura 4.4 :** Pico cromatográfico asimétrico. Las distancias $a_{0,1}$, $b_{0,1}$ y $0.1h$ se definen en el texto. 81
- Figura 4.5 :** Modelo general de retención para un especie que participa en un equilibrio químico secundario de tipo "par iónico". A^+ = especie iónica, B^- = modificador, A^+B^- = estructura de "par -iónico", k_{A^+} = constante de distribución para A^+ , $k_{(A^+B^-)}$ = constante de distribución para (A^+B^-) , y $k_{p,}$ = constante de equilibrio secundario de par iónico (Poole y Poole, 1991). 84
- Figura 4.6 :** Mecanismo de retención en Cromatografía de "Par-iónico": modelo de par iónico (Bidingmeyer, 1980). FM = Fase móvil y FE = Fase estacionaria. 85

Figura 4.7 :	Mecanismo de retención en Cromatografía de "Par-Iónico": modelo de intercambio iónico dinámico (Bidlingmeyer, 1980). Las claves se reportan en la Figura 4.6.	85
Figura 4.8 :	Mecanismo de retención en Cromatografía de "Par-Iónico": modelo de interacción iónica (Bidlingmeyer, 1980). Las claves se reportan en la Figura 4.6.	86
Figura 4.9 :	Estructura del agente quelatante Arsenazo III.	87
Figura 4.10:	Coordinación N,O,O del agente quelatante Arsenazo III con los lantánidos.	87
Figura 4.11:	Curva de calibración (concentración vs. área) para La.	88
Figura 4.12:	Curva de calibración (concentración vs. área) para Eu.	88
Figura 4.13:	Curva de calibración (concentración vs. área) para Lu.	89
Figura 4.14:	Modelo de estimación para límites de detección (LD, ng/ml). La línea continua gruesa representa la recta de regresión, líneas discontinuas gruesas representan las rectas de probabilidad al 95% y x es la intersección de la concentración "cero" con la línea de probabilidad al 95% superior.	91
Figura 5.1 :	Espectrómetro de XF, tipo dispersivo de longitud de onda (Cullity, 1978).	94
Figura 5.2 :	Espectrómetro de XF, tipo dispersivo de energía (Cullity, 1978).	95
Figura 6.1 :	Localización y actual ambiente tectónico del Cinturón Volcánico Mexicano (CVM; modificado de Verma, 1996). Claves: TMA = Trinchera mesoamericana; OFZ = Zona de fractura Orozco; CO = Placa de Cocos; NA = Placa norteamericana; M = Ciudad de México, C = Cuernavaca, Mor., SCN = Sierra de Chichinautzin. Las flechas representan esfuerzos tensionales. La posición de los sitios de muestreo en la SCN se indicará en la Tabla 6.1.	105
Figura 6.2 :	Mapa esquemático que presenta los sitios de muestreo y las estructuras volcánicas de tipo monogenético en la Sierra de Chichinautzin. Claves: □ = sitio de muestreo, ▲ = estructura volcánica de tipo monogenético.	108
Figura 6.3 :	Clasificación química de las rocas de la SCN, en base al diagrama TAS (Le Bas <i>et al.</i> , 1986; 1992). Claves: B = basalto, TB = traqui-basalto, BTA = andesita traqui-basáltica, BA = andesita basáltica, A = andesita y D = dacita; ■ = roca normativa en Ne + Ol, ○ = roca normativa en Hy + Ol, y ♦ = roca normativa en Hy + Q.	115
Figura 6.4 :	Diagrama %Hy-%Ne vs. %SiO ₂ , para las muestras colectadas en la SCN. Las claves asignadas a las rocas pueden consultarse en la Figura 6.3.	116

- Figura 6.5 :** Diagrama de variación $\%K_2O$ vs. $\%SiO_2$ para las muestras colectadas en la SCN. La línea frontera entre las series magmáticas son tomadas de Middlemost (1975). Claves: SA = serie alcalina y SSA = Serie subalcalina. Las claves asignadas a las rocas pueden ser consultadas en la Figura 6.3. 117
- Figura 6.6 :** Diagrama de variación $\%Na_2O$ vs. $\%SiO_2$ para las muestras colectadas en la SCN. Las líneas frontera entre las series magmáticas son tomadas de Middlemost (1975). Las claves de las series magmáticas pueden ser consultadas en la Figura 6.5, mientras que las asignadas a las rocas en la Figura 6.3. 118
- Figura 6.7 :** Diagrama de clasificación de series magmáticas ($\%K_2O$ vs. $\%SiO_2$) para las muestras de la SCN. Las líneas frontera son tomadas de Le Maitre *et al.* (1989) y Rickwood (1989). Claves: ST = Serie toleítica, SCA = Serie calcoalcalina y SCA-K = Serie calcoalcalina -K. Las claves asignadas a las rocas pueden ser consultadas en la Figura 6.3. 119
- Figura 6.8 :** Diagrama AFM (Irvine y Baragar, 1971) para las muestras de la SCN. Las líneas frontera entre las series magmáticas tomadas de Wimmenauer (1985). Las claves de las series magmáticas pueden ser consultadas en la Figura 6.7, mientras que las asignadas a las rocas pueden ser consultadas en la Figura 6.3. 119
- Figura 6.9 :** Diagrama de variación $\%TiO_2$ vs. $\%SiO_2$, para las muestras colectadas en la SCN. Las claves asignadas a las rocas pueden ser consultadas en la Figura 6.3. 120
- Figura 6.10:** Diagrama de variación $\%MgO$ vs. $\%SiO_2$, para las muestras colectadas en la SCN. Las claves asignadas a las rocas pueden ser consultadas en la Figura 6.3. 120
- Figura 6.11:** Diagrama de variación $\%Al_2O_3$ vs. $\%SiO_2$, para las muestras colectadas en la SCN. Las claves asignadas a las rocas pueden ser consultadas en la Figura 6.3. 121
- Figura 6.12:** Diagrama de variación $\%CaO$ vs. $\%SiO_2$, para las muestras colectadas en la SCN. Las claves asignadas a las rocas pueden ser consultadas en la Figura 6.3. 121
- Figura 6.13:** Diagrama de Mullen (1983) para las muestras de la SCN, con 45-54% en SiO_2 . Claves OIT = toleitas de isla oceánica, MORB = basaltos de dorsal oceánica, IAT = toleitas de arco, CAB = basaltos calcoalcalinos de zonas de subducción y OIA = basaltos alcalinos de isla oceánica. 123

Tabla 3.6 :	Coefficientes de regresión lineal simple para el modelo de precisión ($S_c = S_o + kC$) aplicado a datos de NM.	56
Tabla 3.7 :	Coefficientes de regresión lineal simple para el modelo de precisión ($S_c = S_o + kC$) aplicado a datos de ES.	57
Tabla 3.8 :	Coefficientes de regresión lineal simple para el modelo de precisión ($S_c = S_o + kC$) aplicado a datos de XF.	58
Tabla 3.9 :	Coefficientes de regresión lineal ponderada para el modelo de precisión ($S_c = S_o + kC$) aplicado a datos de MS.	61
Tabla 3.10:	Coefficientes de regresión lineal ponderada para el modelo de precisión ($S_c = S_o + kC$) aplicado a datos de NM.	62
Tabla 3.11:	Coefficientes de regresión lineal ponderada para el modelo de precisión ($S_c = S_o + kC$) aplicado a datos de ES.	63
Tabla 3.12:	Coefficientes de regresión lineal ponderada para el modelo de precisión ($S_c = S_o + kC$) aplicado a datos de XF.	64
Tabla 3.13:	Límites de detección (en ppm) para lantánidos en el grupo total de MIRG, evaluados como límite de detección de método (MDL) o límite de detección máximo de método (MMDL).	66
Tabla 3.14:	Límites de detección (en ppm) para lantánidos en MIRG extrusivas e intrusivas, evaluados como límite de detección de método (MDL) o límite de detección máximo (MMDL).	67
Tabla 3.15:	Evaluación de error sistemático entre MS y NM.	69
Tabla 3.16:	Evaluación de error sistemático entre MS y ES.	70
Tabla 4.1 :	Concentración (ng/ml) de lantánidos en los estándares STD 1-4.	78
Tabla 4.2 :	Parámetros de posición para la separación cromatográfica de lantánidos.	81
Tabla 4.3 :	Resolución entre pares de picos cromatográficos.	83
Tabla 4.4 :	Coefficientes de correlación y ecuaciones de regresión para las curvas de calibración LC de lantánidos.	90
Tabla 4.5 :	Límites de detección (ng) para el método LC para lantánidos, concentración C_1 (ppm) propuesta y nanogramos inyectados ($P_{2,1}$ para dos MIRG (BIR-1 y GSP-1).	92
Tabla 5.1 :	Condiciones de medición para elementos mayores del sistema XF.	96
Tabla 5.2 :	MIRG utilizadas en la calibración del equipo de XF.	98
Tabla 5.3 :	Intervalos de concentración (% peso) de las MIRG y MRI.	99
Tabla 5.4 :	Límites de detección (% peso) para el método de XF.	100
Tabla 5.5 :	Concentraciones promedio para elementos mayores en la dolerita WS-E.	102

Tabla 5.6 :	Concentraciones promedio para elementos mayores en el microgabro PM-S.	102
Tabla 6.1 :	Localización de los sitios de muestreo en la SCN.	107
Tabla 6.2 :	Resultados del análisis petrográfico de las rocas de la SCN.	110
Tabla 6.3 :	Química de elementos mayores y norma CIPW para las muestras de la SCN.	112



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

RESUMEN

El presente trabajo de tesis tuvo como objetivo el desarrollar aspectos básicos del análisis químico de materiales geológicos.

En principio, en el capítulo 1 se describe el propósito de la Geoquímica y la importancia de los datos analíticos en la resolución de diversos problemas en Ciencias de la Tierra. Así mismo, se presenta una clasificación del análisis químico de materiales geológicos y las técnicas de mayor aplicación, así como una discusión sobre las Muestras Internacionales de Referencia Geoquímica (MIRG). En el desarrollo de estos temas, se tiene una especial atención se tiene para el análisis de elementos mayores y el grupo de lantánidos.

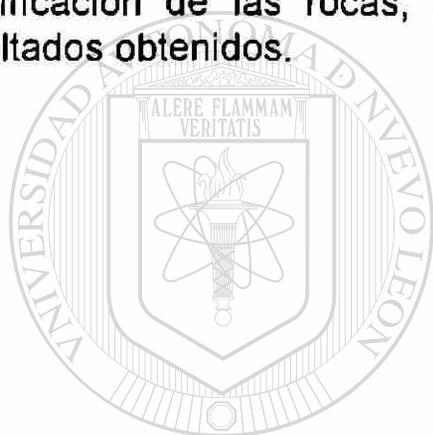
En el capítulo 2 se presenta una metodología, con una base estadística, para establecer la composición más probable de lantánidos en MIRG. De manera particular, se describe el esquema de selección del grupo de MIRG, el método de búsqueda de literatura y la compilación de información. Así mismo, se detalla el procedimiento estadístico para la detección y eliminación de valores aberrantes y el cálculo de la concentración más probable. Finalmente, se presentan ejemplos de aplicación de la metodología en el basalto BCR-1, la MIRG más estudiada en la actualidad y que es distribuida por el Servicio Geológico de los EE.UU. (USGS, United States Geological Survey).

Posteriormente, en el capítulo 3 se presenta una metodología para la evaluación de las técnicas de mayor aplicación en el análisis de lantánidos. El procedimiento involucra la aplicación de modelos de regresión lineal entre las concentraciones promedio de un grupo de MIRG y los valores de desviación estándar asociados. Se describe el procedimiento para evaluar la frecuencia de aplicación, la precisión, los límites de detección y la presencia de errores sistemáticos entre las técnicas. Así mismo, se discuten los resultados obtenidos al aplicar la metodología a los datos compilados para un grupo de MIRG de tipo rocas ígneas.

En el capítulo 4 se presenta una breve reseña sobre el análisis de lantánidos aplicando métodos cromatográficos. Por otro lado, se describe la estandarización de un método de cromatografía líquida de alta eficiencia (LC) para estos elementos, que involucra un proceso de par-iónico. Adicionalmente, se presenta una discusión sobre el mecanismo de separación y detección de las especies, así como los principales parámetros cromatográficos del método.

A continuación, en el capítulo 5 se describen los principios básicos que gobiernan la técnica de Fluorescencia de Rayos-X (XF). Se presenta la metodología desarrollada para calibrar un sistema XF SIEMENS, utilizando un grupo de MIRG de tipo rocas ígneas. Se reportan los límites de detección y la precisión en la determinación analítica. Adicionalmente, se presentan los resultados de análisis para dos MIRG de reciente circulación y su comparación con datos reportados en la literatura.

En el capítulo 6 se presenta una descripción del Cinturón Volcánico Mexicano (CVM) y la Sierra de Chichinautzin (SCN). Se describe el estudio petrográfico y el análisis químico de elementos mayores, por XF, para muestras colectadas en la SCN. Finalmente, se presenta una discusión sobre la clasificación de las rocas, así como la interpretación geoquímica de los resultados obtenidos.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

1. INTRODUCCION

El propósito principal de la Geoquímica, es por un lado, determinar cuantitativamente la composición de la Tierra y sus partes, y por otro, la formulación de los principios que rigen esta distribución (Henderson, 1982; Richardson y McSween, 1989). Allègre y Michard (1974) han considerado a la Tierra como un gran sistema fisicoquímico (Figura 1.1), en el que gran parte de los procesos que ocurren se encuentran relacionados a la migración de elementos y reacciones químicas.

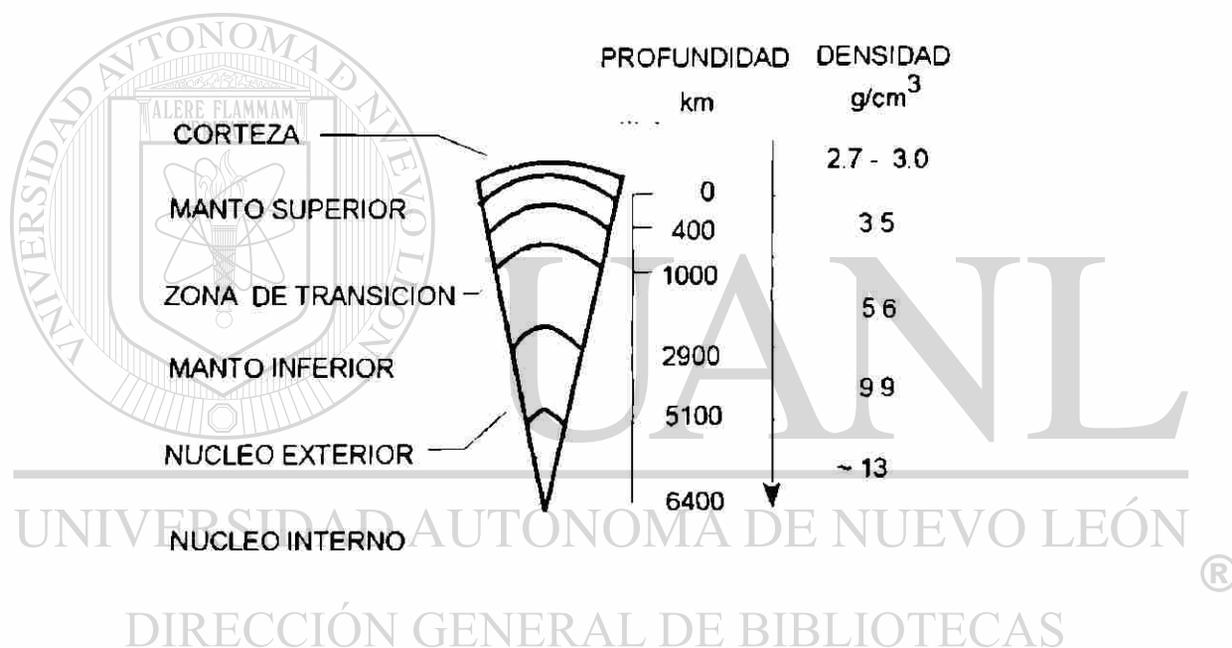


Figura 1.1 : Esquema que muestra las principales capas terrestres.

Para la resolución de los más variados problemas en Ciencias de la Tierra se ha utilizado, en muchas ocasiones, información geoquímica, por ejemplo en prospección minera (Govett, 1983), geotermia (Verma, 1990), eventos globales en la historia de la Tierra (Álvarez y Asaro, 1990; Courtillot, 1990), etc. La importancia de los datos geoquímicos ha aumentado constantemente, gracias al desarrollo de métodos que involucran técnicas altamente instrumentalizadas que permiten determinar con precisión y exactitud los contenidos de los elementos de una muestra, aún si se encuentran en concentraciones extremadamente bajas (< 1 ppm).

1.1 El análisis químico de materiales geológicos

Es importante señalar que, el análisis de rocas y minerales podría aparecer como una simple aplicación de análisis inorgánico. Sin embargo, el desarrollo de metodologías analíticas en este campo implica un conocimiento muy completo sobre las propiedades fisicoquímicas y geoquímicas del elemento a analizar y la naturaleza de la matriz, la cual en la mayoría de los casos es bastante compleja (Potts, 1987). El análisis químico de rocas puede dividirse en tres grandes secciones (Velasco y Verma, 1996a):

1. Análisis de elementos mayores (Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K y P), cuya composición se expresa como un porcentaje en peso de su óxido más común. En ocasiones, se reportan datos de Fe total y Fe⁺² por separado. Adicionalmente, junto a estos elementos se reportan H₂O⁺, H₂O⁻, CO₂, o pérdida por ignición (*loss on ignition*, LOI).
2. Análisis de elementos traza, constituyentes que presentan una concentración que se expresa en ppm (partes por millón) o ppb (partes por billón). Entre los más frecuentemente analizados se encuentran Rb, Sr, Ba, Y, Zr, Nb, Ga, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, lantánidos (La-Lu), Cs, Be, Th, U, Ag, B, Sn, Pb, As, Sb, Se, Te, Hg, Mo y Bi; con un menor frecuencia son determinados elementos del grupo del Pt y Au.
3. Análisis isotópico, encaminado a establecer las relaciones de abundancia de núclidos importantes existentes en la roca. Estas relaciones tienen aplicación en (a) geocronología, como la relación ⁴⁰K/⁴⁰Ar (Geyh y Schleicher, 1990), ó (b) petrología, como la relación ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr (Cox *et al.*, 1979).

La gran complejidad de la matriz a analizar implica la aplicación de técnicas analíticas diversas. La Figura 1.2 presenta una clasificación de técnicas analíticas aplicadas en Geoquímica. De este grupo, el análisis por activación de neutrones (p.ej., Aota *et al.*, 1994) y la espectrometría de masas (p.ej., Garbe-Schönberg, 1993) se consideran las más precisas y exactas, especialmente en el caso del análisis de elementos traza.

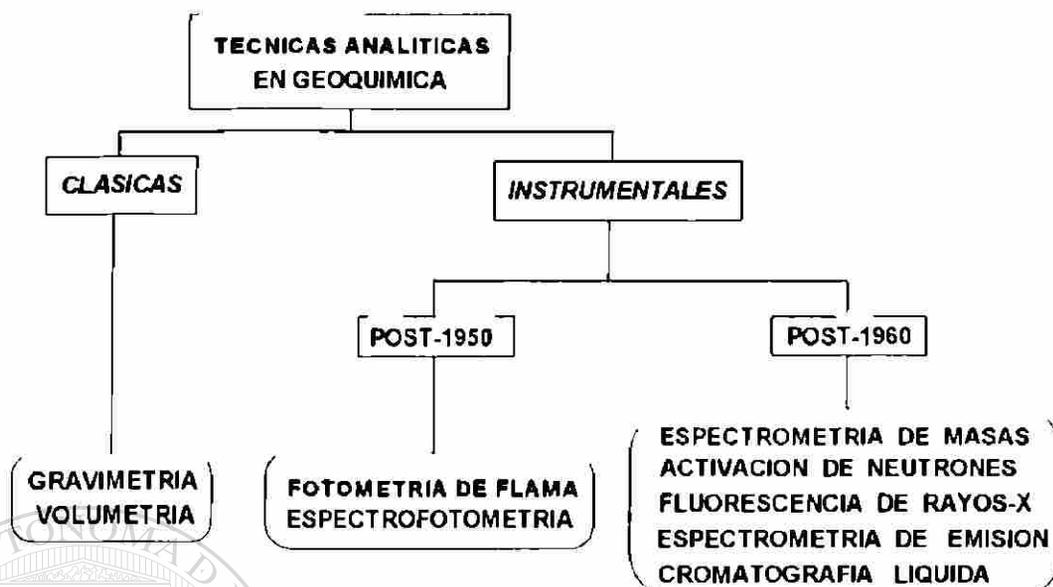


Figura 1.2 : Clasificación de las técnicas analíticas aplicadas en Geoquímica (Velasco y Verma, 1996a).

Sin embargo, estas técnicas son, en general, sumamente complejas en su implementación y altamente costosas (Henderson, 1983). Esto ha motivado, especialmente en países que se encuentran en desarrollo, la búsqueda de alternativas que reúnan bajos costos, así como alta precisión y exactitud.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

1.2 Muestras Internacionales de Referencia Geoquímica (MIRG)

En la Figura 1.3 se muestra un esquema simplificado de las etapas que conforman el análisis geoquímico de materiales geológicos. Tal como se señala en este diagrama, la obtención de datos geoquímicos confiables requiere, de manera indispensable, del análisis de Muestras Internacionales de Referencia Geoquímica (MIRG) dentro del programa de calibración de la técnica analítica y previo al análisis de muestras de campo (Johnson, 1991).

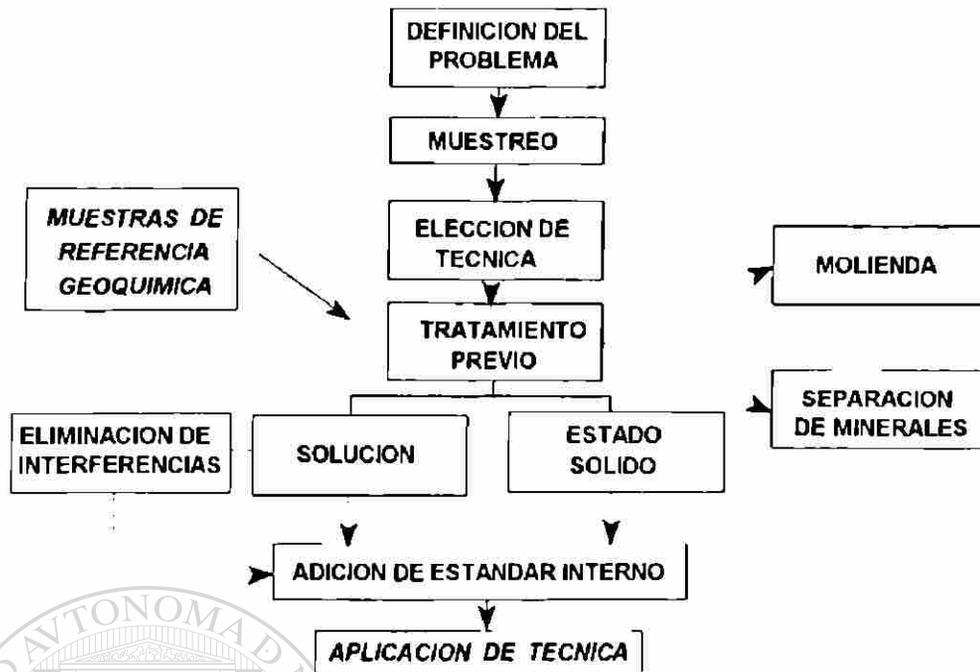


Figura 1.3 : Esquema general del análisis químico de materiales geológicos (Velasco y Verma, 1996a).

Una MIRG puede ser definida como una muestra de roca o mineral finamente dividida, de una homogeneidad tan alta como sea posible y de una composición tan exactamente conocida como sea posible, en términos de todos sus constituyentes de interés (Abbey, 1992). Una amplia selección de MIRG (~300) es disponible para su uso en laboratorios geoquímicos, siendo empleadas en la calibración de nuevos métodos analíticos y para controlar la precisión, exactitud y sensibilidad del análisis de rutina (Govindaraju, 1989; Potts *et al.*, 1992).

La estimación de valores confiables de concentración para cada elemento en las MIRG ha sido motivo de una discusión continua entre los miembros de la comunidad geoquímica (p.ej. Lister, 1982; Abbey y Rosseau, 1985; Abbey, 1992). Los esquemas, que se han propuesto con este fin, se clasifican en tres categorías:

1. Método de "Laboratorios Selectos": Los "valores más probables" son calculados utilizando datos generados por un grupo de laboratorios con una "alta" eficiencia (Abbey, 1983).

2. Métodos estadísticos relacionados a parámetros de tendencia central: Se basan en la colección de un gran número de datos, generados por laboratorios alrededor del mundo, y la estimación de indicadores de tendencia central, tal como modas, medianas y medias ponderadas. Estos parámetros se consideran resistentes a la influencia de valores desviados o "outliers" (identificados en base a una serie de pruebas estadísticas) presentes en la población (Ellis y Steele, 1982; Lister, 1982) y han sido utilizados en la evaluación de datos compilados en varios MIRG (Govindaraju, 1987; Govindaraju *et al.*, 1994; Abbey, 1992).
3. Métodos estadísticos relacionados a valores desviados o "outliers": En estos esquemas se realiza la colección de un gran número de datos analíticos, la identificación y eliminación de valores desviados, aplicando una serie de pruebas estadísticas, y el cálculo final de una media aritmética y otros parámetros estadísticos de los datos remanentes. Algunos autores han aplicado los valores $\pm 2\sigma$ o $\pm 3\sigma$ como criterios para identificar valores desviados (p.ej. Stoch y Steele, 1978; Gladney *et al.*, 1991; Itoh *et al.*, 1993). Por otro lado, Dybczynski (1980) ha propuesto un esquema estadístico en el que observaciones aberrantes son identificados y eliminados aplicando cuatro pruebas (coeficiente de sesgo o "skewness", S_k ; coeficiente de aplastamiento o "kurtosis", K_u ; prueba de Dixon, D_i ; prueba de Grubbs, G_r). Finalmente, la media aritmética es evaluada con los datos remanentes y reportada como un valor de "consenso".

1.3 Los elementos mayores

Como ya se ha mencionado, los elementos mayores (Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P) son aquellos que predominan en cualquier análisis de rocas ígneas. Junto al oxígeno, son la base de los principales minerales presentes en la corteza terrestre. Este grupo de elementos ha tenido cuatro aplicaciones en geoquímica (Rollinson, 1993):

1. Los elementos mayores han sido utilizados ampliamente en petrología ígnea, y de manera reciente en rocas sedimentarias, en la clasificación y nomenclatura de rocas.

2. La segunda aplicación de los datos de elementos mayores es la construcción de diagramas de variación, en donde se les gráfica en espacios binarios (x-y) y ternarios (x-y-z). Este tipo de diagramas se utilizan para mostrar la relación existente entre elementos en una serie de datos y de la cual algunos procesos geoquímicos pueden ser reconocidos.
3. Las concentraciones de elementos mayores pueden ser utilizadas para desarrollar balances de masa de los procesos petrológicos involucrados en la formación de una serie de rocas, cuando se dispone de información relacionada a la composición de los minerales.
4. Los datos de elementos mayores se pueden graficar sobre diagramas de fases, preparados bajo condiciones fisicoquímicas controladas. A partir de estos diagramas pueden inferirse las condiciones en las cuales se dio la cristalización de las rocas estudiadas.

1.4 El análisis químico de elementos mayores

Los primeros esquemas de análisis químico para la determinación de elementos mayores se desarrollaron a finales del siglo XIX. Posteriormente, alrededor de 1920, se publicaron dos compendios sobre análisis de rocas (Washington, 1918; Hillebrand, 1919). En esta época las únicas técnicas bien establecidas eran de tipo gravimétrico y volumétrico. A partir de 1950, debido al avance del análisis químico y la electrónica, se establecieron la fotometría de llama y la espectrofotometría. Kirschenbaum (1983) preparó un compendio sobre el análisis químico clásico de rocas. Sin embargo, estas técnicas presentan dos desventajas evidentes. El análisis de los elementos es individual y usualmente las determinaciones se ven afectadas por interferencias de matriz o inter-elemento.

Esta situación cambió fuertemente, con el advenimiento de técnicas instrumentales para análisis multi-elemento, especialmente en el caso de la fluorescencia de rayos-X (FX). Actualmente, esta es la técnica más ampliamente utilizada en el análisis de elementos mayores y algunos a nivel traza (Govindaraju *et al.*, 1994). La determinación puede realizarse de manera rápida

como de "contracción lantánida" (Shanon, 1976), tal como se muestra en la Figura 1.4.

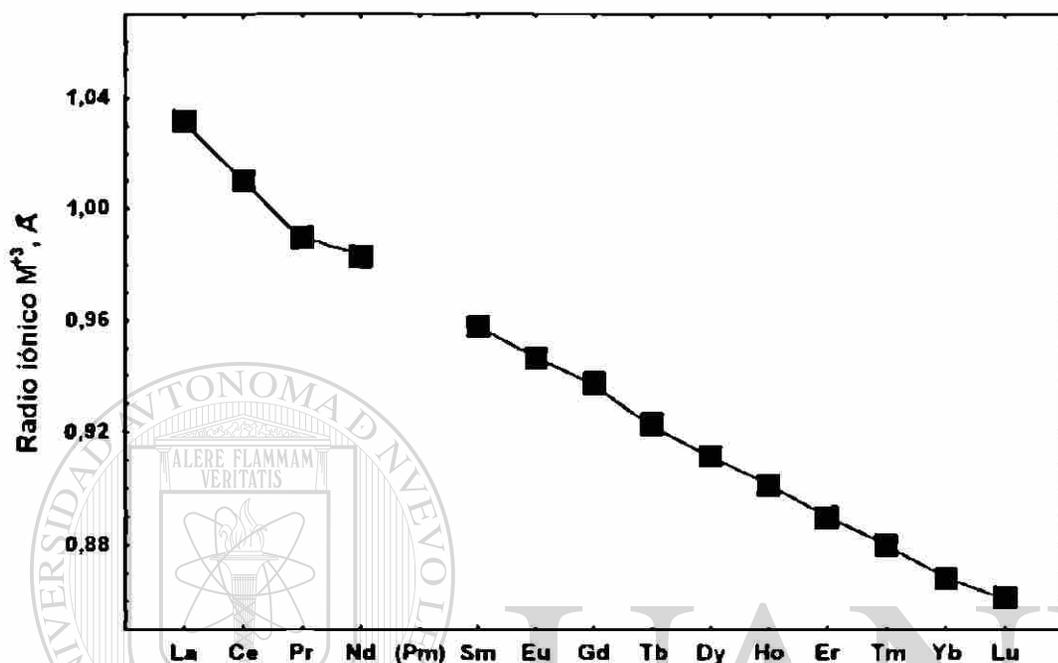


Figura 1.4 : Variación del radio iónico (r') en la familia de lantánidos (Shanon, 1976).

Este fenómeno es el resultado de la protección de los electrones que se encuentran en el orbital f . La protección ocasionada por la naturaleza de los orbitales f causa que, por cada electrón añadido, se tenga una interacción electrostática en aumento hacia el núcleo, con la consecuente disminución en el radio iónico.

Los elementos Sm, Eu y Yb, en contraste a los otros lantánidos, forman especies estables +2, que pueden actuar como agentes reductores fuertes. Los radios iónicos de estas especies presentan valores similares a los del Ca^{+2} (0.94 Å) y el Sr^{+2} (1.29 Å). Este hecho es de gran importancia en reacciones de sustitución en el estado sólido.

Los estados de oxidación superiores a +3 son poco frecuentes. El Ce forma una especie estable de +4, la cual es un agente oxidante muy fuerte en solución acuosa ($E^\circ = + 1.74 \text{ V}$), aunque la reacción con el agua es lo suficientemente

lenta como para permitir su existencia (Lagowski, 1973).

Por otro lado, los enlaces de las especies de lantánidos M^{+n} son en principio iónicos, con una mínima contribución covalente. De este modo, las sales de lantánidos exhiben altos puntos de fusión y conductividades apreciables.

En cuanto a su química de coordinación (Huheey, 1981), los elementos lantánidos exhiben una pobre tendencia a la formación de compuestos de coordinación. Este comportamiento se explica en base a una interacción limitada entre el ligando y los orbitales $4f$, lo que provoca campos de estabilización débiles y números de coordinación altos (6 a 9).

Entre los ligandos utilizados para formar quelatos destacan: el agua, el ácido etilendiamino-tetra acético (EDTA), la antipirina (AP), la N,N-dimetilacetamina (DMA), el ácido dietilentriamino-penta acético (DTPA), el 4-(2-piridilazo)-resorcinol (PAR) y el ácido 2,2'-(1,8-dihidroxi-3,6-disulfonaftalen-2,7-bisazo)-bisbencenarsónico (Arsenazo III).

De manera particular, el proceso de acomplejación con Arsenazo III ha sido muy utilizado, en concentraciones de $\sim 1.5 \times 10^{-4}$ M en soluciones acéticas reguladoras, para la detección espectrofotométrica de los lantánidos (p. ej., Savvin, 1961). Los complejos Arsenazo III- Ln^{+3} son de un color azul intenso, presentando un máximo de absorbancia a ~ 658 nm (pH = 2.5-4.6). Su aplicación se debe principalmente a la gran selectividad hacia lantánidos, en relación a metales como Fe^{+3} , Fe^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} , Mn^{+2} y Pb^{+2} .

1.7 Propiedades geoquímicas de lantánidos

La abundancia relativa de los lantánidos en el sistema solar se ha estimado a partir de información recabada en meteoritos de tipo condritas carbonáceas y de estudios espectrales en estrellas jóvenes.

El patrón de abundancias cósmicas de lantánidos (Figura 1.5) muestra una alternancia rítmica entre elementos pares y nones, fenómeno conocido como Regla de Oddo-Harkins (Cameron, 1973).

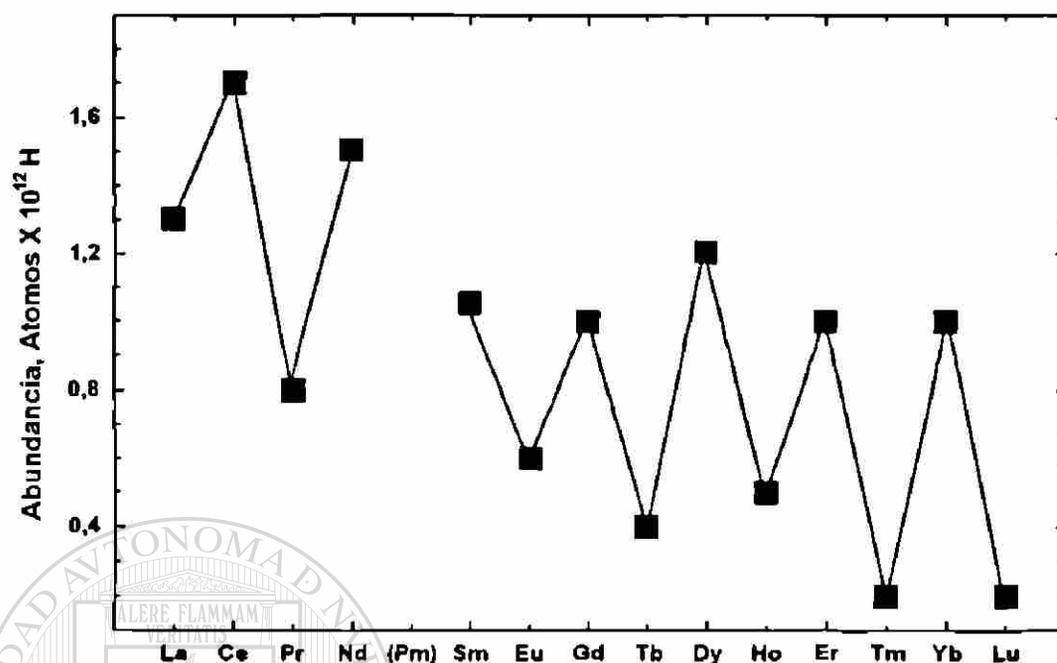


Figura 1.5: Patrón de abundancias cósmicas para el grupo de lantánidos (Cameron, 1973).

La estimación de la abundancia de lantánidos en la Tierra total ha implicado una dificultad mayor, ya que es necesario asumir la composición de las capas que forman el planeta (núcleo, manto y corteza), así como la proporción de cada una de ellas. Sin embargo, dos ideas claras se han establecido: (a) la Tierra, al igual que los demás planetas interiores, se ha formado a partir de la condensación de materiales de composición similar a los meteoritos de tipo condrítico, y (b) en el proceso de la evolución del planeta, los lantánidos se han distribuido preferentemente en la corteza, como se muestra en la Figura 1.6 (Cox, 1989).

Los lantánidos, en la naturaleza, se presentan en un estado de oxidación +3, aunque son bien conocidos los casos de Ce^{+4} y Eu^{+2} . Son clasificados como elementos litófilos, es decir presentan una fuerte afinidad por el oxígeno, así como en minerales de tipo óxido o silicato. Se encuentran ampliamente distribuidos en las rocas de la corteza terrestre (Henderson, 1983). Sin embargo, las concentraciones en la mayor parte de las rocas son del orden de ppm (o aún ppb). Existen algunas excepciones, como los yacimientos de monazita (~50% como Ln_2O_3).

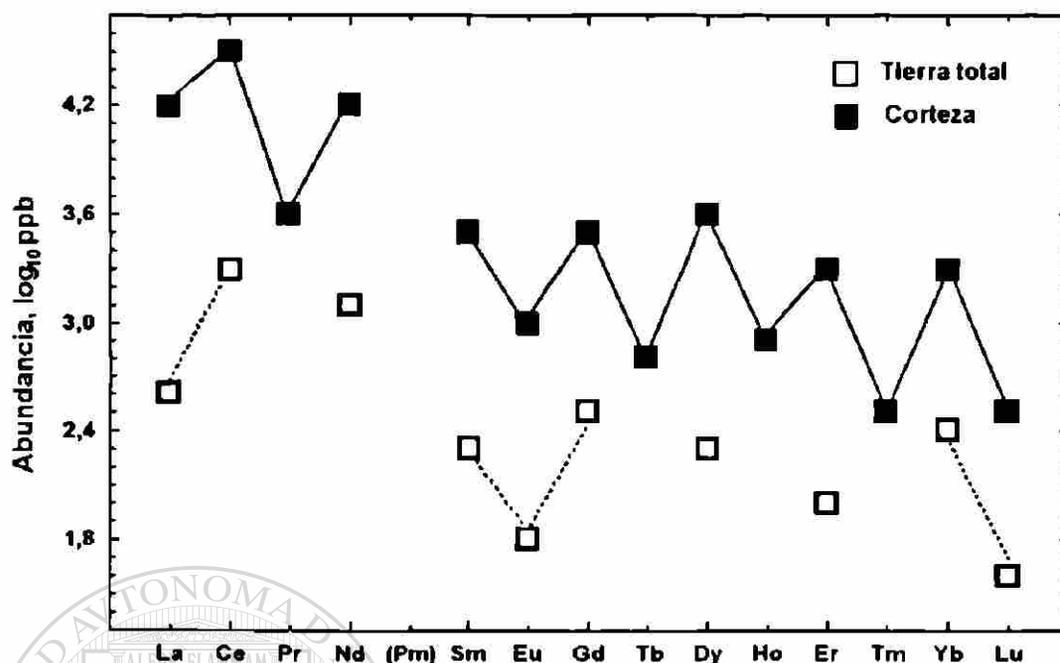


Figura 1.6 : Composición química promedio de lantánidos en la Tierra total y en la corteza, expresada en \log_{10} ppb (Cox, 1989).

Al igual que otros elementos traza, los lantánidos presentan el fenómeno de fraccionación entre dos fases durante el desarrollo de los diversos procesos que afectan a las rocas (Coryell *et al.*, 1963). Esta distribución está gobernada por factores composicionales, condiciones de óxido-reducción, fugacidad de oxígeno, temperatura y presión.

De esta manera, por ejemplo, la fraccionación se puede llevar a cabo entre magma y cristales en los procesos de consolidación y fusión parcial de rocas ígneas. Este fenómeno ha sido utilizado como herramienta en la construcción de modelos geoquímicos sobre el origen y evolución de complejos magmáticos (Hanson, 1980; Rollinson, 1993).

1.8 El análisis químico de lantánidos

En principio, la pequeña diferencia en radio iónico (Figura 1.4) es la base para cualquier procedimiento de separación de estas especies, desde los procedimientos clásicos hasta los métodos instrumentales (Henderson, 1983). Entre los métodos que han sido aplicados para la determinación de lantánidos en

materiales geológicos se encuentran (Kantipuly y Westland, 1988; Verma y Velasco, 1996):

1. Espectrometría de masas (MS)
2. Métodos Nucleares (NM)
3. Espectrometría de emisión atómica (ES)
4. Espectrometría de fluorescencia de rayos-X (XF)
5. Cromatografía Líquida de Alta Resolución (LC)
6. Espectrometría de Absorción Atómica (AA)
7. Métodos espectrofotométricos (SP)

En la Figura 1.7 se presenta la distribución, en función de la técnica analítica, de datos analíticos para lantánidos en veintiséis MIRG de tipo roca ígnea, colectados de cuarenta y ocho publicaciones periódicas del área de química y geología entre 1951 y 1993 (Verma y Velasco, 1996).

Tal como se observa en este diagrama, la mayor parte de los datos disponibles para La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Tm, y Lu han sido determinados por medio de NM. MS y ES son otras técnicas aplicadas normalmente en la determinación de lantánidos. De estas técnicas, la MS se ha aplicado para determinar los lantánidos que se presentan en concentraciones más bajas (Pr, Gd, Dy, Ho, Er, y Tm). Sin embargo, estas tres técnicas involucran grandes inversiones económicas en instalación y mantenimiento, inversiones no accesibles en muchos casos para países en desarrollo.

Los métodos de XF han sido aplicados generalmente para la determinación de lantánidos ligeros (La-Nd) y, sólo en algunos casos, al grupo completo con un procedimiento previo de separación por intercambio iónico. Por otro lado, poca información analítica ha sido generada utilizando las técnicas AA y SP.

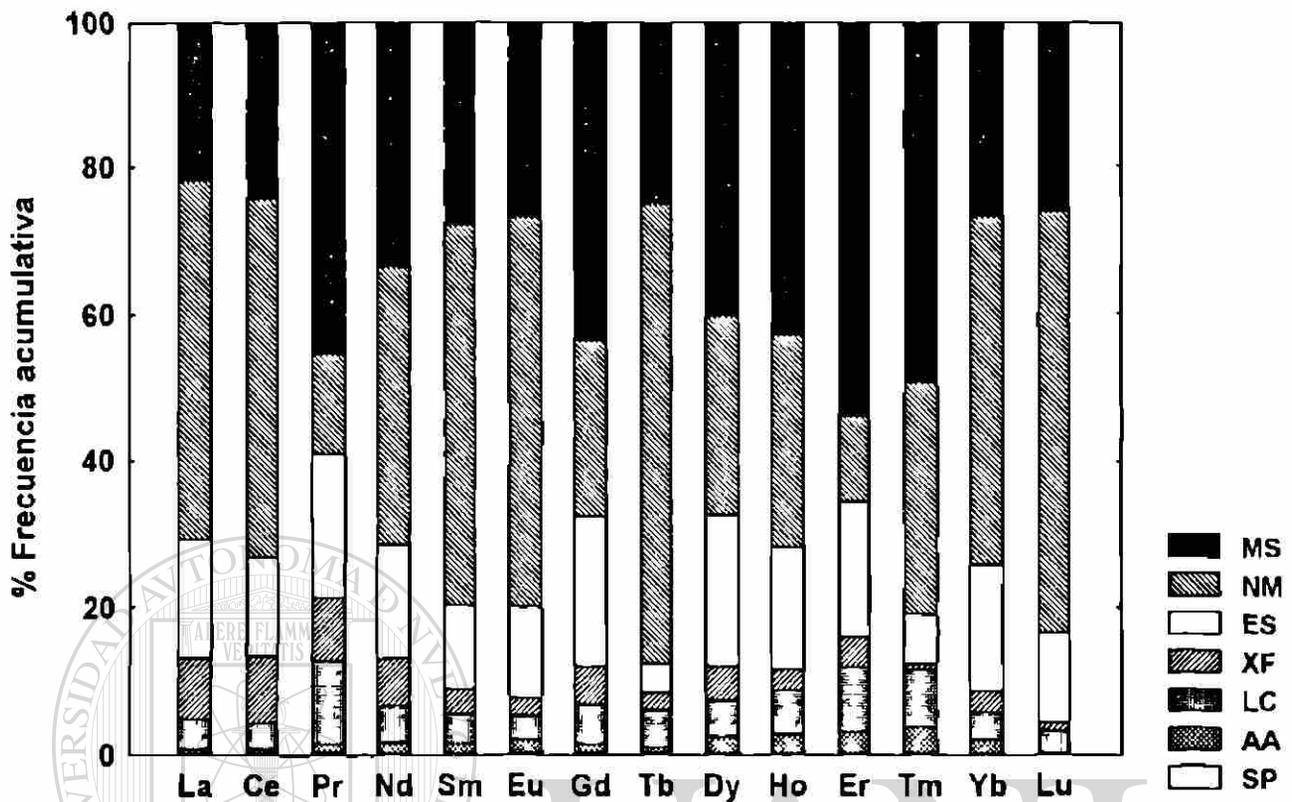


Figura 1.7 : Porcentaje de frecuencia acumulativa de lantánidos en veintiséis MIRG , como función de las técnicas analíticas aplicadas (Verma y Velasco, 1996).

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

En los últimos dos décadas, se han desarrollado métodos cromatográficos de líquidos que se han aplicado para el análisis de metales (p.ej., Cassidy y Elchuk, 1980). Sin embargo, existen pocos reportes en la literatura sobre la aplicación de estos métodos al análisis de lantánidos en materiales geológicos. En general, se han aplicado dos metodologías: una que involucra un intercambio iónico clásico y otra que aprovecha la formación de un sistema de par-iónico (Kumar, 1994). Finalmente, la cromatografía líquida de alta resolución (LC) es una técnica analítica con una gran versatilidad, lo cual puede ser aprovechado en estudios geoquímicos de elementos traza (p.ej. Verma, 1996a).

1.9 Objetivos

1.9.1 Objetivo general

Desarrollar aspectos básicos del análisis químico de materiales geológicos, como una preparación para realizar en el futuro estudios de interpretación geoquímica.

1.9.2 Objetivos específicos

1. Aplicar una metodología totalmente objetiva, siguiendo criterios estadísticos, para evaluar la concentración de lantánidos en MIRG.
2. Evaluar las técnicas analíticas más utilizadas en el análisis geoquímico de lantánidos, siguiendo una metodología estadística.
3. Estandarizar un sistema de Cromatografía Líquida de Alta Resolución (LC) para el análisis de lantánidos, siguiendo un método de Cromatografía de Par-Iónico.
4. Calibrar, utilizando una serie de MIRG, un sistema de Fluorescencia de Rayos-X (XF) para el análisis de elementos mayores en rocas ígneas.
5. Realizar un estudio petrográfico y geoquímico de elementos mayores en el complejo volcánico de la Sierra de Chichinautzin (D.F.-Edo. de México-Morelos).

2. EVALUACION ESTADISTICA DE MIRG

Como se ha mencionado, la composición química más probable de las MIRG es una información útil durante el proceso de calibración de técnicas analíticas (Abbey, 1992). En el presente capítulo se describe el proceso aplicado para establecer la composición más probable de lantánidos en un grupo seleccionado de MIRG. La metodología consistió en las siguientes etapas:

- 2.1 Selección del grupo de MIRG.
- 2.2 Búsqueda en la literatura y compilación de información sobre datos analíticos de lantánidos para las MIRG seleccionadas.
- 2.3 Aplicación de pruebas estadísticas para la detección y eliminación de valores desviados en las poblaciones de datos analíticos.
- 2.4 Evaluación de la composición más probable de lantánidos en las MIRG.

2.1 Selección del grupo de MIRG

Engels y Ingamells (1977) han señalado que la aplicación de una MIRG en procedimientos para los que no fue preparada o certificada puede conducir a resultados erróneos y a un gasto enorme de tiempo y esfuerzo. Por esta razón, se tomaron en cuenta los siguientes criterios en la selección del grupo:

1. Fueron seleccionadas MIRG de tipo rocas ígneas, tanto de tipo extrusivo (magma consolidado en superficie) como de tipo intrusivo (magma consolidado bajo la superficie), ya que la finalidad del programa es el análisis de rocas que se originaron por procesos magmáticos.
2. En la selección se buscó contar con un grupo de MIRG que cubriera el intervalo composicional en que se presentan normalmente las rocas ígneas (40-75% en SiO_2).

De esta forma, veinticuatro MIRG fueron seleccionadas (Tabla 2.1). De ellas, nueve distribuidas por el Servicio Geológico de los EE.UU. (USGS, U.S. Geological Survey) y el resto provenientes del Servicio Geológico del Japón (GSJ, Geological Survey of Japan).

Tabla 2.1 : MIRG de tipo rocas ígneas compiladas en este estudio.

Fuente	Origen de Roca	MIRG	Tipo de Roca	Referencia
USGS	■	GSP-1	granodiorita	Flanagan, 1967
	■	G-1	granito	Fairbain, 1951
	■	G-2	granito	Flanagan, 1967
	■	W-1	diabasa	Fairbain, 1951
	■	W-2	diabasa	Flanagan, 1984
	□	BCR-1	basalto	Flanagan, 1967
	□	BHVO-1	basalto	Flanagan, 1976
	□	BIR-1	basalto	Flanagan, 1984
	□	AGV-1	andesita	Flanagan, 1967
	■	JP-1	peridotita	Ando <i>et al.</i> , 1987
	■	JGb-1	gabro	Ando <i>et al.</i> , 1987
	■	JG-1	granodiorita	Ando, 1967
	■	JG-3	granodiorita	Ando <i>et al.</i> , 1987
	■	JG-1a	granodiorita	Ando <i>et al.</i> , 1987
	■	JG-2	granito	Ando <i>et al.</i> , 1987
	□	JB-1	basalto	Kurasawa, 1968
	□	JB-2	basalto	Ando <i>et al.</i> , 1987
	□	JB-3	basalto	Ando <i>et al.</i> , 1987
	□	JB-1a	basalto	Ando <i>et al.</i> , 1987
	□	JA-1	andesita	Ando <i>et al.</i> , 1987
	□	JA-2	andesita	Ando <i>et al.</i> , 1987
	□	JA-3	andesita	Ando <i>et al.</i> , 1987
	□	JR-1	riolita	Ando <i>et al.</i> , 1987
	□	JR-2	riolita	Ando <i>et al.</i> , 1987

Claves: USGS = U.S. Geological Survey, GSJ = Geological Survey of Japan; □ = roca extrusiva; ■ = roca intrusiva.

Una descripción de las características y la composición química en elementos mayores de las MIRG puede consultarse en el Anexo I. El intervalo composicional en %SiO₂ y %Na₂O + % K₂O que cubren las muestras seleccionadas se presenta en la Figura 2.1. Por otro lado, y como se discutirá posteriormente, este diagrama, conocido como TAS (Total Alkali-Silica), es utilizado en la clasificación química de las rocas volcánicas (Le Bas *et al.*, 1986; Wilson, 1989).

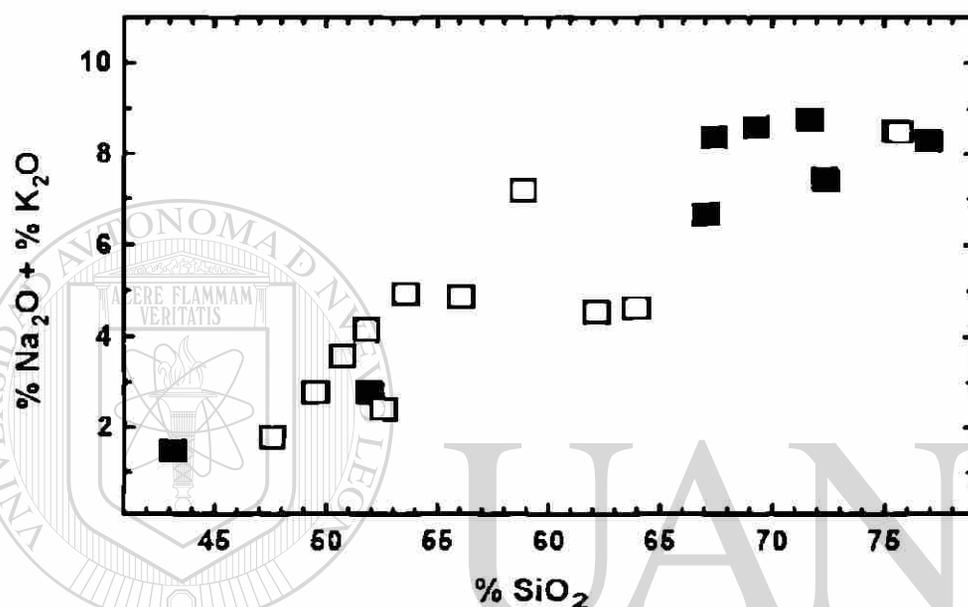


Figura 2.1 : Diagrama %Na₂O + %K₂O vs. %SiO₂ (referidos como porcentaje en peso), en que se grafican datos para las veinticuatro MIRG seleccionadas. El símbolo □ corresponde a rocas extrusivas, mientras que el símbolo ■ a rocas intrusivas.

2.2 Búsqueda de literatura y construcción de bases de datos

Después de seleccionar el grupo de MIRG de interés, se realizó una búsqueda sobre los contenidos de lantánidos que se reportan en la literatura para estas muestras de referencia y las técnicas utilizadas en su determinación. En un desarrollo inicial (Velasco y Verma, 1993), la revisión se realizó tomando como base los artículos "GeostandaRef Corner", que publica anualmente la revista *Geostandards Newsletter*.

Sin embargo, en la metodología actual se revisaron servicios bibliográficos (p.ej. *Chemical Abstracts*, *Geological Abstracts*, etc). En este punto, cabe mencionar que la búsqueda de información resultó muy complicada, ya que estos servicios han incluido en sus índices, hace relativamente poco tiempo, el término "estándares geoquímicos" y sus equivalentes.

De esta manera, cuarenta y ocho publicaciones periódicas, especializadas en química analítica, geología, petrología y geoquímica, fueron consultadas en el período 1951-1994 (Tabla 2.2). A esta información se suma la consultada en libros y reportes institucionales. Para cada artículo, reporte o libro consultado, fue recopilada la siguiente información: a) nombre de la MIRG analizada, b) contenido de lantánidos (La-Lu) en ppm, c) técnica analítica aplicada, y d) referencia bibliográfica. Para realizar la compilación y manejo estadístico de estos datos, se utilizó el programa comercial STATISTICA 5.0 for MS WINDOWS (Statsoft, Inc., Tulsa, OK, 1986-1995).

Tabla 2.2 : Publicaciones periódicas consultadas (1951-1993).

Publicación periódica	Publicación periódica
American Journal of Science	Journal of Analytical Atomic Spectroscopy
American Mineralogist	Journal of Chromatography
Anales del Instituto de Geofísica (UNAM)	Journal of Geochemical Exploration
Analisis	Journal of Petrology
Analyst	Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry
Analytica Chimica Acta	Journal of Research of the USGS
Analytical Chemistry	Journal of the Geological Society (London)
Analytical Proceedings	Journal of the South American Earth Sciences
Atomic Spectroscopy	Journal of the Volcanology and Geothermal Research
Bulletin of Chemical Society of Japan	Lanthanide and Actinide Research
Bulletin of Volcanology	Lithos
Canadian Journal of Earth Sciences	Marine Geology
Chemical Geology	Mineralogical Magazine
Comptes-Rendus H.S.l'Académie des Sciences	Nature
Contributions to Mineralogy and Petrology	Precambrian Research
Earth and Planetary Science Letters	Proceedings of the Ocean Drilling Program
Economic Geology	Radiochemical and Radioanalytical Letters
Fresenius Zeitschrift fur Analytische Chemie	Sedimentology
Geochemistry International	Science
Geochemical Journal	National Institute for Metallurgy Report (South Africa)
Geochimica et Cosmochimica Acta	Talanta
Geofísica Internacional	U.S. Geological Survey Bulletin
Geology	U.S. Geological Survey Professional Paper
Geostandards Newsletter	X-Ray Spectrometry

Los archivos principales de cada MIRG fueron separados en archivos secundarios en función de la técnica analítica. De esta manera, por ejemplo, fue preparado el archivo principal BCR1.STA, que contenía toda la información recopilada de lantánidos para este basalto, y los archivos secundarios BCR1MSI.STA (datos de MS), BCR1NMI.STA (datos de NM), BCR1ESI.STA (datos de ES), BCR1XFI.STA (datos de XF), BCR1LCI.STA (datos de LC), BCR1AAI.STA (datos de AA) y BCR1SPI.STA (datos de SP).

2.3 Detección y eliminación de valores desviados

Como ya se ha mencionado en el capítulo anterior, para realizar la estimación de la concentración más probable de cada constituyente en las MIRG, se pueden aplicar tres metodologías: (a) el método de "Laboratorios Selectos", (b) métodos estadísticos que involucran parámetros de tendencia central en la población, y (c) métodos estadísticos que involucran detección y eliminación de datos aberrantes en la población (Velasco y Verma, 1996b).

En la presente investigación, el método de "Laboratorios Selectos" (Abbey, 1983) ha sido descartado, debido a que está basado en criterios subjetivos de estimación de parte del compilador. Ciertamente, la aplicación de un método estadístico de evaluación no es totalmente satisfactorio del todo. Sin embargo, la aplicación de un método objetivo y riguroso en la solución de un problema científico siempre será mejor que esquemas que involucran criterios subjetivos.

Por otro lado, los esquemas que involucran parámetros de tendencia central, tienen la ventaja de que estos estimadores se consideran resistentes a la presencia de valores aberrantes obvios (Ellis y Steele, 1982; Lister, 1982). Sin embargo, estos procedimientos no son muy eficientes en la evaluación de especies que se presentan a niveles de concentración muy bajos, por ejemplo lantánidos en peridotitas (Verma, 1996b).

Por esta razón, se decidió utilizar un método estadístico que involucrará la detección y eliminación de valores erróneos en una serie de datos compilados, aplicando diferentes pruebas estadísticas. De manera más específica se utilizaron, como criterio de detección y eliminación, los coeficientes de sesgo o "skewness" (Sk) y de aplastamiento o "kurtosis" (Ku). Las ecuaciones de todos los parámetros estadísticos utilizados se presentan en el Anexo 2 (Dybczynski, 1980; Lister, 1982).

En primera instancia, para cada archivo secundario de una MIRG se realizó una evaluación estadística inicial. Este proceso consistió en establecer, para cada lantánido, el número de datos compilados (N_i), el valor máximo compilado (M_i), el valor mínimo compilado (m_i), la media aritmética (\bar{x}_i), la desviación estándar (s_i), el porcentaje de desviación estándar relativa (%Rsd_i), el coeficiente Sk_i y el coeficiente Ku_i . Se generó un histograma de la población, con el objeto de presentar de manera gráfica la distribución.

Es importante señalar que se estableció un valor de $N_i = 5$ como mínimo para considerar la información estadística como significativa. De hecho, este valor de datos compilados es el mínimo requerido para poder aplicar las pruebas de Sk y Ku en una población de datos univariados (Barnett y Lewis, 1987).

Cuando los coeficientes Sk_i y Ku_i resultantes mostraron que la distribución de datos difería significativamente de una distribución normal, a un nivel de confianza del 99%, un valor extremo (el más alejado de la media, M_i o m_i) fue eliminado. El proceso se repitió de manera iterativa hasta que ambos coeficientes indicaron una distribución "normal".

Los valores remanentes fueron almacenados en archivos secundarios finales para cada técnica: BCR1MSF.STA, BCR1NMF.STA, BCR1ESF.STA, BCR1XFF.STA, BCR1LCF.STA, BCR1AAF.STA y BCR1SPF.STA. Para cada archivo se calcularon los parámetros estadísticos finales: N_f , M_f , m_f , \bar{x}_f , s_f , %Rsd_f, Sk_f y Ku_f . Al igual que en la evaluación inicial, un histograma fue preparado para ilustrar gráficamente la distribución.

Para cada una de las técnicas aplicadas, la información resultante de cada lantánido se presentó mediante tablas y de manera gráfica por medio de diagramas normalizados de Masuda-Coryell (Masuda, 1962; Coryell *et al.*, 1963).

Estos diagramas se obtienen dividiendo la concentración de los lantánidos (La-Lu) en la roca entre la concentración de estos elementos en un meteorito condritico, un material primitivo del cual se cree que se formó el sistema solar hace ~ 4,600 m.a. (Rollinson, 1993). Los valores de normalización de lantánidos en condritas se reportan en el Anexo 3 y fueron tomados de Haskin *et al.* (1968) y Nakamura (1974).

2.4 Estimación de la concentración más probable de lantánidos

Para establecer el valor más probable de un elemento en una MIRG, ha sido práctica común de los investigadores el mezclar poblaciones de diferentes técnicas (p.ej., Gladney *et al.*, 1990). La media global $\bar{x}_{(TEC1 + TEC2 + \dots + TECN)}$ es presentada como valor más probable de concentración, mientras que su desviación estándar asociada $s_{(TEC1 + TEC2 + \dots + TECN)}$ se reporta como una estimación de la dispersión de la población.

Sin embargo, aún cuando las técnicas se consideren bien establecidas, es necesario en primer lugar probar si no existen diferencias significativas entre las medias de cada población ($H_0: \mu_1 = \mu_2$) o, si por contrario, provienen de dos poblaciones totalmente distintas ($H_1: \mu_1 \neq \mu_2$). Esta evaluación se puede realizar por medio de la Prueba-t (Davis, 1973) a un nivel de confianza determinado ($\alpha = 0.01$ o 99%, 0.05 o 95%, etc.). La ecuación para calcular el parámetro "t" puede consultarse en el Anexo 2. Es importante señalar que la aplicación de la Prueba-t sobre dos muestras de población está condicionada a que se cumplan los siguientes requerimientos:

1. Ambas muestras deben presentar poblaciones aleatorias. En la presente evaluación fue posible afirmar que una situación de "azar" se cumple satisfactoriamente, ya que los datos analíticos de lantánidos compilados en la literatura provienen de un gran número de laboratorios localizados en diferentes países.
2. Ambas poblaciones deben presentar una distribución cercana a la normal. La aplicación de las pruebas Sk y Ku, en la detección y eliminación de datos aberrantes, aseguró características "gaussianas" a la distribución de las poblaciones finales de datos.
3. La varianza de las poblaciones debe ser equivalente. Este requerimiento es de suma importancia y puede evaluarse en base a una Prueba-F, en donde se evalúa la hipótesis $H_0: \sigma^2_1 = \sigma^2_2$ contra $H_1: \sigma^2_1 \neq \sigma^2_2$ a un cierto nivel de confianza ($\alpha = 0.01$ o 99%, 0.05 o 95%, etc.). Para más detalles sobre la Prueba-F consultar el Anexo 2.
4. En la presente evaluación, un número mínimo de $N_r = 10$ por población se estableció como condición adicional a las tres ya mencionadas.

De este modo para cada MIRG, la Prueba-t ($\alpha = 0.05$) fue aplicada a poblaciones de cada lantánido generados por MS y aquellos obtenidos por las otras tres técnicas (p. ej. archivos BCR1MSF.CSS y BCR1NMF.CSS, archivos BCR1MSF.CSS y BCR1ESF.CSS, BCR1MSF.CSS y BCR1XFF.CSS) y en donde $H_0: \sigma^2_1 = \sigma^2_2$ resultó la hipótesis válida para la Prueba-F ($\alpha = 0.05$). En el caso de que la hipótesis $H_0: \mu_1 = \mu_2$ fue considerada la válida, las poblaciones se mezclaron y una media global fue evaluada, considerandola como un valor de concentración sugerido para el elemento en la MIRG.

Por otro lado, la media \bar{x}_i de la técnica más precisa (es decir con un valor menor de %Rsd_i) fue considerada como un estimativo de la concentración del elemento en la MIRG, en los siguientes casos: (a) la Prueba-F ($\alpha = 0.05$) tuvo como hipótesis válida $H_0: \sigma^2_1 \neq \sigma^2_2$, (b) en las situaciones donde la hipótesis $H_1: \mu_1 \neq \mu_2$ fue considerada la válida en la Prueba-t ($\alpha = 0.05$), o (c) cuando el número de datos de alguna de las poblaciones fue menor a diez. Se pretende que, en estudios posteriores, se aplique una modificación de la Prueba-t en casos en que $\sigma^2_1 \neq \sigma^2_2$ siguiendo un modelo propuesto por Guenther (1965).

Finalmente, la calidad de las concentraciones propuestas para cada lantánido en una MIRG fue evaluada, siguiendo los criterios propuestos por Potts y Kane (1992) y modificaciones de Verma (1996b). En este esquema, la asignación de una calidad de dato como "certificado" (cve), "recomendado" (rv) o "valor provisional" (pv, pv₁ o pv₂) está basada en el nivel de concentración del elemento y de su % Rsd_i, tal como se muestra en la Tabla 2.3.

2.5 Ejemplos de aplicación

Para ejemplificar el proceso de evaluación de las MIRG, se presentan los resultados obtenidos al aplicar el proceso sobre las bases de datos del basalto BCR-1 (Flanagan, 1967), que distribuye el USGS. Este material de referencia proviene de un afloramiento situado cerca del río Columbia, en los límites de los estados de Washington y Oregon (EE.UU.). Este es considerado como la MIRG mejor estudiada en la actualidad, debido a que fue utilizado de manera intensiva durante la calibración de metodologías analíticas aplicadas al estudio de rocas lunares durante los setentas (p. ej., Gast et al., 1970). De esta forma, la información reportada fue la siguiente:

2.5.1 Se presentan los resultados de aplicación de la metodología estadística de detección y eliminación de datos erróneos en las bases de datos para Ce, el lantánido que presenta la mayor concentración en el basalto BCR-1.

Tabla 2.3 : Bandas de concentración y límites de confianza para categorías de calidad basados en % desviación estándar relativa, %Rsd (Potts y Kane, 1992; Verma, 1996b).

Banda de Concentración	Valor certificado	Valor recomendado	Valor provisional		
	<i>cve</i>	<i>rv</i>	<i>pv</i>	<i>pv₁</i>	<i>pv₂</i>
10 - 100 %	< 1 %	< 5 %	< 10 %	< 20 %	≥ 20 %
1 - 10 %	< 2.5 %	< 10 %	< 20 %	< 30 %	≥ 30 %
0.1 - 1 %	< 5 %	< 15 %	< 30 %	< 40 %	≥ 40 %
10 - 1000 ppm	< 5 %	< 20 %	< 40 %	< 60 %	≥ 60 %
0.1 - 10 ppm	< 7.5 %	< 30 %	< 50 %	< 80 %	≥ 80 %
< 0.1 ppm	< 10 %	< 40 %	< 60 %	< 100 %	≥ 100 %
Criterio analítico ALERE FLA VERITATIS	(i) $N_r \geq 6$ Técnicas ≥ 2	(i) ó (ii) $N_f \geq 10$ Técnicas ≥ 1	(iii) $N_f \geq 5$ Técnicas ≥ 1		

2.5.2 En forma similar, se presenta la aplicación de las pruebas S_k y K_u en las bases de datos para Lu, el lantánido que muestra la menor concentración en el basalto BCR-1.

2.5.3 A continuación se presentan los resultados finales para todo el grupo de lantánidos en el basalto BCR-1, por medio de tablas y de diagramas normalizados de Masuda-Coryell, para cada técnica analítica.

2.5.4 Finalmente, se presentan los resultados de las Pruebas-t entre pares de poblaciones para cada lantánido. En función de los resultados de esta prueba, se proponen valores de concentración para el basalto BCR-1 y la evaluación de calidad de los mismos.

Las bases de datos para basalto BCR-1, al igual que para las demás MIRG utilizadas en este trabajo, se encuentran disponibles, en la Facultad de Ciencias de la Tierra (UANL), como archivos almacenados (*.STA) en disco 3.5" y en forma impresa.

2.5.1 Ce en el basalto BCR-1

Un total de 260 datos de Ce en el basalto BCR-1 fueron colectados en la literatura, siendo separados en función de su técnica analítica. La información fue clasificada en función de la técnica analítica, siendo MS, NM, ES y XF las que presentan un $N_i \geq 5$.

La estadística inicial para cada una de las técnicas se presenta en la Tabla 2.4, en los renglones marcados con un valor de ciclo igual a cero. Como era de esperarse, MS ($N_i = 84$) y NM ($N_i = 135$) fueron las técnicas más utilizadas en la determinación de Ce. Ambas poblaciones presentaron coeficientes Sk positivos y distribuciones altamente leptocúrticas ($Ku_i > + 10$). Se requirieron siete ciclos de detección y eliminación para que los coeficientes Sk y Ku indicaran una distribución "normal".

La Figura 2.2 presenta los histogramas iniciales y finales para MS y NM. En la distribución de MS, es evidente la presencia de valores muy desviados hacia concentraciones altas y bajas. Por otro lado, en la distribución NM, un sólo valor (121.0 ppm) es el causante de coeficientes de sesgo y aplastamiento relativamente altos.

Por otro lado, para ES y XF se compilaron < 20 datos. Las dos poblaciones presentaron coeficientes Sk_i y Ku_i ligeramente diferentes de un valor de cero. Por esta razón, la población ES sólo requirió de un ciclo de eliminación para presentar características normales, mientras que en XF ningún dato fue detectado como erróneo.

Las distribuciones de ES y XF se presentan, de manera gráfica, mediante histogramas iniciales y finales (Figura 2.3). De manera particular, en el histograma de ES, es obvia la presencia de un valor mínimo erróneo (45.0 ppm). Para XF sólo se presenta el histograma de condiciones iniciales, ya que ningún dato fue eliminado.

Por otro lado, como se puede observar en la columna VE de la Tabla 2.4, la detección de datos desviados en las cuatro distribuciones se dio tanto entre valores mínimos como en valores máximos de concentración. En general, < 8.5 % de los datos iniciales fueron considerados equivocados al aplicar las pruebas de Sk y Ku .

Tabla 2.4 : Aplicación de la metodología estadística en las bases de datos para Ce en BCR-1.

Técnica	N	m (ppm)	M (ppm)	\bar{x} (ppm)	s (ppm)	%Rsd	Sk	Ku	VE	Ciclo
MS	84	44.0	67.0	53.4	2.7	5.1	+ 0.4	+ 10.1	67.0	0
	83	44.0	58.7	53.2	2.2	4.1	- 2.0	+ 6.5	44.0	1
	82	45.0	58.7	53.3	2.0	3.7	- 1.8	+ 6.7	45.0	2
	81	45.0	58.7	53.4	1.7	3.2	- 1.4	+ 6.7	45.0	3
	80	49.0	58.7	53.5	1.5	2.8	- 0.2	+ 2.8	58.7	4
	79	49.0	56.4	53.4	1.3	2.4	- 0.9	+ 2.1	49.0	5
	78	49.0	56.4	53.5	1.3	2.4	- 0.7	+ 2.0	49.0	6
	77	49.0	56.4	53.6	1.1	2.0	- 0.3	+ 1.1	✓	7
NM	135	30.0	121.0	53.3	7.4	13.9	+ 5.3	+ 50.6	121.0	0
	134	30.0	66.55	52.8	4.5	8.5	- 1.5	+ 6.3	30.0	1
	133	35.0	66.5	53.0	4.1	7.7	- 0.9	+ 3.9	66.53	2
	132	35.0	62.5	52.9	3.9	7.4	- 1.2	+ 3.9	35.0	3
	131	39.0	62.5	53.0	3.6	6.8	- 0.8	+ 2.1	39.0	4
	130	43.0	62.5	53.1	3.4	6.4	- 0.4	+ 1.3	62.5	5
	129	43.0	62.0	53.1	3.3	6.2	- 0.6	+ 1.2	43.0	6
	128	44.0	62.0	53.1	3.2	6.0	- 0.5	+ 1.1	✓	7
ES	19	45.0	56.2	52.9	2.5	4.7	- 1.5	+ 2.6	45.0	0
	18	50.0	56.2	53.3	1.7	3.2	- 0.4	- 0.6	✓	1
XF	17	42.0	76.0	55.8	8.1	14.5	- 0.9	+ 0.5	✓	0

Claves: N = Número de datos, m = valor mínimo compilado, M = valor máximo compilado, \bar{x} = media aritmética, s = desviación estándar, %Rsd = porcentaje de desviación estándar relativa, Sk = coeficiente de sesgo, Ku = coeficiente de aplastamiento, VE = valor mínimo o máximo erróneo detectado y eliminado, ✓ = población de datos sin presencia de datos erróneos, en base a pruebas de Sk y Ku, Ciclo = ciclo de análisis estadístico.

El valor de %Rsd, da una idea inicial de precisión para las técnicas. En este caso particular, MS se presentó como la técnica con un menor error de medición (%Rsd_r = 2.1), mientras que los errores mas altos correspondieron a XF (%Rsd_r = 14.5%).

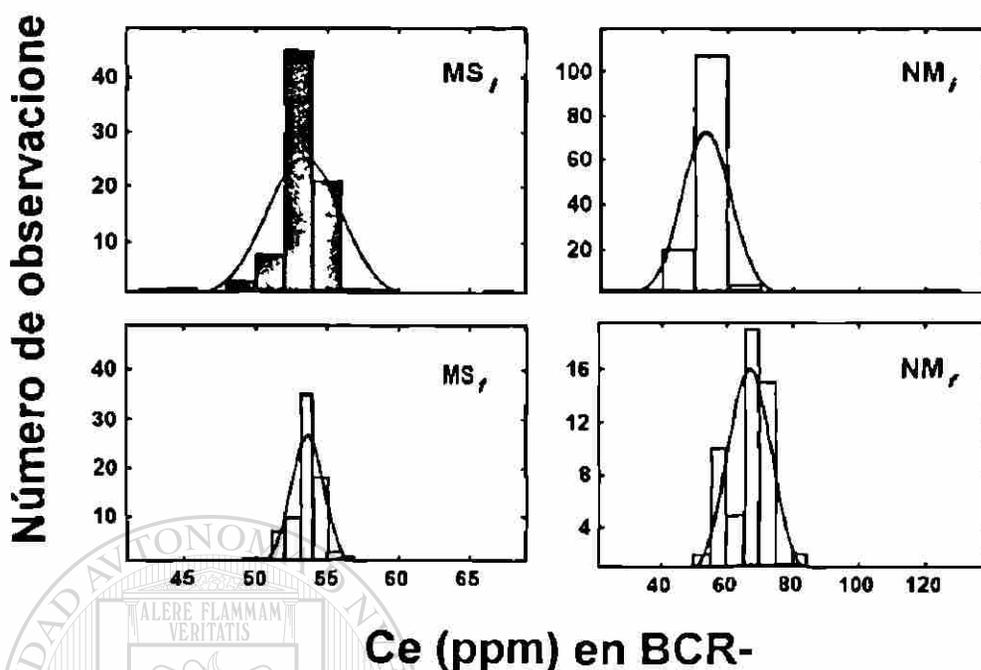


Figura 2.2 : Histogramas iniciales y finales para datos de Ce (ppm) obtenidos por MS y NM en el basalto BCR-1.

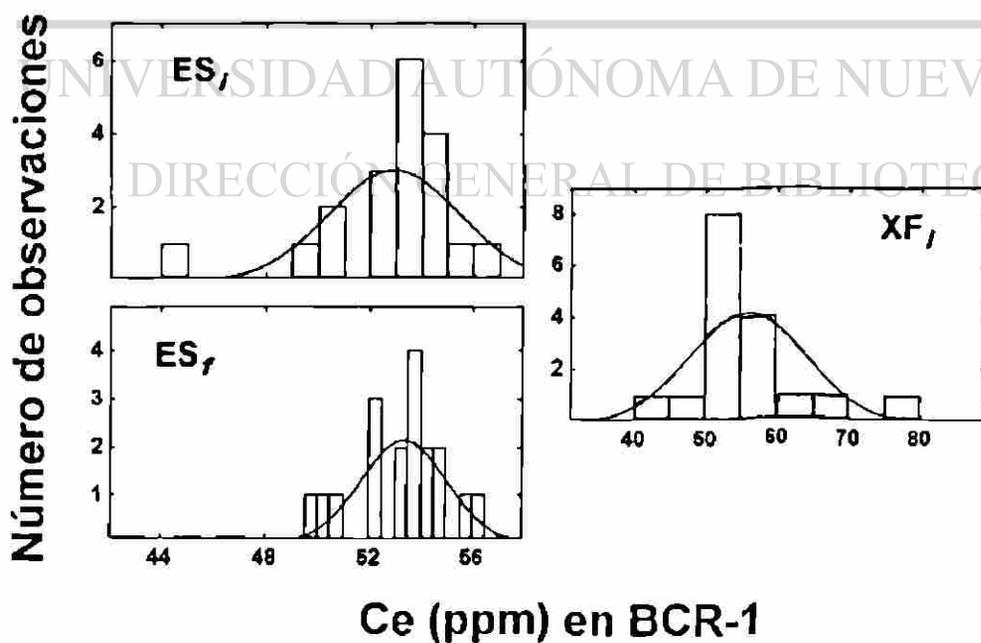


Figura 2.3 : Histogramas iniciales y finales para datos de Ce (ppm) obtenidos por ES y XF en el basalto BCR-1.

2.5.2 Lu en el basalto BCR-1

Un total de 197 datos fueron compilados para Lu en el basalto BCR-1. Esta información fue clasificada en función de la técnica analítica aplicada para su determinación. En la evaluación de las poblaciones sólo fueron tomados en cuenta los datos generados por MS, NM y ES, ya que para las demás técnicas $N_i < 5$.

Las poblaciones iniciales de MS ($N_i = 58$) y ES ($N_i = 13$) presentaron coeficientes de S_k y K_u que permiten considerarlas como distribuciones "normales". Por esta razón, en ambos casos ningún dato fue eliminado. Este hecho se muestra tanto en la Tabla 2.5, como en los histogramas que presenta la Figura 2.4.

La población de datos compilados para NM, alrededor del doble que MS y más de diez veces la de ES, muestra una distribución inicial altamente sesgada positivamente ($S_k = + 9.7$) y marcadamente leptocúrtica ($K_u = + 100$), como se muestra en la Tabla 2.5..

En el histograma NM_i (Figura 2.4) se observa un valor erróneo obvio (2.4 ppm), cuya eliminación dio por resultado una disminución significativa para S_k y K_u . Sin embargo, doce ciclos de eliminación fueron necesarios para contar con una distribución de características "normales".

En el proceso estadístico, ~10% de los datos iniciales de NM fueron considerados por las pruebas S_k y K_u como mediciones erróneas y en donde en la mayoría de los casos se sobreestimó la concentración de Lu en la MIRG.

Por otro lado, la precisión en la medición de Lu es comparable para NM y ES (~6.7%), mientras que MS presenta un valor de % Rsd, ligeramente más bajo (~5.0%).

Es importante señalar que para las dos técnicas mejor establecidas, MS y NM el valor de %Rsd, para Lu (el lantánido de menor concentración) es mayor aproximadamente en un factor de tres, comparado al de Ce (el lantánido de mayor concentración).

Tabla 2.5 : Aplicación de la metodología estadística en las bases de datos para Lu en BCR-1.

Técnica	N	m (ppm)	M (ppm)	\bar{x} (ppm)	s (ppm)	%Rsd	Sk	Ku	VE	Ciclo
MS	58	0.42	0.59	0.521	0.034	6.5	+ 0.6	+ 0.2	✓	0
NM	123	0.42	2.4	0.55	0.17	30.9	+ 9.7	+ 100	2.4	0
	122	0.42	0.81	0.534	0.046	8.6	+ 2.0	+ 9.9	0.81	1
	121	0.42	0.66	0.532	0.039	7.3	+ 0.6	+ 2.1	0.66	2
	120	0.42	0.66	0.531	0.037	7.0	+ 0.4	+ 2.0	0.66	3
	119	0.42	0.634	0.530	0.035	6.6	+ 0.2	+ 1.7	0.634	4
	118	0.42	0.63	0.529	0.034	6.4	+ 0.1	+ 1.7	0.63	5
	117	0.42	0.62	0.528	0.033	6.3	- 0.1	+ 1.7	0.62	6
	116	0.42	0.62	0.527	0.032	6.1	- 0.3	+ 1.7	0.62	7
	115	0.42	0.60	0.526	0.031	6.0	- 0.4	+ 1.7	0.60	8
	114	0.42	0.60	0.526	0.030	5.7	- 0.5	+ 1.8	0.6	9
	113	0.42	0.60	0.525	0.028	5.3	- 0.6	+ 1.9	0.42	10
	112	0.43	0.60	0.526	0.028	5.3	- 0.4	+ 1.5	0.60	11
	111	0.43	0.60	0.525	0.027	5.1	- 0.5	+ 1.5	0.43	12
	110	0.44	0.60	0.526	0.026	4.9	- 0.3	+ 1.0	✓	13
ES	13	0.45	0.60	0.519	0.036	6.9	+ 0.4	0.0	✓	0

Claves: Consultar en la Tabla 2.4.

2.5.3 Lantánidos en el basalto BCR-1

La metodología estadística ya descrita fue aplicada a cada población de lantánidos (La-Lu), determinados por cada técnica particular. Las Tablas 2.6-2.9 presentan los resultados del análisis estadístico (N, \bar{x} , s, Sk y Ku) inicial y final para cada lantánido en el BCR-1 en las técnicas principales (MS, NM, ES y XF). Se puede concluir que:

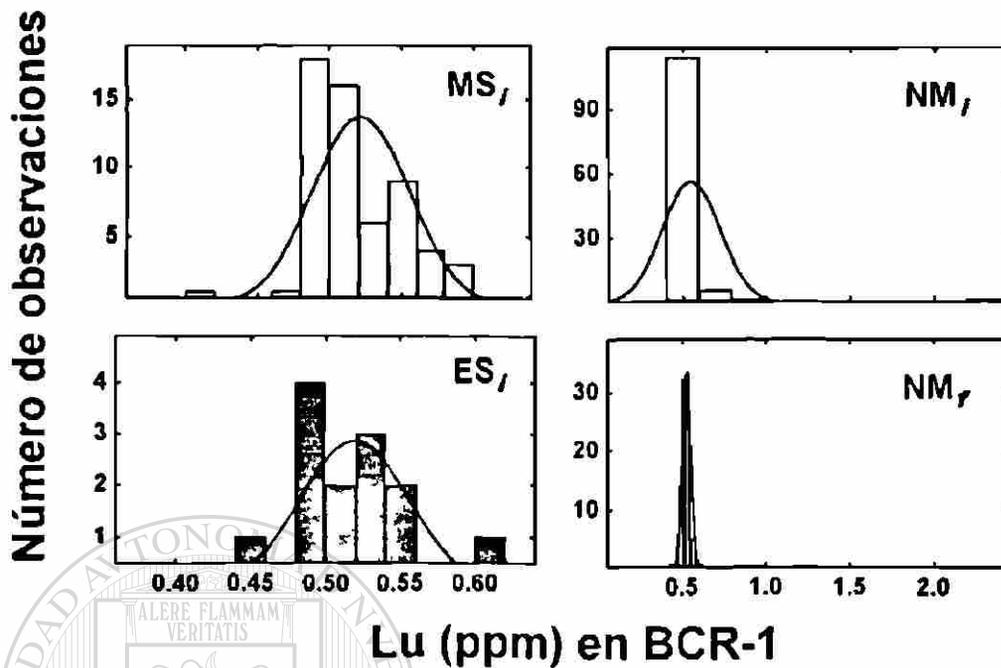


Figura 2.4 : Histogramas iniciales y finales para datos de Lu (ppm) obtenidos por MS, NM y ES en el basalto BCR-1.

1. NM fue la técnica más utilizada para el análisis de lantánidos, excepto para Pr, Nd, Gd, Dy y Er. Para estos elementos MS se aplicó con más frecuencia. ES se presentó como la tercera técnica en importancia. En general, una cantidad muy baja de datos para XF se compiló, siendo de importancia sólo para La, Ce y Nd. En la Figura 2.5 se presentan de manera gráfica estos resultados.
2. Aunque las poblaciones de datos iniciales para los lantánidos presentaron sesgos negativos y positivos, estos últimos fueron más marcados (Figura 2.6). De manera general, para las cuatro técnicas Sk_i presentó un intervalo entre +3 y -1.5, excepto para Sm (+4.1) determinado por MS, Ce (+5.3) y Lu (+9.7) determinados por NM.

Tabla 2.6 : Parámetros estadísticos iniciales y finales de lantánidos en el basalto BCR-1, para la técnica MS.

Lantánido	Análisis estadístico inicial, <i>i</i>					Análisis estadístico final, <i>f</i>				
	N	\bar{x} (ppm)	s (ppm)	Sk	Ku	N	\bar{x} (ppm)	s (ppm)	Sk	Ku
La	61	25.1	1.1	+ 0.6	+ 0.2	61	25.1	1.1	+ 0.6	+ 0.2
Ce	84	53.4	2.7	+ 0.4	+10.6	77	53.6	1.1	- 0.3	+ 1.1
Pr	28	6.82	0.46	+ 0.4	- 0.2	28	6.82	0.46	+ 0.4	- 0.2
Nd	115	28.8	1.9	- 1.0	+20.3	104	28.75	0.57	- 0.5	+ 1.2
Sm	114	6.61	0.35	+ 4.1	+31.8	108	6.58	0.19	- 0.3	+ 0.8
Eu	87	1.97	0.10	- 0.1	+ 9.6	84	1.963	0.062	- 0.1	+ 1.4
Gd	82	6.65	0.29	- 1.1	+ 3.5	81	6.67	0.26	- 0.4	+ 1.0
Tb	27	1.018	0.093	- 0.4	- 0.7	27	1.018	0.093	- 0.4	- 0.7
Dy	83	6.35	0.25	+ 0.3	+ 4.0	77	6.34	0.15	- 0.3	+ 0.7
Ho	27	1.24	0.13	- 0.9	+ 0.6	27	1.24	0.13	- 0.9	+ 0.6
Er	84	3.61	0.27	+ 0.3	+11.8	80	3.63	0.15	- 0.6	+ 1.2
Tm	22	0.527	0.073	- 1.3	+ 1.7	21	0.537	0.055	- 0.4	- 0.8
Yb	82	3.39	0.14	- 0.5	+ 2.5	76	3.39	0.10	+ 0.1	+ 1.0
Lu	58	0.521	0.034	+ 0.2	+ 0.2	58	0.521	0.034	+ 0.2	+ 0.2

Claves : Consultar en la Tabla 2.4

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

- La distribución de datos en la mayoría de las poblaciones presentó características ligeramente leptocúrticas, con intervalos, en general, de Ku, entre +20 y -2 (Figura 2.7). De nueva cuenta, Sm (+31.8) determinado por MS, Ce (+50.6) y Lu (+100) determinados por NM mostraron distribuciones marcadamente leptocúrticas.
- La aplicación de la metodología de detección y eliminación de datos erróneos, basada en los coeficientes de Sk y Ku, dio como resultado poblaciones de características más cercanas a la normal (Figuras 2.8 y 2.9). De este modo, el intervalo de Sk, finalizó entre +0.7 y -1.3, mientras que para Ku, quedó entre +1.8 y -2.2.

Tabla 2.7 : Parámetros estadísticos iniciales y finales de lantánidos en el basalto BCR-1, para la técnica NM.

Lantánido	Análisis estadístico inicial, <i>i</i>					Análisis estadístico final, <i>f</i>				
	N	\bar{x} (ppm)	s (ppm)	Sk	Ku	N	\bar{x} (ppm)	s (ppm)	Sk	Ku
La	137	25.4	1.8	+ 1.3	+ 5.1	133	25.2	1.4	- 0.2	+ 1.1
Ce	135	53.3	7.4	+ 5.3	+50.6	128	53.1	3.2	- 0.5	+ 1.1
Pr	6	6.81	0.44	+ 0.1	- 1.9	6	6.81	0.44	+ 0.1	- 1.9
Nd	103	29.5	3.7	- 0.4	+ 7.7	96	29.3	2.2	0.0	+ 0.2
Sm	137	6.66	0.49	- 0.1	+ 1.3	136	6.64	0.47	- 0.3	+ 0.9
Eu	141	1.97	0.12	0.0	+ 3.4	126	1.957	0.073	- 0.3	+ 1.0
Gd	46	6.62	0.90	- 0.1	0.0	46	6.62	0.90	- 0.1	0.0
Tb	122	1.08	0.15	+ 1.2	+ 6.5	112	1.057	0.099	- 0.3	+ 0.8
Dy	43	6.41	0.33	+ 0.7	+ 0.8	43	6.41	0.33	+ 0.7	+ 0.8
Ho	36	1.08	0.17	- 0.5	+ 0.9	36	1.25	0.17	- 0.5	+ 0.9
Er	11	3.62	0.13	- 1.3	+ 0.5	11	3.62	0.13	- 1.3	+ 0.5
Tm	40	0.586	0.048	+ 0.3	+ 0.7	40	0.586	0.048	+ 0.3	+ 0.7
Yb	128	3.40	0.15	+ 0.2	+ 1.7	127	3.40	0.14	- 0.2	+ 0.7
Lu	123	0.54	0.17	+ 9.7	100.0	110	0.526	0.026	- 0.3	+ 1.0

Claves: Consultar en la Tabla 2.4.

5. La Figura 2.10 muestra gráficamente el porcentaje de datos eliminados en cada población de lantánidos. MS se presentó como la técnica en donde menos datos fueron detectados como erróneos (<6%). Para NM y ES el número de datos eliminados fue <15%, excepto para Nd determinado por ES (~22%) y Gd determinado por NM (~26%). Las poblaciones de datos de La y Ce y para XF presentaron porcentajes de datos aberrantes más altos que las otras técnicas.
6. En la Figura 2.11 se presentan las concentraciones finales \bar{x} , para cada lantánido en el BCR-1, para cada una de las técnicas, en la forma de diagramas normalizados de Masuda-Coryell (Masuda, 1962; Coryell *et al.*, 1963). Como se observa en este diagrama, los valores promedio que se establecieron para las diferentes técnicas son comparables.

Tabla 2.8 : Parámetros estadísticos iniciales y finales de lantánidos en el basalto BCR-1, para la técnica ES.

Lantánido	Análisis estadístico inicial, <i>i</i>					Análisis estadístico final, <i>f</i>				
	N	x (ppm)	s (ppm)	Sk	Ku	N	x (ppm)	s (ppm)	Sk	Ku
La	19	25.9	4.5	+ 2.9	+ 8.9	18	25.0	1.6	- 0.9	- 0.2
Ce	19	52.9	2.5	- 1.5	+ 2.6	18	53.3	1.7	- 0.4	- 0.6
Pr	11	6.65	0.67	- 1.1	+ 0.6	11	6.65	0.67	- 1.1	+ 0.6
Nd	18	30.3	3.1	+ 1.0	- 0.5	18	30.3	3.1	+ 1.0	- 0.5
Sm	16	6.65	0.34	- 0.2	- 0.6	16	6.65	0.34	- 0.2	- 0.6
Eu	18	2.01	0.15	+ 1.8	+ 3.8	17	1.984	0.088	0.0	- 0.4
Gd	16	6.89	0.81	+ 2.5	+ 6.2	15	6.70	0.32	0.0	- 1.1
Dy	15	6.33	0.37	- 0.6	+ 0.6	15	6.33	0.37	- 0.6	+ 0.6
Ho	8	1.28	0.11	- 0.1	- 1.6	8	1.28	0.11	- 0.1	- 1.6
Er	13	3.60	0.23	+ 0.2	- 1.4	13	3.60	0.23	+ 0.2	- 1.4
Yb	20	3.59	0.64	+ 2.1	+ 3.9	18	3.40	0.24	+ 0.2	- 0.9
Lu	13	0.519	0.036	+ 0.4	0.0	13	0.519	0.036	+ 0.4	0.0

Claves: Consultar en la Tabla 2.4.

Tabla 2.9 : Parámetros estadísticos iniciales y finales de lantánidos en el basalto BCR-1, para la técnica XF.

Lantánido	Análisis estadístico inicial, <i>i</i>					Análisis estadístico final, <i>f</i>				
	N	x (ppm)	s (ppm)	Sk	Ku	N	x (ppm)	s (ppm)	Sk	Ku
La	15	26.3	3.7	0.5	1.8	15	26.3	3.7	0.5	1.8
Ce	17	55.8	8.1	0.9	0.5	17	55.8	8.1	0.9	0.5
Pr	5	6.87	0.17	- 0.1	- 1.4	5	6.87	0.17	- 0.1	- 1.4
Nd	10	28.8	3.1	- 0.4	- 1.1	10	28.8	3.1	- 0.4	- 1.1
Sm	6	6.6	1.3	- 1.2	- 0.3	6	6.6	1.3	- 1.2	- 0.3
Eu	5	2.00	0.14	- 0.1	- 1.5	5	2.00	0.14	- 0.1	- 1.5
Gd	5	7.16	0.49	0.0	- 1.9	5	7.16	0.49	0.0	- 1.9
Dy	5	6.42	0.26	- 0.5	- 1.4	5	6.42	0.26	- 0.5	- 1.4
Er	5	3.61	0.24	- 0.9	- 1.1	5	3.61	0.24	- 0.9	- 1.1
Yb	5	3.05	0.28	0.3	- 2.2	5	3.05	0.28	0.3	- 2.2

Claves: Consultar en la Tabla 2.4.

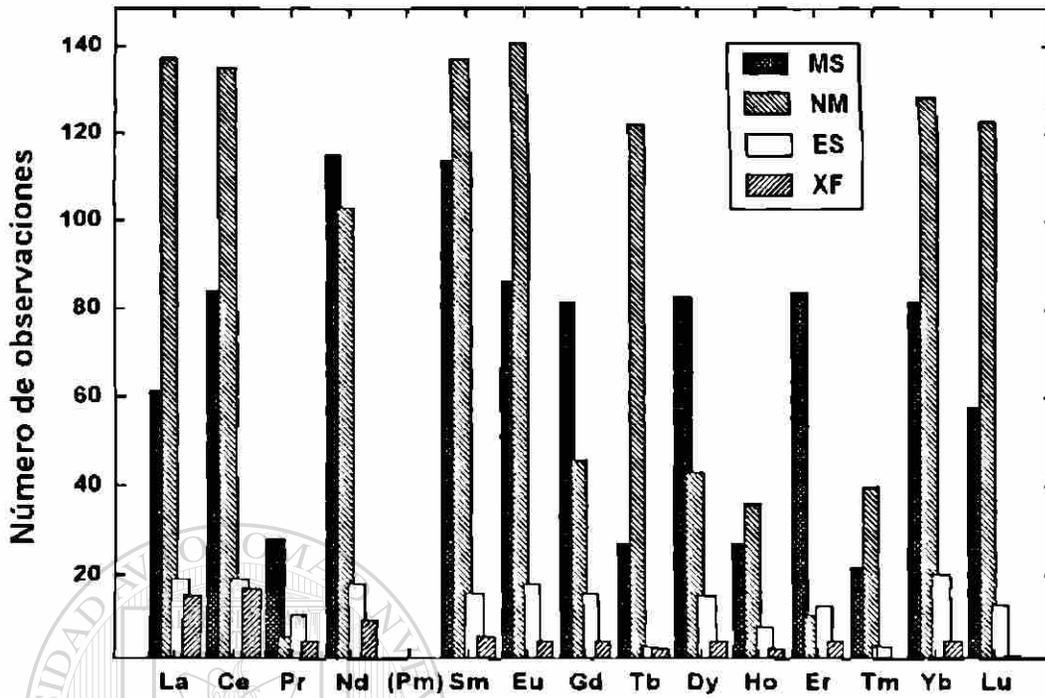


Figura 2.5 : Número de observaciones iniciales compiladas para las técnicas más utilizadas en el análisis de lantánidos.

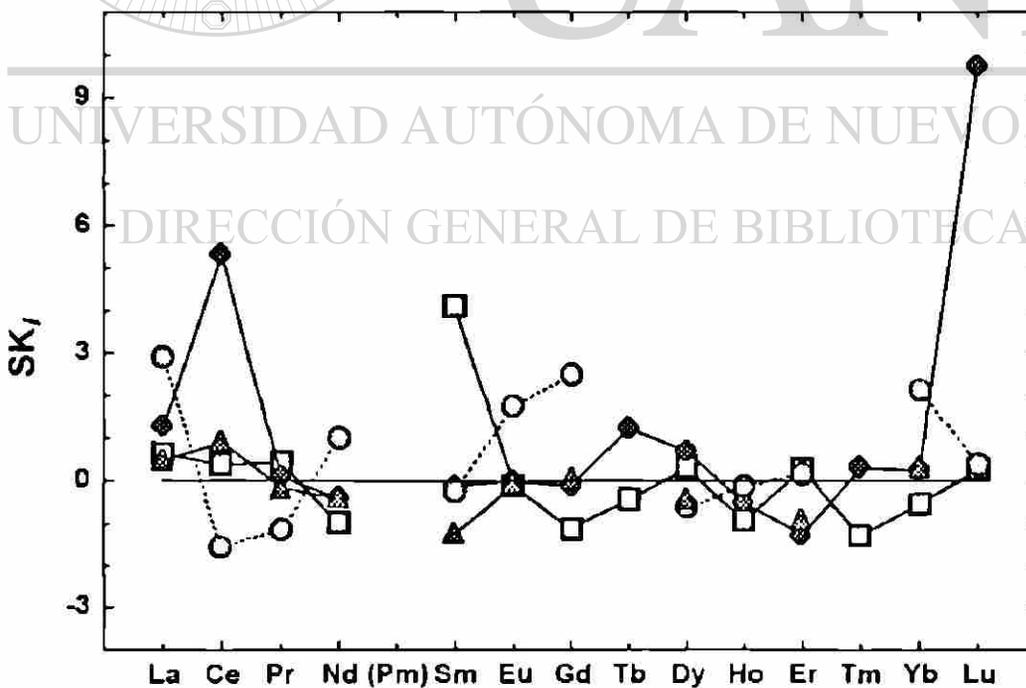


Figura 2.6 : Coeficiente de sesgo inicial (Sk₁) para el grupo de lantánidos en el basalto BCR-1 de las técnicas principales. La línea Sk₁ = 0 indica una condición ideal de normalidad en la distribución. Claves de técnicas analíticas: □= MS, ◆= NM, ○= ES y ▲= XF.

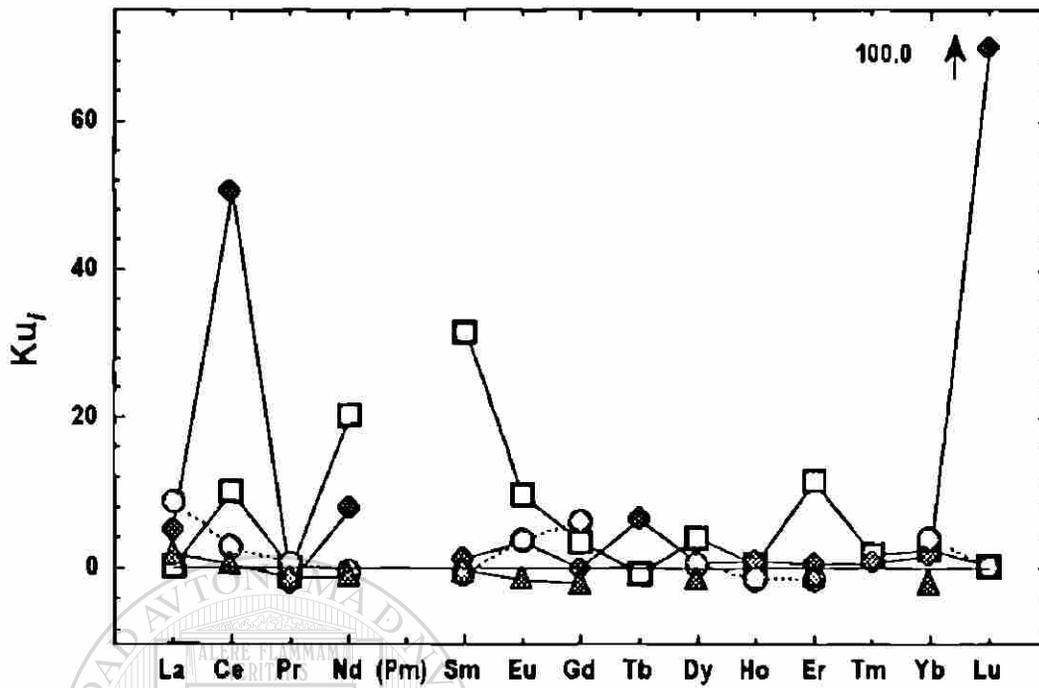


Figura 2.7: Coeficiente de aplastamiento inicial (Ku_f) para el grupo de lantánidos en el basalto BCR-1 de las técnicas principales. La línea con $Ku_f = 0$ indica una condición ideal de normalidad en la distribución. Las claves de técnicas analíticas pueden ser consultadas en la Figura 2.6.

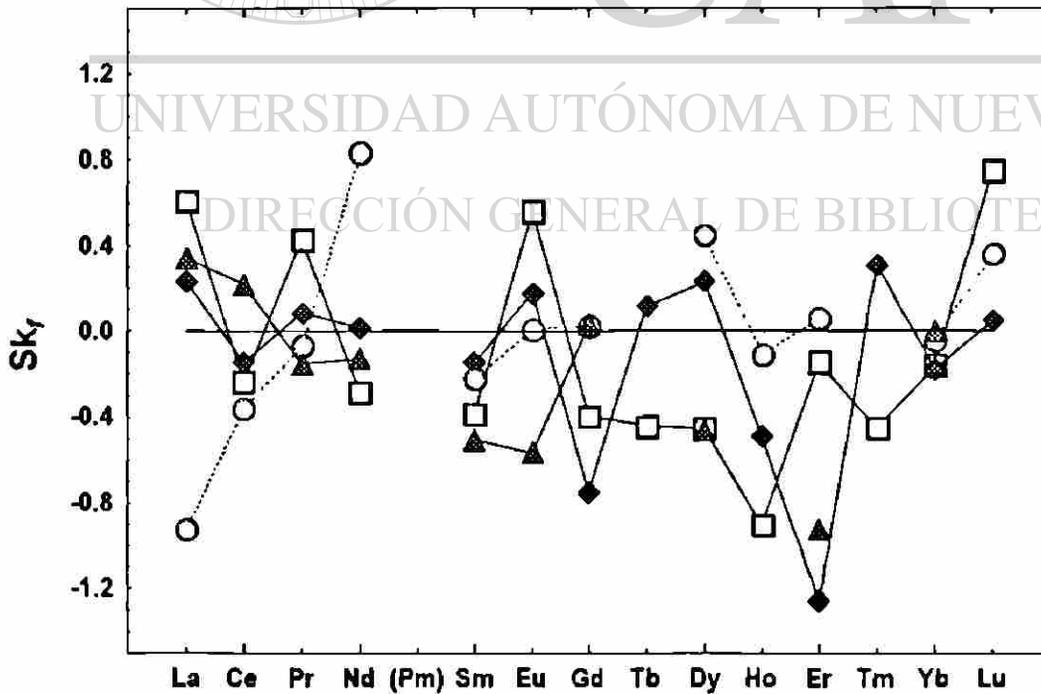


Figura 2.8: Coeficiente de sesgo final (Sk_f) para el grupo de lantánidos en el BCR-1 de las técnicas principales. La línea con $Sk_f = 0$ indica una condición ideal de normalidad en la distribución. Las claves de técnicas analíticas pueden ser consultadas en la Figura 2.6.

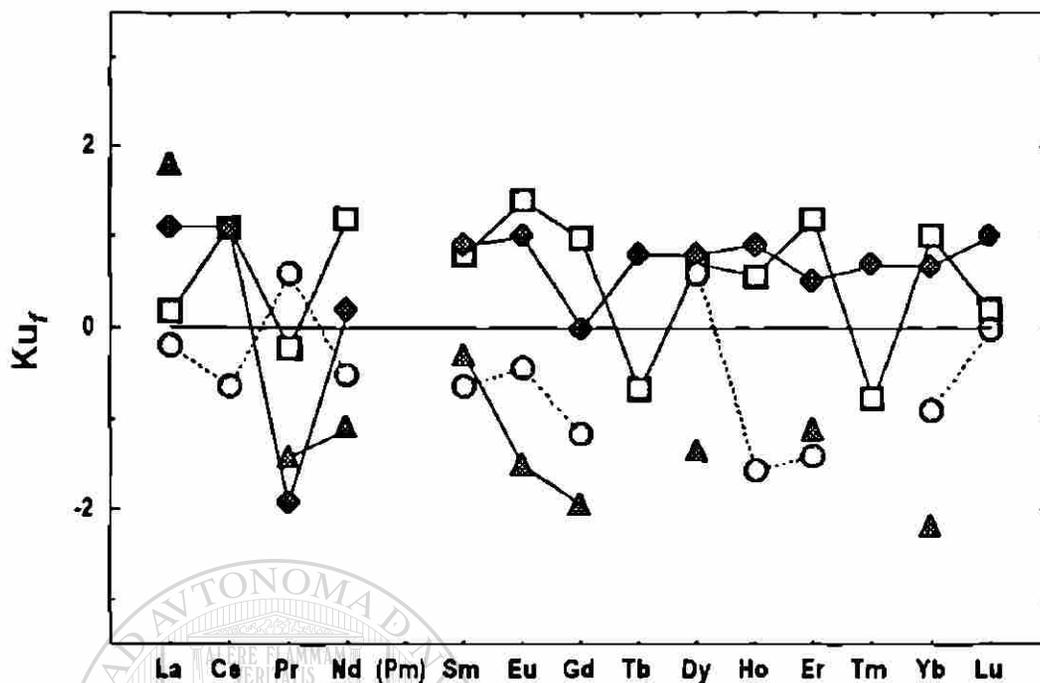


Figura 2.9: Coeficiente de aplastamiento final (Ku_f) para el grupo de lantánidos en el basalto BCR-1 de las técnicas principales. La línea con $Ku_f = 0$ indica una condición ideal de normalidad en la distribución. Las claves de técnicas analíticas pueden ser consultadas en la Figura 2.6.

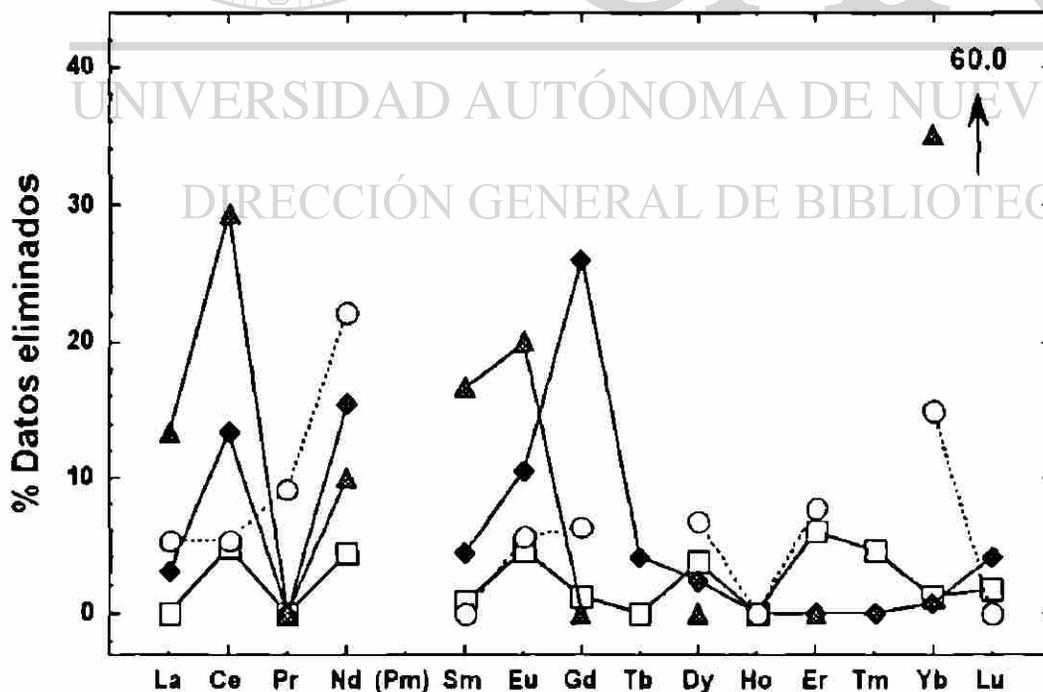


Figura 2.10: Porcentaje de datos eliminados por las pruebas Sk y Ku en las poblaciones iniciales de lantánidos para las diferentes técnicas. Las claves de técnicas analíticas pueden ser consultadas en la Figura 2.6.

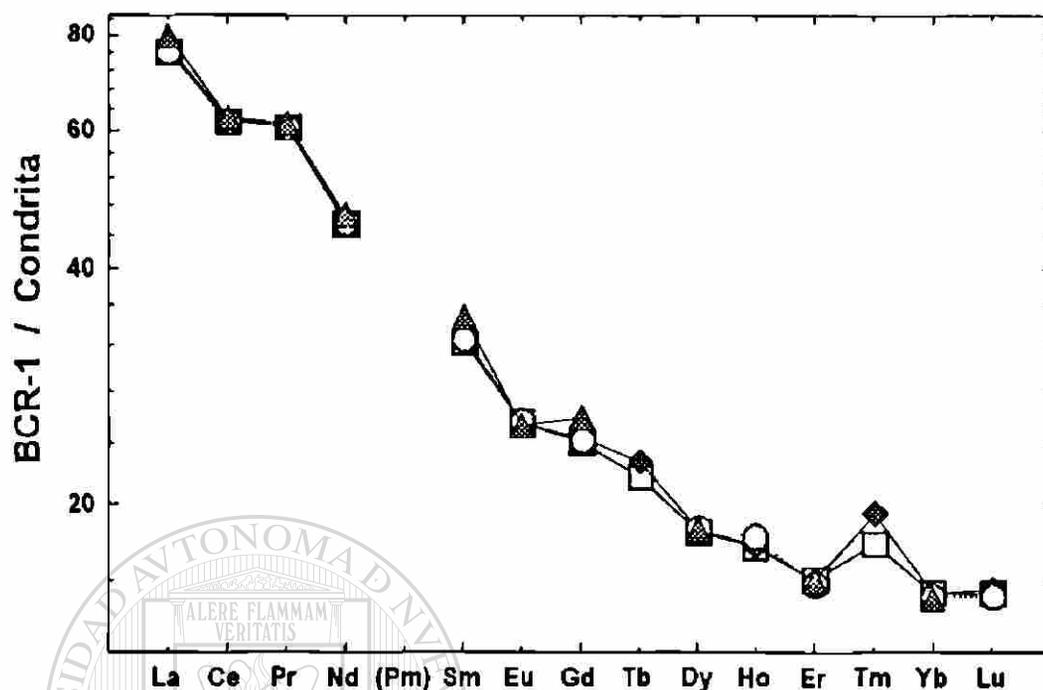


Figura 2.11 : Diagramas normalizados tipo Masuda-Coryell de lantánidos para las técnicas principales. Valores de normalización condritica tomados de Haskin *et al.* (1968) y Nakamura (1974). Las claves de técnicas analíticas pueden ser consultadas en la Figura 2.6.

7. La precisión de las determinaciones fue expresada como %Rsd, (Figura 2.12). Se presentaron diferencias importantes entre las técnicas principales. MS se mostró como la técnica más precisa para cada lantánido (%Rsd, < 10%), salvo en Tm en donde NM apareció con un error de menor magnitud. Los valores de %Rsd, de XF en Pr y en Yb fueron muy bajos, lo cual indica aparentemente una precisión superior a las otras técnicas. Sin embargo, esta situación es engañosa, ya que el cálculo de este parámetro se realizó en base a $N_r = 5$, mientras que las otras técnicas tienen un número de datos mucho más elevado. Por otro lado, y para cada técnica particular, es importante mencionar el comportamiento en "zig-zag" que mostró la precisión en función del número atómico.

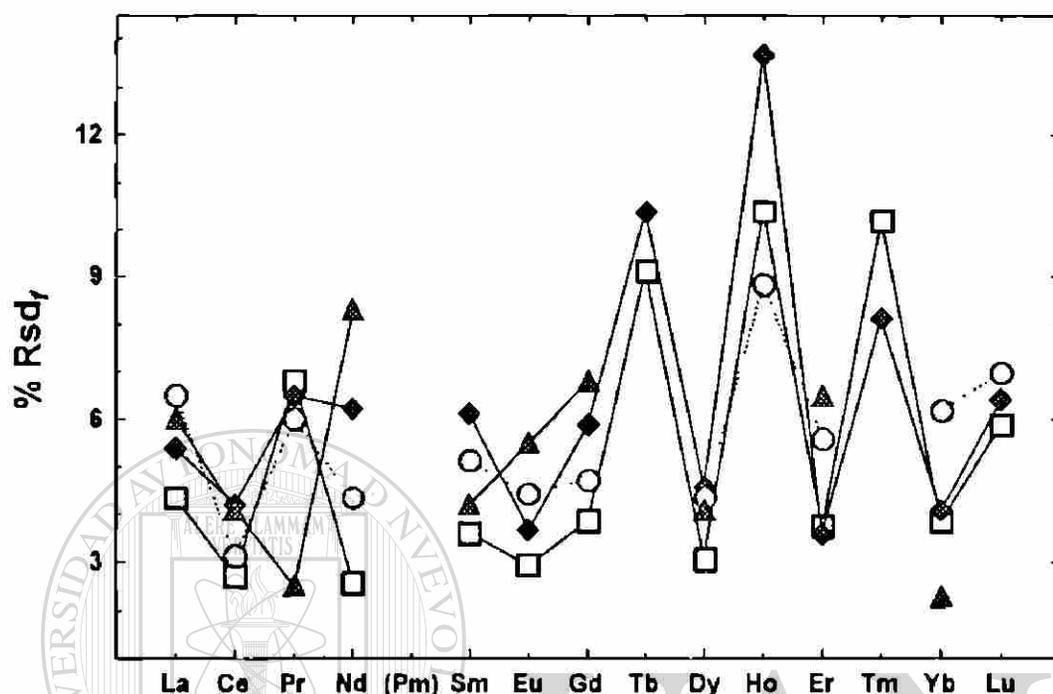


Figura 2.12 : Porcentaje de desviación estándar relativa final (%Rsd_f) para las técnicas principales en el grupo de lantánidos. Las claves de técnicas analíticas pueden ser consultadas en la Figura 2.6.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

8. La aplicación de las pruebas estadísticas F y t, a un nivel de confianza $\alpha = 0.05$, mostró que no es conveniente mezclar información entre MS, NM y ES, salvo en casos muy contados (Tabla 2.10-2.11). Para el caso de XF, la prueba contra MS sólo pudo ser aplicada para los datos de La, Ce y Nd. Sin embargo, la prueba-F, en los tres casos, mostró que existe una gran diferencia entre las medias de población de las dos técnicas. La Tabla 2.12 presenta los valores de concentración de lantánidos que se proponen como más probables en el BCR-1 y su desviación estándar asociada.

Tabla 2.10 : Resultados de las pruebas estadísticas F y t para las poblaciones de MS y NM.

Lantánido	N, MS	N, NM	Prueba - F ($\alpha = 0.05$)			Prueba - t ($\alpha = 0.05$)		
			F	p_F	HV	t	p_t	HV
La	60	133	1.65	0.03	H_1			
Ce	77	128	7.59	< 0.01	H_1			
Pr	28	6						
Nd	104	96	15.5	< 0.01	H_1			
Sm	108	136	5.83	< 0.01	H_1			
Eu	84	126	1.39	0.11	H_0	0.57	0.57	H_0
Gd	81	46	12.3	< 0.01	H_1			
Tb	27	112	1.14	0.73	H_0	- 1.82	0.07	H_0
Dy	77	43	4.73	< 0.01	H_1			
Ho	27	36	1.76	0.14	H_0	- 0.30	0.77	H_0
Er	80	11	1.26	0.73	H_0	0.08	0.93	H_0
Tm	21	40	1.32	0.45	H_0	- 3.57	< 0.01	H_1
Yb	76	127	1.88	< 0.01	H_1			
Lu	58	110	1.68	0.02	H_1			

Claves: N,MS = casos válidos de MS; N,NM = casos válidos de NM; p = probabilidad; HV = Hipótesis válida, para Prueba-F $H_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2$ y $H_1: \sigma_1^2 \neq \sigma_2^2$, para Prueba-t $H_0: \mu_0 = \mu_1$ y $H_1: \mu_0 \neq \mu_1$.

9. Finalmente, en la Tabla 2.12 también se presentan los resultados de evaluación de calidad de los datos propuestos, en base a niveles de concentración y %Rsd. Los valores de concentración propuestos para Eu, Gd, Er y Lu presentaron una calidad (cve), mientras que el resto se consideró como de tipo recomendado.

Tabla 2.11 : Resultados de las pruebas estadísticas F y t para las poblaciones de MS y ES.

Lantánido	N, MS	N, ES	Prueba - F ($\alpha = 0.05$)			Prueba - t ($\alpha = 0.05$)		
			F	p_F	HV	t	p_t	HV
La	60	18	2.32	0.02	H_1			
Ce	77	18	2.11	0.03	H_1			
Pr	28	11	2.10	0.12	H_0	0.89	0.38	H_0
Nd	104	18	29.4	< 0.01	H_1			
Sm	108	16	3.13	< 0.01	H_1			
Eu	84	17	2.01	0.04	H_1			
Gd	81	15	1.52	0.24	H_0	- 0.40	0.69	H_0
Tb	27	4						
Dy	77	15	5.90	< 0.00	H_1			
Ho	27	8						
Er	80	13	2.33	0.03	H_1			
Tm	21	4						
Yb	76	18	5.46	< 0.00	H_1			
Lu	58	13	1.17	0.65	H_0	0.22	0.83	H_0

Claves: N, ES = casos válidos de ES; el resto consultar en la Tabla 2.10.

Tabla 2.12 : Concentración de lantánidos y nivel de calidad para el basalto BCR-1.

Lantánido	Fuente	N	\bar{x} (ppm)	Calidad	s (ppm)	%Rsd
La	MS	61	25.1	rv	1.1	4.4
Ce	MS	77	53.6	rv	1.1	2.1
Pr	MS + ES	39	6.77	rv	0.53	7.8
Nd	MS	104	28.75	rv	0.57	2.0
Sm	MS	108	6.58	rv	0.19	2.9
Eu	MS + NM	210	1.960	cve	0.069	3.5
Gd	MS + ES	96	6.67	cve	0.27	4.0
Tb	MS + NM	139	1.050	rv	0.099	9.4
Dy	MS	77	6.34	rv	0.17	2.7
Ho	MS + NM	63	1.25	rv	0.15	12.0
Er	MS + NM	91	3.63	cve	0.15	4.1
Tm	NM	40	0.586	rv	0.048	8.2
Yb	MS	76	3.39	rv	0.10	2.9
Lu	MS + ES	71	0.521	cve	0.034	6.5

Claves : nivel de calidad (Potts y Kane, 1992; Verma, 1996b), cve = valor certificado, rv = valor recomendado; el resto consultar en la Tabla 2.4.

3. EVALUACION ESTADISTICA DE TECNICAS

La información generada en el análisis estadístico de las veinticuatro MIRG dio la oportunidad de realizar una evaluación estadística inter-laboratorio de las cuatro técnicas mejor establecidas (MS, NM, ES y XF) para llevar a cabo el análisis de lantánidos en materiales geológicos.

La evaluación entre técnicas analíticas no es una práctica común en la literatura y los escasos artículos publicados se pueden dividir en dos grupos. En el primero de ellos se encuentran aquellos trabajos que simplemente detallan procedimientos experimentales (p.ej. Kantipuly y Westland, 1988). En el segundo grupo se encuentran aquellos artículos en los que se compara la precisión entre dos o más técnicas (p.ej. Moraes y Iyer, 1990; Hall *et al.*, 1990; Kawabe *et al.*, 1994) o entre variantes de una misma técnica (p.ej. Tomura *et al.*, 1968; Jarvis, 1990; Jochum *et al.*, 1994).

En la presente evaluación inter-laboratorio, la metodología aplicada y los parámetros comparados son similares a los utilizados en programas estadísticos de validación analítica (p.ej. Thompson, 1982; Ripley y Thompson, 1987; Sutarno y Steger, 1985a, 1985b; Kalantar *et al.*, 1995; Ramsey *et al.*, 1995) y de evaluación poblacional (p.ej., Draper y Smith, 1966; Davis, 1973; Chou, 1990), aplicados en otros sistemas analíticos. En resumen, la metodología consistió en las siguientes etapas:

- 3.1 Determinar la frecuencia de uso y establecer la proporción de observaciones aberrantes (detectados por las pruebas Sk y Ku en los datos analíticos inter-laboratorio) para las técnicas de uso más frecuente.
- 3.2 Evaluar y comparar la precisión inter-laboratorio que presentan las técnicas principales (esquemas de comparación directa y de regresión lineal).
- 3.3 Evaluar y comparar los límites de detección inter-laboratorio de las técnicas principales.
- 3.4 Detectar la presencia de un error sistemático o "bias" analítico entre las técnicas de uso más frecuente.

A continuación se describe, de manera detallada, la metodología aplicada y los resultados más relevantes.

3.1 Frecuencia de aplicación y detección de valores aberrantes

Como se mencionó en el capítulo anterior, para cada una de las MIRG se realizó una revisión y compilación de datos analíticos. La población de cada muestra de referencia se dividió sobre la base del tipo de técnica analítica y se realizó un análisis estadístico inicial de cada subgrupo analítico (N_i , \bar{x}_i , s_i , %Rsd_i, Sk_i y Ku_i).

Para determinar la frecuencia de aplicación para cada técnica, se realizó la sumatoria de las observaciones compiladas por elemento N_i en el grupo de veinticuatro MIRG. De esta manera, el número de datos para cada elemento, determinados por una técnica, se calculó de la siguiente manera:

$$N_{i, \text{MIRG}} = N_{i, \text{GSP-1}} + N_{i, \text{G-1}} + \dots + N_{i, \text{JR-1}} + N_{i, \text{JR-2}}$$

Los valores resultantes se utilizaron para preparar un diagrama de frecuencia acumulativa para cada lantánido.

A continuación, en cada MIRG se aplicaron las pruebas estadísticas Sk y Ku , con el objeto de detectar y eliminar de manera iterativa valores aberrantes, tal como se describió en la Sección 2.3. De este modo, fue posible establecer valores de %E_{MIRG} o porcentaje de número de datos aberrantes identificados por elemento, para una técnica en el grupo de MIRG:

$$\%E_{\text{MIRG}} = (E_{\text{GSP-1}} + E_{\text{G-1}} + \dots + E_{\text{JR-1}} + E_{\text{JR-2}}) / N_{i, \text{MIRG}}$$

3.2 Evaluación de la precisión inter-laboratorio

La precisión analítica es uno de los atributos fundamentales que debe ser caracterizado para realizar una comparación entre métodos analíticos (Thompson, 1982). De manera tradicional, para establecer la superioridad analítica entre dos métodos, los porcentajes de desviación estándar relativa %Rsd son comparados directamente.

Como se ha mencionado previamente, para cada elemento en una MIRG se calculó la precisión analítica %Rsd_i de las técnicas principales y en donde $N_i \geq 5$. Estos datos individuales fueron utilizados para obtener una primera impresión sobre la precisión inter-laboratorio en el grupo de muestras, expresada como un promedio global %Rsd_{MIRG}, el cual fue calculado como:

$$\%Rsd_{MIRG} = (\%Rsd_{f,GSP-1} + \%Rsd_{f,G-1} + \dots + \%Rsd_{f,JR-1} + \%Rsd_{f,JR-2}) / N_v$$

en donde N_v expresa el número de casos válidos ($N_i \geq 5$) utilizados en el cálculo. Junto a este valor se evaluó la desviación estándar asociada de la precisión global, así como los límites de confianza, superior e inferior, de la media al 95% (LCS 95% y LCI 95%). Con el objeto de realizar una comparación visual directa, para cada técnica se prepararon gráficos de tipo "box & whisker" (caja y extensión; Walpole y Myers, 1992).

Es claro que, bajo este esquema, se puede establecer una impresión inicial, pero no definitiva, en cuanto a la precisión analítica entre métodos. Thompson y Howarth (1976) han propuesto, como alternativa, un modelo sencillo que asume la variación de la precisión del método analítico (representada por la desviación estándar, S_c) como una función lineal de la concentración C (Figura 3.1) de acuerdo a la ecuación:

$$S_c = S_0 + kC$$

y en donde la pendiente k es un indicador de la precisión analítica que el método puede alcanzar. Por otra parte, el intercepto S_0 da una estimación de la desviación estándar a concentración cero, la cual es relacionada al límite de detección del método. La confiabilidad de los parámetros k y S_0 es evaluada por medio de su error estándar ($s.e._k$ y $s.e._{s_0}$) utilizando una Prueba-t al 95%.

De esta manera, para cada método analítico, los promedios individuales calculados para las MIRG, con $N_i \geq 5$, y sus desviaciones estándares fueron utilizados para realizar el análisis de regresión lineal simple. Adicionalmente, el análisis de regresión fue realizado por separado para MIRG tipo rocas ígneas extrusivas e intrusivas.

Sin embargo, este modelo de regresión simple no toma en cuenta la heteroscedasticidad de la precisión analítica, es decir la variación de su error absoluto con la concentración (Thompson, 1982). Como una solución a este problema, Thompson (1988) ha propuesto la aplicación de un modelo de regresión lineal ponderada, una extensión de la regresión simple en el que a las observaciones S_c se les asigna un cierto peso por medio de un factor W_i , el cual es inversamente proporcional a su varianza:

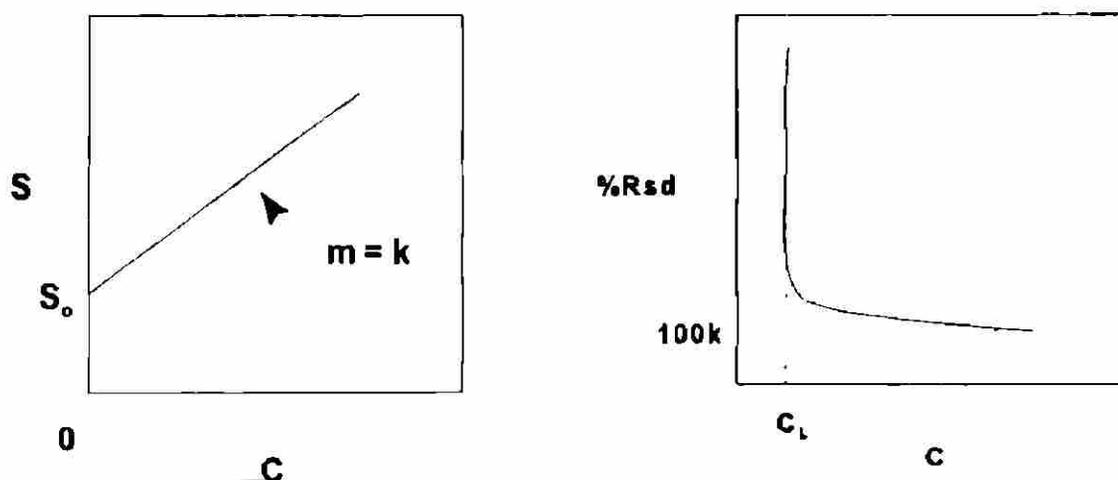


Figura 3.1 : Representación esquemática del cambio de la precisión de un método analítico con la concentración (Thompson, 1988). (a) La precisión expresada como la desviación estándar S_c que varía linealmente con la concentración C . Esta función es definida por el intercepto S_0 y la pendiente k . (b) La precisión es expresada como $\%Rsd$, en donde mantiene un valor constante a altas concentraciones pero aumenta de manera significativa al acercarse al límite de detección $C_L = 3S_0$, siguiendo un patrón logarítmico.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS $W_i = 1/S_c^2$

En otras palabras, la regresión da una menor importancia a puntos con una variación absoluta relativamente alta y genera una línea que tiende a pasar a través de los puntos con una varianza pequeña y que será representada por coeficientes de regresión (pendiente e intercepto) de tipo ponderado.

Por las razones expuestas, el modelo de regresión lineal ponderada fue aplicado a los promedios individuales para el conjunto de MIRG, así como a los grupos extrusivo y intrusivo. La confiabilidad de los parámetros S_0 y k ponderados fue evaluada, utilizando los valores $s.e._{s_0}$ y $s.e._k$, por medio de Pruebas-t.

3.3 Evaluación de límites de detección inter-laboratorio

La IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) ha recomendado (Analytical Methods Committee, 1987) que el límite de detección de un procedimiento analítico, definido en términos de una concentración (C_L), sea relacionado a la medición de respuesta más baja (X_L) que puede ser distinguida con una confianza razonable, donde:

$$X_L = \bar{x}_B + kS_B$$

y \bar{x}_B es la media de las mediciones de una muestra blanco (concentración hipotética cero del analito), S_B es la desviación estándar de las mediciones de la muestra blanco y k es una constante numérica. El límite de detección estará dado por:

$$C_L = kS_B / S_e \approx kS_0$$

donde S_e es la sensibilidad del método. Un valor de $k = 3$ es recomendado ampliamente por la IUPAC.

Por otro lado, a partir de los resultados obtenidos al aplicar modelos de regresión lineal simple y ponderada, es posible establecer límites de detección a partir del intercepto S_0 (Analytical Methods Committee, 1987; Thompson, 1988; Ramsey *et al.*, 1995). Un límite de detección de método (MDL) y definido por $3S_0$, puede ser estimado en el caso de que el intercepto presente un valor significativo en un nivel de confianza del 95%. Cuando esta condición no se cumple, sólo es posible calcular un límite de detección máximo de método (MMDL), por medio de la ecuación:

$$\text{MMDL} = 3 (S_0 + t_{(n-2)} * s.e._{s_0})$$

en donde $s.e._{s_0}$ es el error estándar del valor S_0 , y $t_{(n-2)}$ es el coeficiente de la distribución-t con $[n-2]$ grados de libertad, a un nivel de confianza del 95% (probabilidad $p = 0.05$). Los coeficientes de la distribución-t pueden ser consultados en Davis (1973).

De esta manera, a partir de los modelos de regresión simple y ponderada, fueron evaluados los límites de detección (MDL ó MMDL) de las técnicas analíticas principales, utilizando la información del grupo de MIRG y de los subgrupos extrusivo e intrusivo.

3.4 Evaluación de error sistemático entre técnicas analíticas

La comparación de dos técnicas analíticas es una práctica común en Química Analítica. De esta manera: (1) un nuevo método puede ser evaluado contra un método bien establecido, (2) dos métodos bien establecidos pueden ser comparados y (3) dos variantes de un mismo método pueden ser estudiadas (Ripley y Thompson, 1987).

Errores sistemáticos entre dos técnicas pueden aparecer en un gran número de formas. Un error sistemático no corregible en el punto cero de la calibración para un método podría conducir a un "bias" analítico de tipo traslacional o constante, dando por resultado una línea paralela a aquella con una pendiente unitaria (Figura 3.2a). Por otro lado, un error de tipo rotacional o factorial puede presentarse si la pendiente de la relación lineal es inexacta (Figura 3.2b), p.ej. debido al uso de un material estándar no-estequiométrico. Una tercera opción de error analítico que se podría presentar es el tipo mixto traslacional-rotacional (Figura 3.2c).

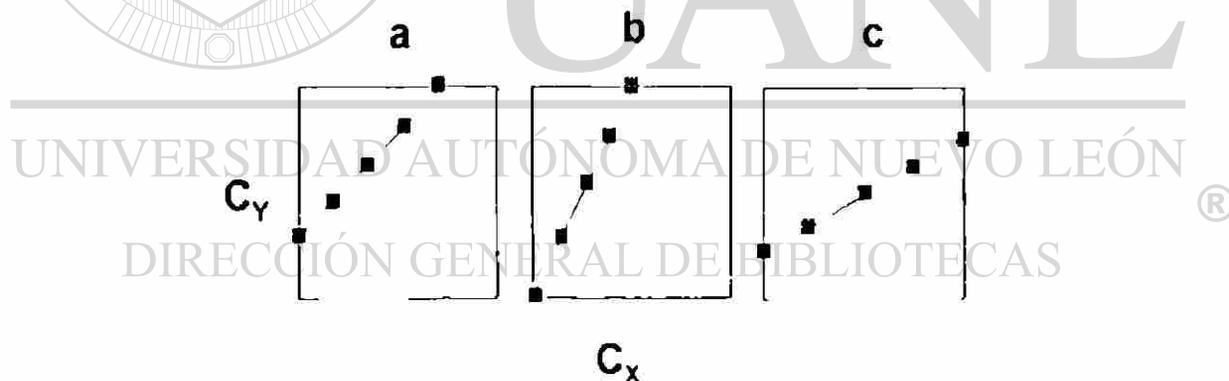


Figura 3.2 : Tipos de error sistemático (línea continua con cuadros) que se presentan entre un método X y un método Y, comparados contra resultados con ausencia de "bias analítico" (línea discontinua: [a] de tipo constante o traslacional, [b] de tipo factorial o rotacional, y [c] de tipo mixto.

Los modelos de regresión lineal son comúnmente aplicados para comparar dos métodos analíticos en un intervalo de concentraciones y para evaluar los errores sistemáticos de un método con respecto al otro (Thompson, 1982). De esta manera, un error de tipo traslacional es evaluado mediante una Prueba-t de

significancia del intercepto. Un error de tipo rotacional puede ser identificado y evaluado mediante una Prueba-t sobre la magnitud de la desviación que presente la pendiente de un valor igual a la unidad.

El modelo de regresión simple da una estimación correcta de errores sistemáticos si se cumplen los siguientes requisitos: (1) un número de datos $N > 10$ debe de ser utilizado, (2) las muestras deben cubrir de manera uniforme el intervalo de concentración y (3) los resultados del método con una varianza menor deben de utilizarse como variable independiente. Sin embargo, la heteroscedasticidad entre los métodos, característica muy común en el caso de los elementos traza, sólo puede ser resuelta mediante la aplicación de un método de regresión lineal ponderada.

Por lo anterior, fue probada la existencia de errores sistemáticos entre los métodos analíticos, aplicando modelos de regresión simple y de tipo ponderado. La información de MS fue tomada como la registrada para la variable independiente, ya que en general, esta técnica es la que presentó la mayor precisión analítica. De este modo, fueron evaluadas las combinaciones MS-NM y MS-ES.

3.5 Aplicación de la metodología

La aplicación de la metodología de comparación inter-laboratorio generó resultados interesantes (Verma y Velasco, 1996), algunos de los cuales se presentan a continuación.

3.5.1 Frecuencia de observaciones

La Figura 3.3 compara, por medio de un histograma, el número acumulado de observaciones para cada lantánido ($N_{i,MIRG}$) en las veinticuatro MIRG, como una función de las técnicas analíticas. MS, NM y ES resultaron las técnicas de mayor aplicación analítica. De manera particular, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb y Lu son determinados en la mayoría de los casos por NM. Por otro lado, MS es frecuentemente empleada en la medición de Pr, Gd, Dy, Ho, Er y Tm. Los métodos de ES se presentan como el siguiente grupo de importancia.

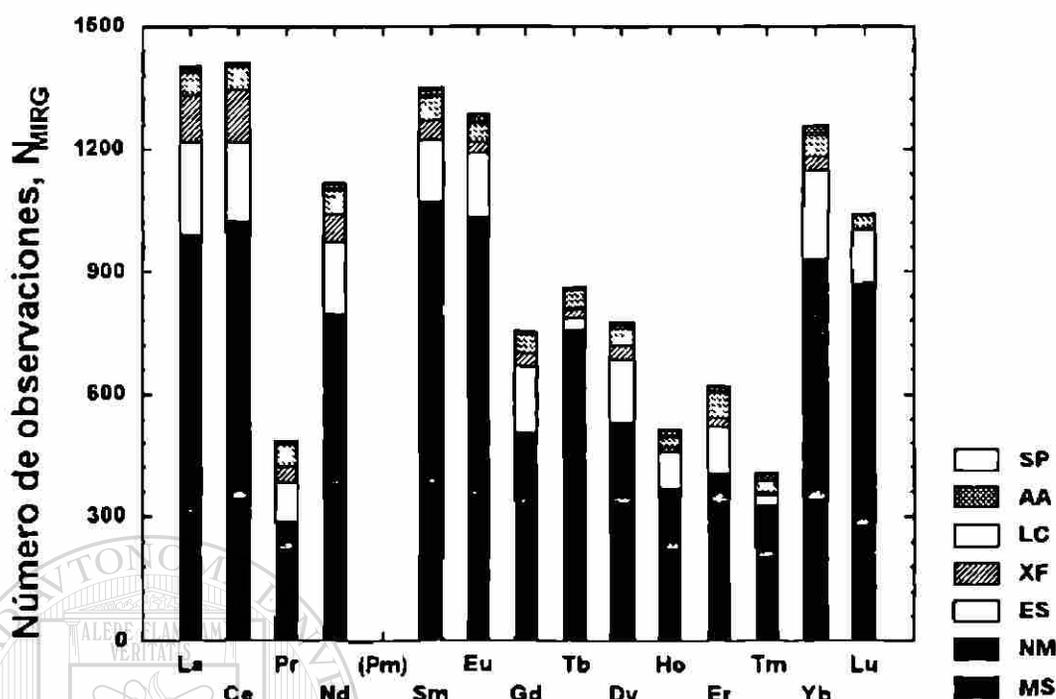


Figura 3.3: Número total de observaciones (N_{MIRG}) para lantánidos en el grupo de veinticuatro MIRG, como una función de las técnicas analíticas.

Los otros cuatro grupos de técnicas (XF, LC, AA y SP) presentan una aplicación restringida en el estudio de los lantánidos. XF se aplica generalmente en la medición de La y Ce, aunque cuando se combina con un método de separación de grupo, previo a la irradiación, puede ser aplicado a todo el grupo.

Recientemente, las variantes de LC, intercambio iónico y par-iónico, han empezado a ser aplicadas con éxito en la medición de la mayoría del grupo. Finalmente, AA y SP tienen una aplicación muy limitada en el análisis de La-Lu en materiales geológicos.

3.5.2 Coeficientes de sesgo y aplastamiento

En general, las poblaciones iniciales de datos en el grupo de MIRG, utilizadas en el presente estudio, presentaron distribuciones altamente sesgadas. Este comportamiento es debido a la presencia de datos aberrantes. Los coeficientes Sk_i , en la mayoría de los casos, mostraron un signo positivo (frecuentemente $> +3$), lo cual implica que los valores aberrantes de altas concentraciones se presentaron con más frecuencia. De manera similar,

coeficientes Ku_i de valor positivo fueron más comunes que los de signo negativo. Estos resultados son consistentes con lo reportado por Thompson y Howarth (1980), quienes reportan que las distribuciones de frecuencia de la concentración para elementos traza en un gran número de muestras geológicas presentan características de sesgo positivo.

Después de la aplicación de las pruebas estadísticas Sk y Ku , en la detección y eliminación de valores erróneos generados por técnicas individuales, las poblaciones de datos alcanzan características "normales" (Sk_i y $Ku_i \approx 0$). La Figura 3.4 presenta una comparación del porcentaje de valores aberrantes detectados ($\%E_{MIRG}$) en los tres grupos de técnicas de mayor aplicación analítica (MS, NM y ES), el cual varió entre el 0.5 y 6.0%. Este hecho implica que las poblaciones iniciales de datos fueron generalmente coherentes para las tres técnicas.

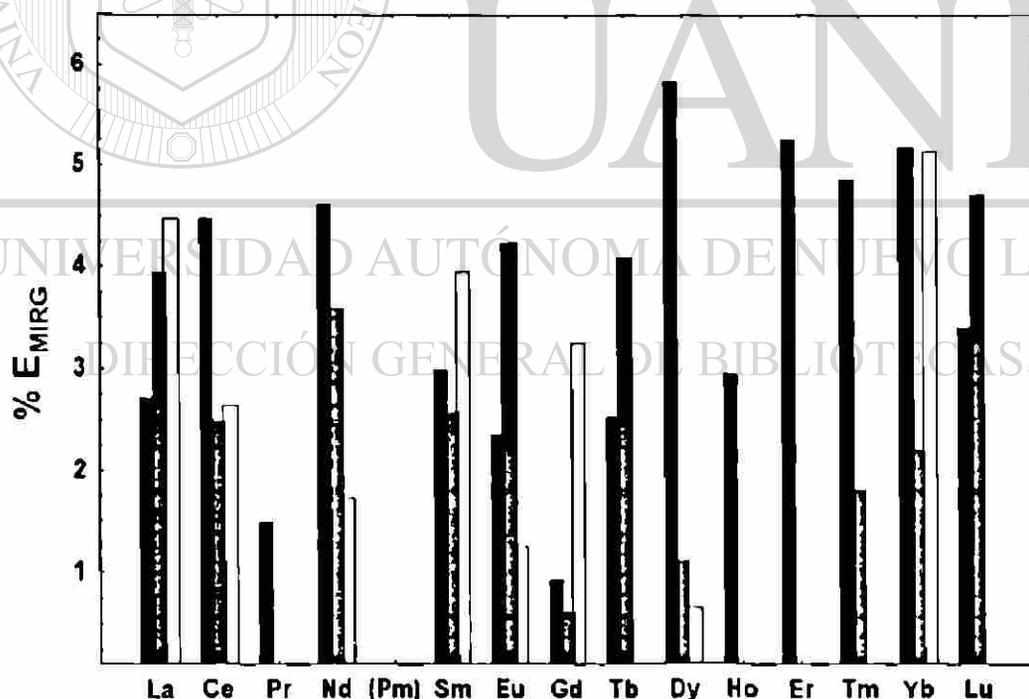


Figura 3.4 : Porcentaje de observaciones aberrantes ($\%E_{MIRG}$) de lantánidos en el grupo total de MIRG, para las técnicas principales (MS, NM y ES). Simbología de las barras similar a la Figura 3.3.

3.5.3 Precisión inter-laboratorio: método de comparación directa

Un resumen sobre la estimación de la precisión inter-laboratorio para MS, NM, ES y XF, por medio de una comparación directa del promedio de %Rsd ($\bar{x}_{\%Rsd}$), se presenta en las Tablas 3.1-3.4. Esta misma comparación, pero de manera gráfica, se presenta en las Figuras 3.5-3.8 por medio de diagramas tipo "box & whisker". En la Tabla 3.1 también se incluyen valores de la desviación estándar del promedio de %Rsd ($s_{\%Rsd}$) y los límites de confianza superior e inferior al 95% para el promedio de %Rsd (LCS 95% y LCI 95%).

Tabla 3.1 : Evaluación de la precisión analítica para MS, por el método de comparación directa.

Lantánido	N _v	$\bar{x}_{\%Rsd}$	S _{%Rsd}	LCS 95%	LCI 95%
La	20	9.5	5.1	11.9	7.1
Ce	21	8.3	4.3	10.3	6.4
Pr	18	11.1	5.9	14.0	8.1
Nd	21	9.0	4.3	11.0	7.0
Sm	21	9.3	4.7	11.5	7.2
Eu	21	12.0	6.4	14.9	9.0
Gd	21	12.2	6.1	14.9	9.4
Tb	18	13.4	8.4	17.7	9.3
Dy	21	9.5	5.6	12.0	6.9
Ho	18	12.7	7.8	16.6	8.8
Er	21	11.7	8.0	15.4	8.0
Tm	18	17.4	6.2	25.5	9.3
Yb	21	12.3	8.7	16.3	8.3
Lu	18	15.7	12.1	21.7	9.6

Claves : N_v = número de casos válidos o MIRG incluidas en el análisis; $\bar{x}_{\%Rsd}$ = valor promedio del % Rsd; S_{%Rsd} = desviación estándar del promedio de %Rsd; LC 95% = límites de confianza, superior e inferior, para el promedio de %Rsd.

Tabla 3.2 : Evaluación de la precisión analítica para NM, por el método de comparación directa.

Lantánido	N _v	$\bar{x}_{\%Rsd}$	S _{%Rsd}	LCS 95%	LCI 95%
La	23	8.0	3.4	9.5	6.6
Ce	23	9.4	4.8	11.5	7.3
Nd	22	13.9	8.1	17.5	10.3
Sm	23	7.2	2.7	8.4	6.1
Eu	23	10.8	14.9	17.3	4.4
Gd	10	14.3	3.9	17.2	11.4
Tb	23	18.4	9.3	20.4	14.4
Dy	18	24.9	21.0	35.4	14.4
Ho	9	19.0	11.9	28.4	9.7
Tm	8	24.5	25.1	46.2	2.8
Yb	22	12.0	5.3	14.3	9.6
Lu	23	12.6	5.2	14.8	10.3

Claves : Consultar en la Tabla 3.1.

Tabla 3.3 : Evaluación de la precisión analítica para ES, por el método de comparación directa.

Lantánido	N _v	$\bar{x}_{\%Rsd}$	S _{%Rsd}	LCS 95%	LCI 95%
La	18	9.5	6.3	12.6	6.3
Ce	16	7.3	3.3	9.1	5.6
Pr	7	10.4	2.7	13.0	7.8
Nd	17	9.6	7.5	13.5	5.7
Sm	14	8.6	4.6	11.3	5.9
Eu	15	10.7	11.0	16.9	4.6
Gd	15	9.4	6.8	13.2	5.6
Dy	16	9.8	5.8	12.9	6.7
Ho	6	9.7	4.9	15.2	4.2
Er	11	15.4	11.3	23.1	7.7
Yb	16	9.8	5.8	12.9	6.7
Lu	13	12.7	5.4	16.0	9.3

Claves : consultar Tabla 3.1.

El $\bar{x}_{\%Rsd}$ para MS (Tabla 3.1 y Figura 3.5) presenta una magnitud comparable para la mayoría de los lantánidos, mostrando valores entre 8-13. Esta técnica tiene una precisión menor para Tm y Lu, expresada por un valor $\bar{x}_{\%Rsd} > 15$.

Tabla 3.4 : Evaluación de la precisión analítica para XF, por el método de comparación directa.

Lantánido	N_v	$\bar{x}_{\%Rsd}$	$S_{\%Rsd}$	LCS 95%	LCI 95%
La	10	19.6	16.8	31.8	7.3
Ce	8	18.3	20.9	36.4	0.2

Claves : consultar Tabla 3.1.

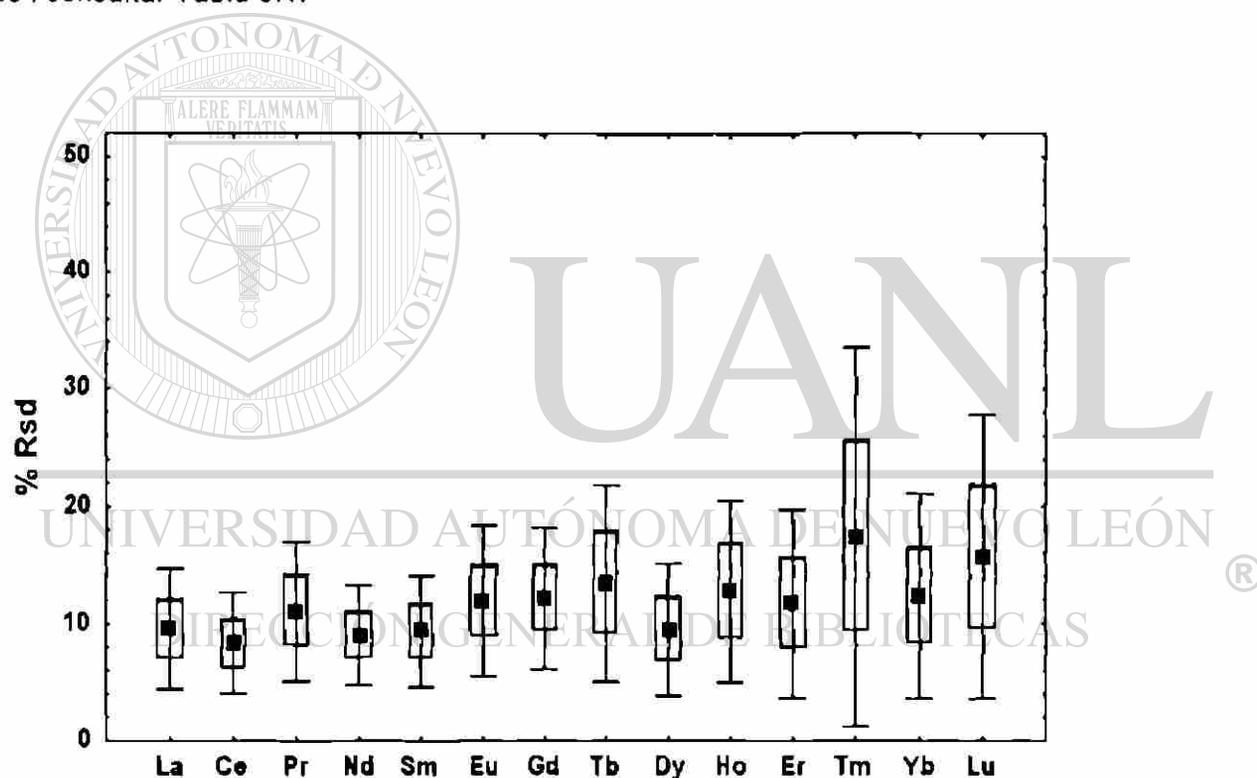


Figura 3.5 : Diagrama "box & whisker" del %Rsd para lantánidos analizados por MS, en el grupo total de MIRG. El gráfico incluye promedios (cuadros pequeños rellenos), límites de confianza superior e inferior (barra de extensión) y la desviación estándar (caja vacía).

Los valores de $\bar{x}_{\%Rsd}$ muestran una mayor variabilidad en el caso de NM (Tabla 3.2 y Figura 3.6), particularmente para Eu, Dy y Tm. El valor de $\bar{x}_{\%Rsd}$ varía entre 7-10 para La, Ce y Sm; 10-15 para Nd, Eu, Gd, Yb y Lu; 15-20 para Tb y Ho; y de 20-25 para Dy y Tm. La técnica NM presenta una gran dificultad analítica en la determinación de Pr y Er.

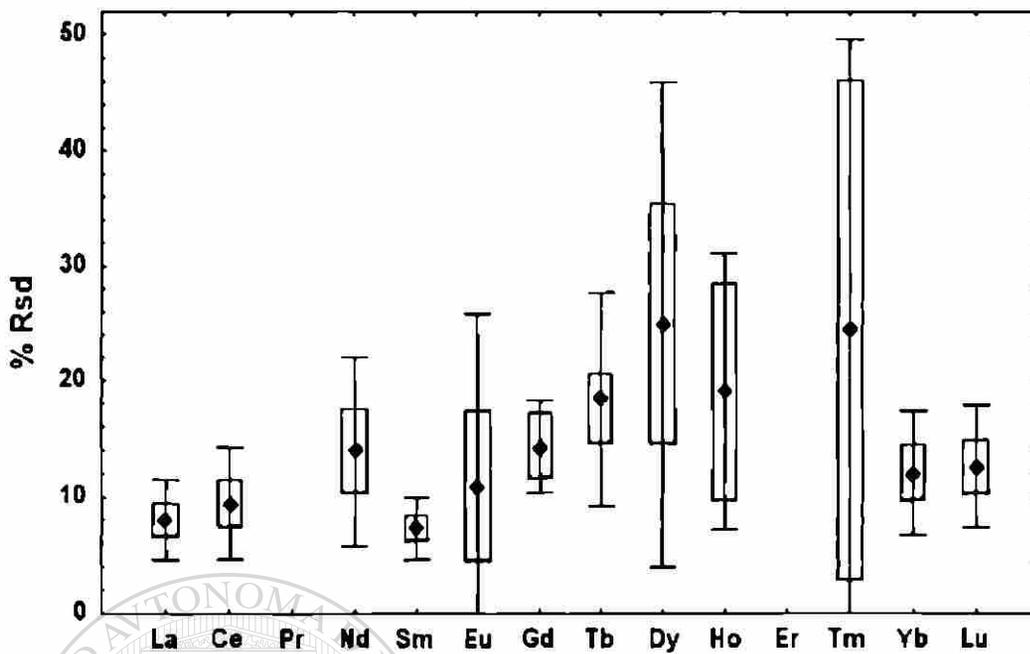


Figura 3.6 : Diagrama "box & whisker" del %Rsd para lantánidos analizados por NM, en el grupo total de MIRG. La simbología es similar a la presentada en la Figura 3.5.

Los métodos de ES presentan valores de $\bar{x}_{\%Rsd}$ uniformes y de una relativa baja magnitud (7-11), excepto para Er y Lu (Tabla 3.3 y Figura 3.7). Estos elementos presentan valores superiores al 12%. Los elementos Tb y Tm no son determinados por esta técnica.

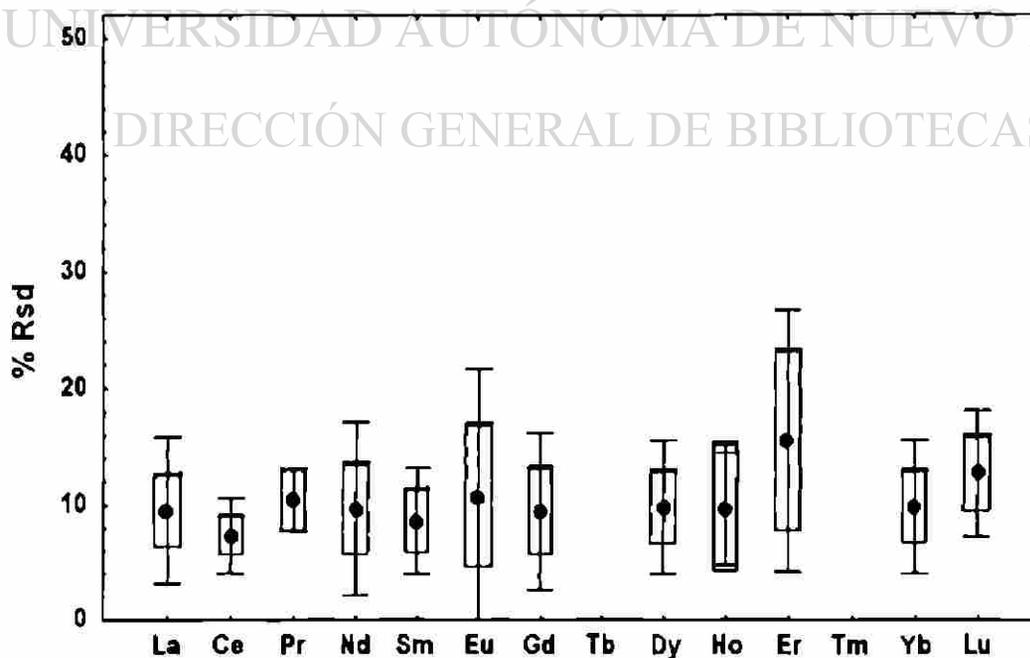


Figura 3.7 : Diagrama "box & whisker" del %Rsd para lantánidos analizados por ES, en el grupo total de MIRG. La simbología es similar a la presentada en la Figura 3.5.

Para XF, sólo se incluye información de precisión para La y Ce (Tabla 3.4 y Figura 3.8). En ambos casos \bar{x} %Rsd presenta valores altos (18-20) y con un intervalo muy amplio de los límites de confianza.

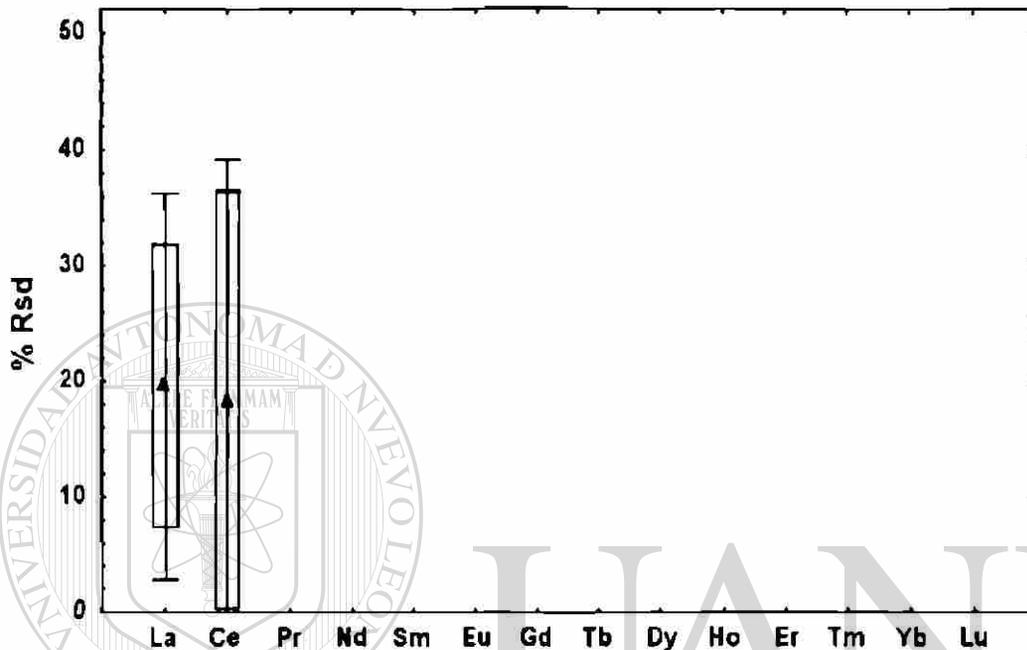


Figura 3.8 : Diagrama "box & whisker" del %Rsd para lantánidos analizados por XF, en el grupo total de MIRG. La simbología es similar a la presentada en la Figura 3.5.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

3.5.4 Precisión inter-laboratorio: método de regresión simple

El método propuesto por Thompson y Howarth (1976) fue aplicado para obtener los coeficientes de regresión de un modelo de precisión lineal simple. Las Tablas 3.5-3.8 muestran los resultados de regresión utilizando el grupo total MIRG y analizadas, respectivamente, por MS, NM, ES y XF. Es importante señalar que los coeficientes de regresión no se reportaron cuando S_0 presento un valor negativo o cuando $N_v < 5$.

Tabla 3.5 : Coeficientes de regresión lineal simple para el modelo de precisión ($S_e = S_o + kC$) aplicado a datos de MS.

Lantánido	N_v	R	Pendiente			Intercepto		
			k	s.e. _k	p _k	s _o	s.e. _{s_o}	p _{s_o}
<i>Grupo total de MIRG:</i>								
La	20	0.882	0.052*	0.007	< 0.001	0.560	0.321	0.098
Ce	21	0.848	0.079*	0.011	< 0.001	0.526	0.294	0.526
Pr	18	0.827	0.033*	0.006	< 0.001	0.340*	0.081	0.001
Nd	21	0.918	0.083*	0.008	< 0.001	0.253	0.427	0.561
Sm	21	0.966	0.158*	0.010	< 0.001			
Eu	21	0.454	0.072*	0.032	0.039	0.040	0.042	0.344
Gd	21	0.609	0.100*	0.030	0.003	0.097	0.155	0.539
Tb	18	0.315	0.078	0.058	0.203	0.038	0.045	0.406
Dy	21	0.245	0.047	0.042	0.284	0.183	0.182	0.325
Ho	18	0.449	0.105	0.052	0.062	0.019	0.045	0.678
Er	21	0.278	0.049	0.039	0.223	0.135	0.097	0.179
Tm	18	0.444	0.253	0.128	0.065			
Yb	21	0.318	0.049	0.038	0.159	0.132	0.083	0.130
Lu	18	0.259	0.048	0.045	0.300	0.029	0.018	0.114
<i>MIRG extrusivas:</i>								
La	13	0.624	0.036*	0.014	0.023	0.519	0.293	0.104
Ce	13	0.570	0.042*	0.018	0.042	0.774	0.776	0.340
Pr	12	0.715	0.080*	0.025	0.009	0.071	0.127	0.587
Nd	13	0.675	0.076*	0.026	0.013			
Ho	12	0.610	0.118*	0.048	0.035			
Er	13	0.592	0.100*	0.041	0.033			
Tm	12	0.744	0.104*	0.029	0.006	0.008	0.013	0.579
Lu	12	0.739	0.086*	0.025	0.006			
<i>MIRG intrusivas:</i>								
La	7	0.887	0.048*	0.011	0.008	1.314	0.875	0.184
Ce	8	0.827	0.074*	0.020	0.011	0.886	3.609	0.454
Pr	6	0.862	0.029*	0.008	0.027	0.512	0.202	0.064
Nd	8	0.926	0.077*	0.013	0.001	1.340	1.026	0.240
Sm	8	0.991	0.156*	0.008	< 0.001			
Gd	8	0.815	0.103*	0.030	0.014	0.178	0.184	0.372
Tm	8	0.853	0.860*	0.263	0.031			

Claves : N_v = número de MIRG incluidos en el análisis de regresión; R = coeficiente de correlación lineal; s.e. = error estándar; p = probabilidad al 95%; * = valor estadísticamente significativo a un nivel de confianza del 95% ($p < 0.05$). En la Tabla, no se reportan valores de intercepto negativos.

Tabla 3.6 : Coeficientes de regresión lineal simple para el modelo de precisión
($S_c = S_o + kC$) aplicado a datos de NM.

Lantánido	N _v	R	Pendiente			Intercepto		
			k	s.e. _k	p _k	S _o	s.e. _{S_o}	p _{S_o}
<i>Grupo total de MIRG:</i>								
La	23	0.937	0.081*	0.007	< 0.001			
Ce	23	0.960	0.080*	0.005	< 0.001	0.239	0.532	0.658
Nd	22	0.944	0.096*	0.008	< 0.001	0.660	0.365	0.086
Sm	23	0.908	0.074*	0.007	< 0.001	0.003	0.055	0.955
Eu	23	0.642	0.055*	0.014	0.001	0.023	0.018	0.197
Gd	10	0.817	0.086*	0.022	0.005	0.295	0.139	0.067
Tb	23	0.517	0.153*	0.055	0.012	0.018	0.045	0.694
Dy	18	-0.059	0.038	0.161	0.818	1.089	0.686	0.132
Ho	9	0.203	0.062	0.113	0.601	0.087	0.093	0.381
Tm	8	0.694	0.762	0.323	0.056			
Yb	22	0.648	0.076*	0.020	0.001	0.078	0.051	0.143
Lu	23	0.759	0.065*	0.012	< 0.001	0.018*	0.006	0.004
<i>MIRG extrusivas:</i>								
La	13	0.918	0.054*	0.007	< 0.001	0.175	0.157	0.291
Ce	13	0.831	0.066*	0.013	< 0.001	0.390	0.576	0.512
Sm	13	0.764	0.073*	0.019	0.002			
Eu	13	0.854	0.038*	0.007	< 0.001	0.023*	0.009	0.025
Gd	6	0.953	0.159*	0.025	0.003			
Yb	13	0.821	0.094*	0.020	0.001	0.007	0.057	0.904
Lu	13	0.684	0.073*	0.024	0.010	0.015	0.011	0.190
<i>MIRG intrusivas:</i>								
La	10	0.929	0.080*	0.011	< 0.001	0.209	0.839	0.810
Ce	10	0.961	0.078*	0.008	< 0.001	0.830	1.218	0.515
Nd	10	0.957	0.096*	0.010	< 0.001	0.787	0.698	0.292
Sm	10	0.918	0.071*	0.011	< 0.001	0.060	0.107	0.591
Eu	10	0.791	0.086*	0.024	0.006	0.016	0.028	0.578
Tb	10	0.757	0.232*	0.071	0.011			
Lu	10	0.834	0.060*	0.014	0.003	0.019*	0.007	0.022

Claves : Consultar en la Tabla 3.5.

Tabla 3.7 : Coeficientes de regresión lineal simple para el modelo de precisión ($S_e = S_o + kC$) aplicado a datos de ES.

Lantánido	N _v	R	Pendiente			Intercepto		
			k	s.e. _k	p _k	s _o	s.e. _{s_o}	p _{s_o}
<i>Grupo total de MIRG:</i>								
La	18	0.687	0.098*	0.026	0.002	0.078	1.512	0.960
Ce	16	0.985	0.085*	0.004	< 0.001			
Pr	7	0.994	0.118*	0.006	< 0.001			
Nd	17	0.843	0.132*	0.022	< 0.001			
Sm	14	0.872	0.086*	0.014	< 0.001	0.002	0.121	0.987
Eu	15	0.710	0.110*	0.030	0.003			
Gd	15	0.908	0.335*	0.043	< 0.001			
Dy	16	0.123	0.018	0.039	0.649	0.339	0.189	0.095
Ho	6	-0.287	-0.040	0.067	0.582	0.127	0.066	0.128
Er	11	-0.023	-0.008	0.113	0.947	0.380	0.298	0.235
Yb	19	0.028	0.005	0.045	0.909	0.373*	0.121	0.007
Lu	13	0.564	0.066*	0.029	0.045	0.019	0.013	0.157
<i>MIRG extrusivas:</i>								
La	11	0.703	0.071*	0.024	0.016	0.034	0.572	0.953
Ce	10	0.619	0.038*	0.017	0.056	0.189	0.745	0.321
Pr	5	0.829	0.063*	0.014	0.023	0.201	0.089	0.110
Gd	9	0.738	0.157*	0.054	0.023			
Yb	10	0.654	0.058*	0.024	0.040	0.069	0.121	0.585
Lu	9	0.791	0.078*	0.023	0.011	0.007	0.011	0.554
<i>MIRG intrusivas:</i>								
Ce	6	0.993	0.085*	0.005	< 0.001			
Nd	7	0.819	0.118*	0.037	0.024	2.005	2.965	0.529
Sm	5	0.891	0.081*	0.024	0.042	0.169	0.305	0.618
Eu	6	0.959	0.186*	0.027	0.002			
Gd	6	0.987	0.365*	0.030	< 0.001			

Claves : Consultar en la Tabla 3.5.

Tabla 3.8 : Coeficientes de regresión lineal simple para el modelo de precisión ($S_c = S_o + kC$) aplicado a datos de XF.

Lantánido	N _c	R	Pendiente			Intercepto		
			k	s.e. _k	P _k	S _o	s.e. _{S_o}	P _{S_o}
<i>Grupo total de MIRG:</i>								
La	10	0.993	0.148*	0.006	< 0.001	0.162	0.413	0.706
Ce	8	0.974	0.129*	0.012	< 0.001			
<i>MIRG extrusivas:</i>								
La	7	0.867	0.117*	0.030	0.012	0.856	0.743	0.302

Claves : Consultar en la Tabla 3.5.

Como se puede observar en la Tabla 3.5, los coeficientes de regresión lineal (R) presentaron un valor significativo sólo para un número reducido de lantánidos (La-Gd y Ho) determinados por MS. De manera similar, pendientes positivas y estadísticamente significantes fueron determinadas para lantánidos ligeros (La-Gd). Este hecho refleja probablemente una mayor dispersión de la precisión para los lantánidos pesados (Tb-Lu). Un intercepto con valor significativo fue obtenido solamente en Pr.

Para MS, un mayor número de correlaciones positivas y de confianza estadística se obtuvieron al separar las MIRG en los tipos extrusivos e intrusivo. Las pendientes de las regresiones en MIRG extrusivas para todos los lantánidos, excepto Pr, mostraron valores más pequeños que las correspondientes a intrusivas. De manera que la desviación estándar aumenta con la concentración de los elementos de forma más significativa en rocas intrusivas que en rocas extrusivas. En otras palabras, los errores finales para materiales intrusivos se ven fuertemente influenciados por errores pre-instrumentales, p.ej. en el muestreo (problema de heterogeneidad) o de preparación química (problema de disolución incompleta).

Los coeficientes de correlación y las pendientes positivas para lantánidos medidos por NM presentaron valores significantes, con excepción de Dy, Ho y Tm (Tabla 3.6). Sin embargo, sólo Lu presentó un intercepto de alta confianza estadística. Al igual que en el análisis de regresión en MS, la separación de las MIRG en los dos grupos de rocas dio por resultado un número mayor de

coeficientes de regresión k de valor significativo, siendo las rocas extrusivas las que presentaron valores más bajos.

La aplicación de la regresión simple en ES reportó coeficientes R y k significantes al 95% para el grupo La-Gd y Lu (Tabla 3.7). Para Yb se obtuvo un intercepto confiable, aunque la pendiente de la regresión no fue de alta confianza. De nueva cuenta, y en los elementos en donde fue posible la comparación, las pendientes de MIRG extrusivas presentaron una magnitud menor que las correspondientes a las MIRG intrusivas.

La y Ce fueron los únicos lantánidos con datos suficientes de XF para ser incluidos en la Tabla 3.8. Para ambos elementos, los coeficientes de correlación y las pendientes mostraron valores significantes. Sin embargo, las pendientes para este método son mayores en magnitud comparadas a MS, NM y ES.

Finalmente, los resultados del análisis de regresión simple indican que MS se muestra con una mayor precisión y seguida por NM y ES, mientras que XF tiene una aplicación muy limitada a lantánidos. Un ejemplo de líneas de regresión para La se presenta en la Figura 3.9 en donde la pendiente k se incrementa desde MS, pasando por NM y ES, hasta XF.

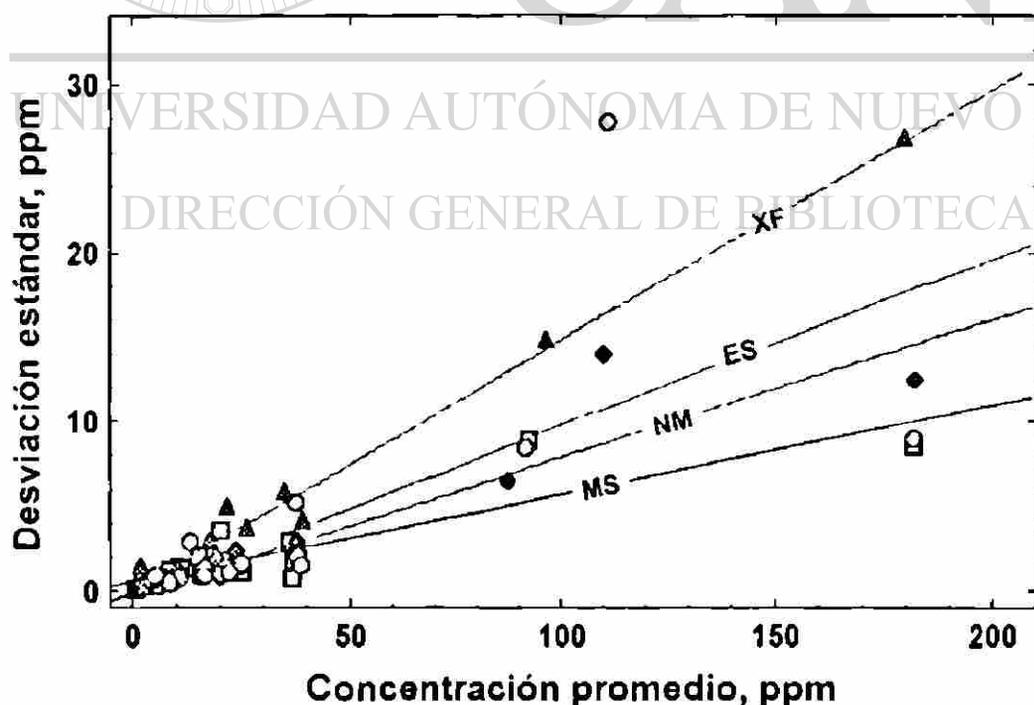


Figura 3.9 : Estimación de precisión para las técnicas MS, NM, ES y XF, aplicando un modelo de regresión simple en datos de La. Claves para datos : MS = cuadrados, NM = círculos, ES = rombos y XF = triángulos.

3.5.5 Precisión inter-laboratorio: método de regresión ponderada

Como ya se ha mencionado anteriormente, Thompson (1988) ha encontrado inadecuada la aplicación de un método de regresión simple, para describir la variación de la precisión con respecto a la concentración. Por esta razón, el método de regresión ponderada fue aplicado a la información analítica obtenida para las MIRG, utilizando $W_i = 1/S_c^2$ como factor de ponderación.

Las Tablas 3.9-3.12 presentan los resultados obtenidos en el análisis de precisión inter-laboratorio, por regresión ponderada, para datos de MS, NM, ES y XF respectivamente. De manera similar a los resultados reportados para el método de regresión simple, las Tablas incluyen información para MIRG intrusivas y extrusivas.

Como se señala en la Tabla 3.9, el análisis de regresión ponderada en los datos de MS generó pendientes positivas y significativas para La-Nd, Eu-Tb y Tm. La magnitud de las pendientes es menor comparada a las obtenidas utilizando la regresión simple. Valores confiables del coeficiente S_o fueron obtenidos sólo para Eu y Dy. Las pendientes de regresión para MS, obtenidas al analizar MIRG extrusivas, resultaron de menor magnitud que las correspondientes en MIRG intrusivas.

El análisis de precisión de la técnica NM, por regresión ponderada, se caracterizó por reportar pendientes positivas confiables para La-Gd (excepto Pr) y Lu, tal como se muestra en la Tabla 3.10. Es importante señalar que en el análisis de NM se encontró el número más alto de interceptos estadísticamente significantes (La, Ce, Eu, Tb, Dy, Ho, Yb y Lu). De manera similar que para MS, las pendientes de regresión ponderada NM para MIRG extrusivas resultaron más pequeñas que las de MIRG intrusivas.

El modelo de regresión lineal ponderada sobre ES proporcionó pendientes positivas significantes únicamente para La-Nd y Lu y un intercepto confiable sólo para Eu (Tabla 3.11). Por otro lado, pendientes estadísticamente confiables fueron obtenidas para cinco elementos en rocas extrusivas y para tres en MIRG intrusivas. En los casos en que fue posible una comparación (La y Nd), los coeficientes k de MIRG extrusivas fueron menores que los correspondientes a MIRG intrusivas

Tabla 3.9: Coeficientes de regresión lineal ponderada para el modelo de precisión ($S_c = S_o + kC$) aplicado a datos de MS.

Lantánido	N_v	R	Pendiente			Intercepto		
			k	s.e. _k	p_k	s_o	s.e. _{s_o}	p_{s_o}
<i>Grupo total de MIRG:</i>								
La	20	0.882	0.043*	0.008	< 0.001	0.078	0.043	0.086
Ce	21	0.848	0.034*	0.007	< 0.001	0.132	0.099	0.200
Pr	18	0.827	0.063*	0.010	< 0.001	0.001	0.011	0.910
Nd	21	0.918	0.034*	0.010	0.004	0.204	0.139	0.158
Sm	21	0.966	0.016	0.016	0.340	0.101	0.066	0.145
Eu	21	0.454	0.029*	0.012	0.032	0.036*	0.012	0.008
Gd	21	0.609	0.048*	0.019	0.021	0.123	0.074	0.115
Tb	18	0.315	0.082*	0.026	0.007	0.004	0.016	0.823
Dy	21	0.245	0.005	0.019	0.794	0.196*	0.079	0.022
Ho	18	0.449	0.048	0.027	0.098	0.013	0.019	0.486
Er	21	0.278	0.040	0.030	0.204	0.030	0.064	0.644
Tm	18	0.444	0.109*	0.044	0.025			
Yb	21	0.318	0.011	0.027	0.681	0.081	0.057	0.167
Lu	18	0.259	0.018	0.038	0.685	0.014	0.013	0.282
<i>MIRG extrusivas:</i>								
La	13	0.624	0.037*	0.009	0.001	0.078	0.045	0.115
Ce	13	0.570	0.032*	0.008	0.002	0.146	0.095	0.154
Pr	12	0.715	0.069*	0.012	< 0.001			
Nd	13	0.675	0.026*	0.010	0.026	0.217	0.135	0.136
Tb	12	0.610	0.093*	0.029	0.010			
Ho	12	0.592	0.129*	0.032	0.002			
Er	13	0.744	0.069*	0.030	0.040			
Tm	12	0.739	0.099*	0.024	0.002	0.005	0.009	0.612
<i>MIRG intrusivas:</i>								
La	7	0.887	0.069*	0.017	0.010	0.072	0.143	0.638
Nd	8	0.926	0.076*	0.021	0.011	0.288	0.328	0.414
Gd	8	0.815	0.105*	0.035	0.023	0.022	0.120	0.858

Claves : Consultar en la Tabla 3.5.

Tabla 3.10 : Coeficientes de regresión lineal ponderada para el modelo de precisión ($S_c = S_o + kC$) aplicado a datos de NM.

Lantánido	N _v	R	Pendiente			Intercepto		
			k	s.e. _k	p _k	s _o	s.e. _{s_o}	p _{s_o}
<i>Grupo total de MIRG:</i>								
La	23	0.937	0.055*	0.005	< 0.001	0.097*	0.037	0.016
Ce	23	0.960	0.054*	0.007	< 0.001	0.383*	0.161	0.027
Nd	22	0.944	0.066*	0.021	0.006	0.254	0.375	0.505
Sm	21	0.908	0.046*	0.010	< 0.001	0.018	0.032	0.583
Eu	23	0.642	0.041*	0.008	< 0.001	0.019*	0.006	0.007
Gd	10	0.817	0.145*	0.019	< 0.001			
Tb	23	0.517	0.034	0.028	0.249	0.088*	0.024	0.002
Dy	18	-0.059	0.020	0.046	0.671	0.440*	0.206	0.048
Ho	9	0.203	0.124	0.080	0.164	0.170*	0.071	0.048
Tm	8	0.694	0.068	0.052	0.235	0.022	0.018	0.269
Yb	22	0.648	0.034	0.019	0.097	0.104*	0.041	0.018
Lu	23	0.759	0.048*	0.017	0.009	0.015*	0.006	0.002
<i>MIRG extrusivas:</i>								
La	13	0.918	0.053*	0.005	< 0.001	0.107*	0.028	0.003
Ce	13	0.831	0.047*	0.010	< 0.001	0.429*	0.192	0.047
Nd	12	0.824	0.062*	0.029	0.050	0.516	0.503	0.329
Sm	13	0.764	0.043*	0.012	0.004	0.030	0.039	0.465
Eu	13	0.854	0.037*	0.005	< 0.001	0.018*	0.004	0.002
Gd	6	0.953	0.172*	0.012	< 0.001			
<i>MIRG intrusivas:</i>								
La	10	0.929	0.061*	0.013	0.002	0.021	0.149	0.890
Ce	10	0.961	0.065*	0.012	< 0.001	0.312	0.333	0.376
Sm	10	0.918	0.051*	0.018	0.022	0.002	0.061	0.974

Claves : Consultar en la Tabla 3.5.

Tabla 3.11 : Coeficientes de regresión lineal ponderada para el modelo de precisión ($S_c = S_o + kC$) aplicado a datos de ES.

Lantánido	N _v	R	Pendiente			Intercepto		
			k	s.e. _k	p _k	s _o	s.e. _{s_o}	p _{s_o}
<i>Grupo total de MIRG:</i>								
La	18	0.687	0.047*	0.008	< 0.001	0.213	0.120	0.950
Ce	16	0.985	0.029*	0.011	0.016	0.609	0.365	0.118
Pr	7	0.994	0.078*	0.011	< 0.001	0.125	0.061	0.096
Nd	17	0.843	0.043*	0.017	0.022	0.016	0.273	0.955
Sm	14	0.872	0.041	0.028	0.163	0.062	0.135	0.653
Eu	15	0.710	-0.003	0.017	0.883	0.045*	0.020	0.042
Gd	15	0.908	0.073	0.039	0.081			
Dy	16	0.123	0.062	0.040	0.144			
Ho	6	-0.287	0.053	0.068	0.478	0.126	0.069	0.144
Er	11	-0.023	0.007	0.045	0.874	0.215	0.119	0.104
Yb	19	0.028	0.072	0.037	0.067	0.006	0.079	0.937
Lu	13	0.564	0.053*	0.023	0.048	0.014	0.008	0.102
<i>MIRG extrusivas:</i>								
La	11	0.703	0.042*	0.009	0.001	0.247	0.111	0.053
Ce	10	0.619	0.025*	0.011	0.048	0.894	0.333	0.074
Pr	5	0.829	0.086*	0.009	0.006	0.174*	0.045	0.030 [®]
Nd	9	0.865	0.031*	0.015	0.071	0.130	0.238	0.600
Yb	10	0.720	0.100*	0.032	0.013			
<i>MIRG intrusivas:</i>								
La	7	0.654	0.057*	0.022	0.050	0.110	0.465	0.822
Nd	7	0.819	0.152*	0.036	0.009			
Gd	6	0.987	0.378*	0.105	0.020			

Claves : Consultar en la Tabla 3.5.

Tabla 3.12 : Coeficientes de regresión lineal ponderada para el modelo de precisión ($S_c = S_o + kC$) aplicado a datos de XF.

Lantánido	N_v	R	Pendiente			Intercepto		
			k	s.e. _k	P_k	s_o	s.e. _{s_o}	P_{s_o}
<i>Grupo total de MIRG:</i>								
La	10	0.993	0.140	0.093	0.251			
Ce	8	0.974	0.095	0.046	0.086			
<i>MIRG extrusivas:</i>								
La	7	0.867	0.144*	0.033	0.008			

Claves : Consultar en la Tabla 3.5.

Al igual que en la regresión simple, sólo fue posible analizar datos de La y Ce para los métodos XF y, en ambos casos, las pendientes resultaron de mayor magnitud que las obtenidas en los otros grupos de técnicas (Tabla 3.12). Un ejemplo de líneas de regresión ponderada para la determinación de La, en el grupo total de MIRG, se presenta en la Figura 3.10.

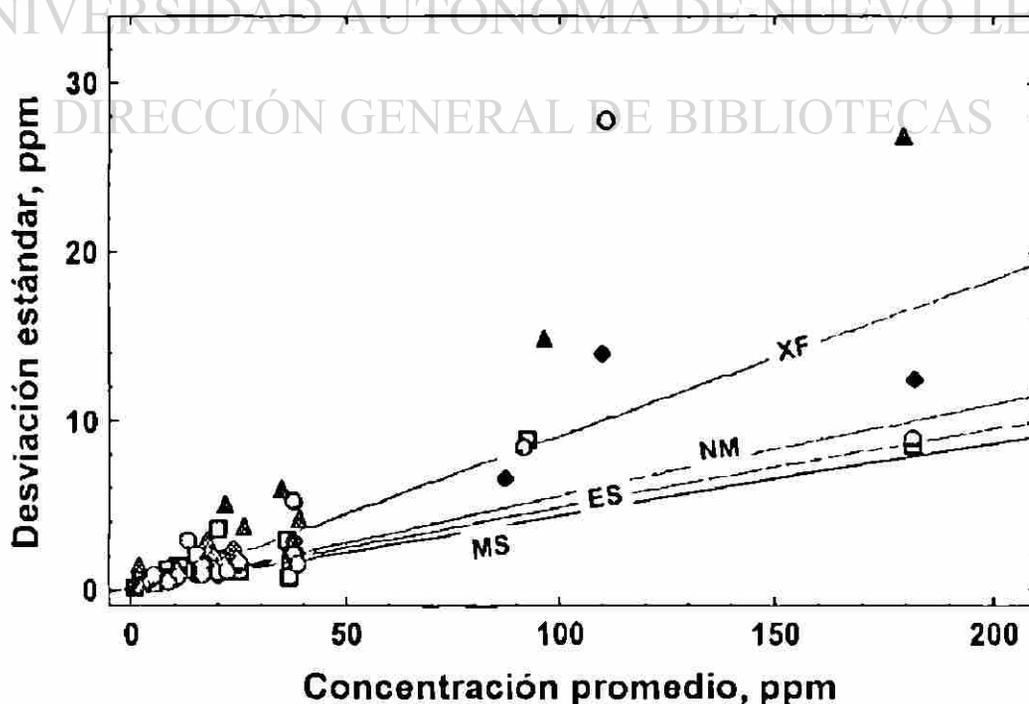


Figura 3.10 : Estimación de precisión para las técnicas MS, NM, ES y XF, aplicando un modelo de regresión ponderada en datos de La. Las claves son similares a las de la Figura 3.9.

En este gráfico se observa que las pendientes que genera este método son menores en magnitud que las correspondientes obtenidas por el método de regresión simple (Figura 3.9). De hecho, este comportamiento fue similar para los demás lantánidos. Al igual que en el método de regresión simple, MS presenta la mayor precisión analítica, expresada por el coeficiente k más pequeño.

3.5.6 Límites de detección inter-laboratorio

En la Tabla 3.13 se reportan los límites de detección inter-laboratorio (MDL o MMDL) que se obtuvieron al aplicar los modelos de precisión por regresión simple y ponderada, en el grupo total de MIRG. Es claro que los límites de detección de regresión simple son en general más bajos para MS que para NM y ES, excepto para Eu, Yb y Lu, en donde NM aparece con valores más pequeños. Todos los valores de MDL y MMDL obtenidos por regresión simple son mayores en magnitud que los calculados por un método ponderado.

Sin embargo, y siguiendo los argumentos propuestos por Thompson (1988), los resultados del análisis de regresión ponderada se consideran más representativos de los límites de detección inter-laboratorio. De esta forma, para el grupo total de MIRG estos se encuentran a un nivel < 1 ppm, excepto para Ce y Nd (para las cuatro técnicas), Dy para NM, y Sm, Ho y Er en ES. La técnica MS aparece con los límites de detección más bajos para siete lantánidos (Ce-Nd, Tb-Er), mientras que NM aparece como la más sensible para La, Sm, Eu, Yb y Lu.

Por otro lado, los resultados para los grupos de MIRG extrusivas e intrusivas presentan características similares a las del grupo total de MIRG, tal como se muestra en la Tabla 3.14. Se considera que las regresiones ponderadas presentan una estimación más real de los límites de detección. Las rocas extrusivas muestran límites de detección más bajos que las intrusivas.

Tabla 3.13 : Límites de detección (en ppm) para lantánidos en el grupo total de MIRG, evaluados como límite de detección de método (MDL) o límite de detección máximo de método (MMDL).

Lantánido	MS		NM		ES		XF	
	MDL	MMDL	MDL	MMDL	MDL	MMDL	MDL	MMDL

Modelo de regresión simple:

La		3.7				9.8		3.3
Ce		3.4		4.0				
Pr	1.0							
Nd		3.4		4.3				
Sm				0.4		0.8		
Eu		0.4		0.2				
Gd		1.3		1.8				
Tb		0.4		0.3				
Dy		1.7		7.6		2.2		
Ho		0.3		0.9		0.9		
Er		1.0				3.2		
Yb		0.9		0.5	1.1			
Lu		0.2	0.05			0.14		

Modelo de regresión ponderada:

La		0.5	0.3			1.4		
Ce		1.0	1.1			4.2		
Pr		0.07				0.8		
Nd		1.5		3.1		1.9		
Sm		0.7		0.3		1.1		
Eu	0.11		0.06		0.14			
Gd		0.8						
Tb		0.11	0.3					
Dy	0.6		1.3					
Ho		0.16	0.5			1.0		
Er		0.5				1.4		
Tm				0.2				
Yb		0.6	0.3			0.5		
Lu		0.12	0.05			0.10		

Tabla 3.14 : Límites de detección (en ppm) para lantánidos en MIRG extrusivas e intrusivas, evaluados como límite de detección de método (MDL) o límite de detección máximo (MMDL).

Lantánido	MS		NM		ES		XF	
	MDL	MMDL	MDL	MMDL	MDL	MMDL	MDL	MMDL

MIRG EXTRUSIVAS

Modelo de regresión simple:

La	3.5		1.6		4.0		8.3
Ce	7.4		5.0		5.7		
Pr	1.1				1.4		
Eu			0.07				
Dy					1.0		
Tm	0.11						
Yb			0.4				
Lu			0.12		0.10		

Modelo de regresión ponderada:

La	0.5	0.3		1.5
Ce	1.1	1.3		4.4
Pr			0.5	
Nd	1.5		4.9	2.0
Sm			0.3	
Eu		0.05		
Tm	0.08			

MIRG INTRUSIVAS

Modelo de regresión simple:

La	10.7		6.4	
Ce	29.2		10.9	
Pr	3.2			
Nd	11.6		7.2	28.9
Sm			0.9	3.4
Eu			0.2	
Gd	0.9			
Lu		0.06		

Modelo de regresión ponderada:

La	1.3		1.1	3.9
Ce			3.2	
Nd	3.3			
Sm	0.9		0.4	

Una observación interesante acerca de los límites de detección para lantánidos (modelo ponderado) es la variación en "zig-zag" con respecto al número atómico Z par y non. Como ya se ha señalado, un comportamiento similar es observado en la abundancia natural de los lantánidos en materiales geológicos o regla de Oddo-Harkins (Haskin *et al.*, 1966). La Figura 3.11 muestra gráficamente este efecto, en donde se incluyen las concentraciones propuestas para el basalto islándico de dorsal oceánica BIR-1. Esta MIRG presenta concentraciones muy cercanas a los límites de detección y podría ser utilizada como un "blanco" analítico.

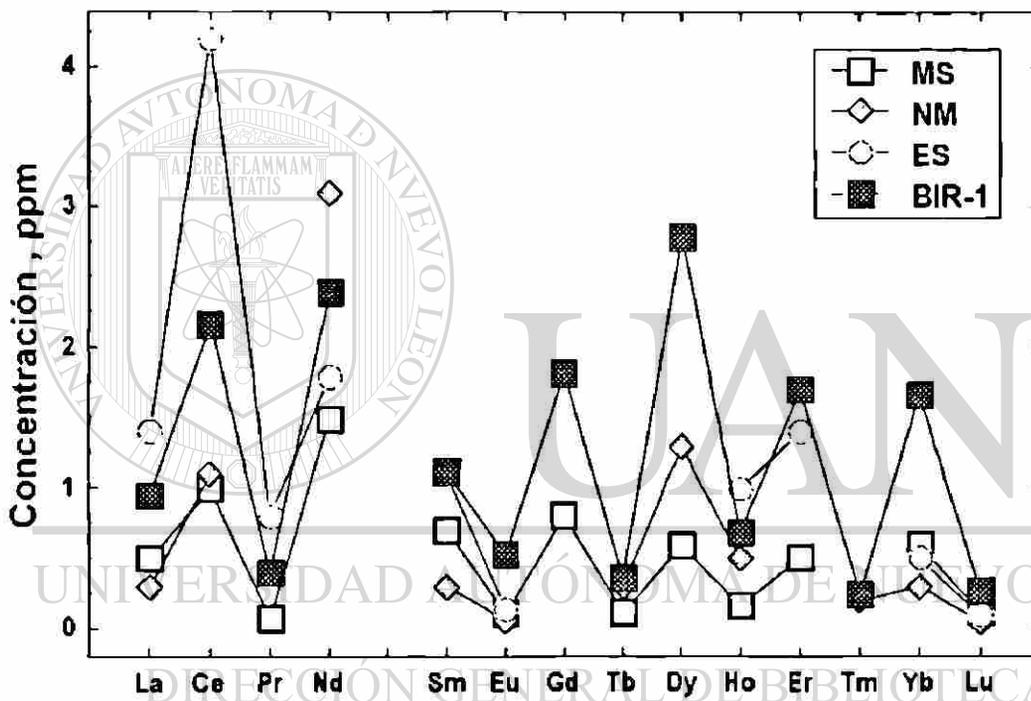


Figura 3.11 : Límites de detección de las técnicas MS, NM y ES en la determinación de lantánidos, como una función de Z . Se incluye la composición propuesta para el basalto islándico BIR-1.

3.5.7 Error sistemático entre técnicas

La presencia de un error sistemático entre técnicas se evaluó por medio de regresiones simples y ponderadas, utilizando a los resultados de MS como los asignados a la variable independiente. Los parámetros de regresión para MS-NM se reportan en la Tabla 3.15, mientras que para la combinación MS-ES se muestran en la Tabla 3.16. Los resultados de regresión ponderada se consideran como los de mayor confiabilidad, por razones ya expuestas. A partir de los resultados de esta prueba, ningún "bias" analítico fue identificado en las pendientes o los interceptos que fueron calculados entre MS y NM. Por otro lado,

la regresión ponderada entre MS y ES se encontró libre de errores sistemáticos, excepto para la pendiente de La y el intercepto en el Lu. En ambos casos, los datos están ligeramente desviados de los límites de confianza del 95%.

Tabla 3.15 : Evaluación de error sistemático entre MS y NM.

Lantánido	N _v	Pendiente			Intercepto		
		k	s.e. _k	p _k	s _o	s.e. _o	p _o
<i>Método de regresión simple:</i>							
La	20	0.991*	0.009	< 0.001	0.659	0.452	0.162
Ce	21	0.935*	0.019	< 0.001	4.541*	2.150	0.048
Nd	20	0.910*	0.011	< 0.001	2.482*	0.570	< 0.001
Sm	21	0.921*	0.014	< 0.001	0.422*	0.112	0.001
Eu	23	0.971*	0.037	< 0.001	0.025	0.048	0.605
Gd	10	0.921*	0.061	< 0.001	0.471	0.381	0.252
Tb	23	1.006*	0.058	< 0.001	0.034	0.045	0.455
Dy	18	0.834*	0.137	< 0.001	0.682	0.584	0.260
Ho	9	0.878*	0.161	0.001	0.125	0.136	0.393
Tm	8	0.372	0.497	0.487	0.311	0.193	0.168
Yb	22	1.000*	0.059	< 0.001	0.101	0.146	0.498
Lu	23	1.080*	0.052	< 0.001	0.006	0.020	0.786
<i>Método de regresión ponderada:</i>							
La	20	1.019*	0.011	< 0.001	0.059	0.066	0.382
Ce	21	1.018*	0.128	< 0.001	- 0.057	0.229	0.806
Nd	20	1.000*	0.024	< 0.001	0.311	0.394	0.438
Sm	21	1.040*	0.024	< 0.001	- 0.055	0.079	0.493
Eu	21	0.995*	0.010	< 0.001	0.013	0.086	0.145
Gd	10	0.958*	0.050	< 0.001	0.304	0.173	0.116
Tb	18	1.040*	0.050	< 0.001	0.024	0.034	0.482
Dy	18	0.930*	0.071	< 0.001	0.420	0.319	0.206
Ho	8	0.895*	0.120	< 0.001	0.113	0.101	0.307
Tm	7	1.047*	0.142	0.001	0.019	0.049	0.716
Yb	21	0.975*	0.049	< 0.001	0.093	0.107	0.392
Lu	18	1.022*	0.044	< 0.001	0.009	0.015	0.549

Claves : Consultar en la Tabla 3.5.

Tabla 3.16 : Evaluación de error sistemático entre MS y ES.

Lantánido	N _v	Pendiente			Intercepto		
		k	s.e. _k	p _k	s _o	s.e. _{s_o}	p _{s_o}
<i>Método de regresión simple:</i>							
La	17	0.993*	0.005	< 0.001	0.953*	0.287	0.005
Ce	21	0.908*	0.011	< 0.001	5.296*	1.336	0.001
Pr	7	0.906*	0.010	< 0.001	0.557*	0.221	0.053
Nd	17	0.902*	0.021	< 0.001	3.495*	1.205	0.011
Sm	14	0.918*	0.011	< 0.001	0.554*	0.101	< 0.001
Eu	15	1.065*	0.034	< 0.001	-0.051	0.046	0.287
Gd	15	0.895*	0.053	< 0.001	0.702*	0.300	0.036
Dy	16	1.001*	0.065	< 0.001	0.174	0.296	0.566
Ho	6	0.933*	0.089	0.001	0.070	0.088	0.473
Er	11	0.876*	0.101	< 0.001	0.404	0.258	0.152
Yb	19	0.982*	0.049	< 0.001	0.220	0.124	0.095
Lu	12	0.961*	0.022	< 0.001	0.029*	0.010	0.012
<i>Método de regresión ponderada:</i>							
La	17	1.034*	0.014	< 0.001	-0.015	0.209	0.945
Ce	16	0.992*	0.017	< 0.001	0.815	0.538	0.152
Pr	7	0.969*	0.040	< 0.001	0.034	0.239	0.894
Nd	17	1.008*	0.030	< 0.001	0.166	0.452	0.719
Sm	14	1.020*	0.032	< 0.001	-0.007	0.151	0.965
Eu	15	0.999*	0.016	< 0.001	0.010	0.017	0.570
Gd	15	0.991*	0.064	< 0.001	0.237	0.297	0.440
Dy	16	0.966*	0.052	< 0.001	0.307	0.234	0.210
Ho	6	0.914*	0.091	0.001	0.084	0.088	0.391
Er	11	0.927*	0.070	< 0.001	0.183	0.177	0.304
Yb	19	0.966*	0.042	< 0.001	0.159	0.096	0.116
Lu	12	0.965*	0.025	< 0.001	0.027*	0.009	0.012

Claves : Consultar en la Tabla 3.5.

4. ANALISIS DE LANTANIDOS POR CROMATOGRAFIA LIQUIDA DE PAR IONICO

La aplicación de métodos cromatográficos ha sido tradicionalmente una herramienta eficaz para estudio de compuestos orgánicos y aniones inorgánicos (Meyer, 1994). Sin embargo, un gran número de aplicaciones, especialmente de cromatografía líquida de alta eficiencia (LC), ha sido desarrollado para la separación y determinación de iones metálicos (Robards *et al.*, 1991). En este contexto, una atención especial ha recibido el desarrollo de métodos aplicados a lantánidos (p.ej., Korkisch, 1969; Kumar, 1994). A continuación se presenta:

- 4.1 Una breve reseña de los métodos cromatográficos, en fase gaseosa y fase líquida, aplicados para la determinación de lantánidos.
- 4.2 La descripción de un método LC, que involucra un proceso de par iónico, implementado para el análisis de lantánidos. El procedimiento sigue el método propuesto por Cassidy (1988) y modificado por Verma (1991a).
- 4.3 Una discusión sobre el mecanismo de separación y detección de las especies, el cálculo de los principales parámetros cromatográficos y la evaluación del método LC.

4.1 Métodos cromatográficos en la determinación de lantánidos

4.1.1 Cromatografía de gases (GC, gas chromatography)

La aplicación de GC está condicionada a que las sustancias a separar cumplan una de las siguientes características: (1) que sean volátiles, (2) que puedan ser evaporadas intactas a elevadas temperaturas, o (3) que un derivado volátil pueda ser generado (Done *et al.*, 1972; Meyer, 1994).

La GC ha tenido una aplicación limitada en la separación de lantánidos. Los pocos métodos que se han desarrollado involucran la síntesis de derivados complejos utilizando agentes quelatantes del tipo β -dicetonas (fluoradas y no fluoradas), en donde los tiempos de retención de las especies decrecen con el radio iónico. Procesos de absorción deficientes y una pobre resolución son marcados, por la literatura, como los problemas principales al desarrollar estos métodos (Robards *et al.*, 1991). Hasta el momento, los métodos de GC no se han aplicado a materiales geológicos.

4.1.2 Cromatografía líquida en capa fina (TLC, thin-layer chromatography)

Una amplia variedad de fases estacionarias, eluentes y métodos de detección se han combinado en métodos de TLC aplicados a la separación de mezclas de lantánidos. En la mayoría de los casos, una placa de sílica gel ha sido utilizada como fase estacionaria y varias mezclas de solventes orgánicos o soluciones acuosas de sales como eluentes. Entre estas se pueden mencionar una mezcla de di-isopropileter + THF (Cheng *et al.*, 1988), una mezcla de tri-ocetilamina + isobutil metilcetona + di-isopropileter + 2-propanol + HNO₃ (Wang y Hu, 1988), soluciones acuosas de cloruros alcalinos (Ninomiya *et al.*, 1988) y soluciones acuosas de (NH₄)₂SO₄ (Ishida *et al.*, 1987).

Varios reactivos han sido utilizados para la detección de punto en TLC. Usualmente, a la placa se le aplica una solución diluida de ácido 2,7-bis-((o-arsenofenil)-azo)-1,8-dihidróxi-naftalen-3,6-disulfónico (Arsenazo-III), seguida de una exposición a vapores de HCl o NH₃. Los lantánidos separados son cuantificados por una técnica de densitometría (Wang y Hu, 1988).

En cuanto al estudio de materiales geológicos, Hsu *et al.* (1986) han reportado un método TLC para la determinación individual de lantánidos en monazitas (minerales con base en óxidos de lantánidos, Ln₂O₃).

4.1.3 Cromatografía líquida en columna (CLC, column liquid chromatography)

Las técnicas de CLC han sido utilizadas de manera extensa para lograr la separación de lantánidos (Korkisch, 1969). Entre ellas destacan, especialmente, la cromatografía de intercambio iónico (IEC, ion-exchange chromatography), la cromatografía de iones (IC, ion chromatography) y la cromatografía de par iónico (IPC, ion-pair chromatography).

1. Cromatografía de Intercambio Iónico (IEC)

La IEC, en su variante de intercambio catiónico, es tal vez la técnica cromatográfica mejor establecida y documentada, aplicada en la separación del grupo (Kumar, 1994). Entre los intercambiadores catiónicos, para separación de grupo, de uso común se encuentran las resinas de estireno divinilbenceno, entrecruzadas al 8-12%, las cuales presentan como grupo activo a R-SO₃⁻ (AG 50W-X8 y AG 50W-X12; Bio-Rad y Dowex). Por otro lado, diversos tipos de

columnas LC, para separaciones a alta presión, han sido desarrolladas, p.ej. las tipo Aminex (estireno divinilbenceno con grupos sulfónicos), Bio-Sil (sílica derivatizada con grupos sulfónico o amonio cuaternario), etc.

La separación de los lantánidos se puede realizar: (a) aprovechando las diferencias existentes en los radios iónicos de las especies y eluyendo con soluciones 3-6 M de HCl ó 2-8 M de HNO₃ (p.ej., Crock *et al.*, 1984; Tielrooy *et al.*, 1988), ó (b) explotando las diferencias entre las constantes de estabilidad de complejos formados por los lantánidos y agentes quelatantes presentes en la fase móvil o en la fase estacionaria (p.ej., Yan *et al.*, 1988).

Algunos ejemplos de aplicación en materiales geológicos, y en los que se ha utilizado el intercambio catiónico previo al análisis individual, para realizar la separación del grupo de la matriz, pueden ser consultados en Crock *et al.* (1984), Cassidy (1988) y Verma (1991a).

Yoshida y Haraguchi (1984) han descrito un método cromatográfico de separación de lantánidos que combina las ventajas de instrumentación de los sistemas de alta resolución y el uso de columnas de intercambio catiónico (IEX-210 SC). Los autores utilizan un sistema de gradiente binario con lactato de amonio (agente quelatante), aplicando en la detección un sistema de espectrometría de emisión acoplado a plasma en forma inductiva. Aunque se reportan límites de detección muy bajos (0.001-0.3 µg/ml), la implementación del sistema implica un alto costo. La aplicación a materiales geológicos se limitó a sólo dos muestras.

De manera similar, Mazzucotelli *et al.* (1985) han aplicado un método CLC de intercambio catiónico sobre una columna de tipo Partisil PXS 12/25 SCX. La separación de las especies se logra estableciendo un gradiente lineal 0.03 M a 0.07 M del ácido α -hidroxi-isobutírico (α -HIBA), que actúa como agente quelatante. La detección se realiza vía espectrofotométrica, mediante una reacción post-columna con 4-(2-piridilazo)-resorcinol (PAR). Para materiales geológicos se reportan resultados poco satisfactorios. La mayoría de los lantánidos no son detectados, algunas impurezas aparecen en los cromatogramas y las concentraciones de algunas MIRG analizadas difieren entre 25-100% de los valores reportados en la literatura.

La separación por IEC, en su variante de intercambio aniónico, no ha sido tan popular como el intercambio catiónico. Las resinas que se han aplicado, como fase estacionaria, son del tipo estireno divinilbenceno, entrecruzadas al 4 ó 8%,

las cuales presentan como grupo activo $R-CH_2N^+(CH_3)_3$ y utilizando como fase móvil soluciones 0.01-1 M en HNO_3 y 80-95% en metanol (p.ej., Usuda, 1987).

2. Cromatografía iónica (IC)

Esta metodología se deriva de la IEC y se caracteriza por la separación de las especies en base a diferencias en la fuerza iónica. Existen tres variantes de la técnica: (1) IC con supresión química y detección de conductividad, (2) IC con supresión electrónica y detección de conductividad, y (3) IC con detección indirecta en el UV, las cuales son detalladas en Meyer (1994). En el caso de los lantánidos, CI ha sido aplicada utilizando intercambiadores iónicos de baja capacidad como fase estacionaria y eluentes de fuerza iónica baja como fase móvil (Kumar, 1994).

Siguiendo un modelo de IC, Pires y Abrao (1991) han realizado la separación del grupo utilizando una columna LC de una resina catiónica pelicular y un agente acomplejante, tal como las sales sódicas del etilendiamino tartrato (EDT) o el etilendiamino hidroxí-isobutirato (EDHI), como fase móvil. La cuantificación de las especies se lleva a cabo mediante un detector de conductividad.

Le Roex y Watkins (1990), adaptando una metodología aplicada con anterioridad a soluciones sintéticas (Heberling *et al.*, 1987), han descrito un método IC para la determinación de lantánidos en materiales geológicos. En el procedimiento se utiliza una columna de intercambio aniónico CS-5 Dionex y un programa de elución complejo. En primer lugar, se eluye isocráticamente una solución de ácido piridin-2-6-dicarboxílico (PDC), lo que da por resultado la elución de los complejos de los metales de transición y la retención en la columna de los complejos Ln^{+3} -PDC. A continuación, los lantánidos son eluidos por medio de un gradiente ternario de ácido oxálico + hidróxido de litio, ácido diglicólico + hidróxido de litio y agua. La cuantificación se realiza por medio de un detector UV, posterior a la formación de los complejos de lantánidos con PAR. El método se ha aplicado con éxito a rocas ígneas (Watkins y Le Roex, 1993) y a muestras provenientes de yacimientos de carbón (Watkins *et al.*, 1996).

3. Cromatografía de par iónico (IPC)

La IPC, aplicada a lantánidos, se basa en utilizar una columna de fase reversa y un agente acomplejante como fase móvil, así como la adición de un reactivo modificador a esta última, generalmente un ácido alquilsulfónico o su sal

sódica. Este reactivo, al crear un equilibrio secundario, altera de manera significativa la retención de las especies en el sistema. De hecho, la literatura menciona que los métodos de par-iónico han mostrado ser una alternativa atractiva para separar especies iónicas sobre los sistemas en fase reversa tradicional (Bidlingmeyer, 1980; Hearn, 1985; Genaro, 1995).

De esta manera, Cassidy *et al.* (1986, 1987) han aplicado columnas C_{18} , eluyendo los lantánidos con un gradiente binario de α -HIBA. Los eluentes son modificados con octansulfonato de sodio, produciéndose un ambiente de par-iónico. Una derivatización post-columna, con PAR o Arsenazo-III, fue llevada a cabo para la detección colorimétrica. Este esquema ha sido aplicado con éxito a materiales geológicos por Cassidy (1988) y, posteriormente por Verma (1991a, 1991b).

4.2 Metodología de trabajo

Como ya se ha mencionado, un método LC que involucra un proceso de par iónico fue establecido para efectuar la determinación cuantitativa de lantánidos. La metodología es similar a la utilizada por Cassidy (1988), con las modificaciones propuestas por Verma (1991a).

4.2.1 Descripción del sistema cromatográfico

El análisis de LC se realizó utilizando un sistema que incluyó las siguientes partes (Figura 4.1):

1. Módulo de bombeo LC-9A, dos unidades (Shimadzu)
2. Contenedor de eluente (polipropileno, capacidad 1l), dos unidades
3. Módulo de control de bombeo SCL-6B (Shimadzu)
4. Sistema de inyección de bucle (Rheodyne)
5. Columna de guardia Nucleosil 120-5 C_{18} , 11 mm x 4 mm (Macherey-Nagel)
6. Columna cromatográfica Nucleosil 100-5 C_{18} , 250 mm X 4 mm (Macherey-Nagel)
7. Mezclador tipo T para reacción post-columna (Kratos)
8. Contenedor de teflón (capacidad 2 l) para el agente acomplejante (Savillex)
9. Reguladores de presión, 0-15 bar (Alphagaz) y 0-2 bar (Norgren)
10. Tanque de He, grado cromatográfico, 99.998% (INFRA)
11. Módulo de detección espectrofotométrica SPD-6AV (Shimadzu)
12. Módulo para manejo y procesamiento de datos cromatográficos M1020 (PE Nelson)
13. Contenedor para acumulación de desechos

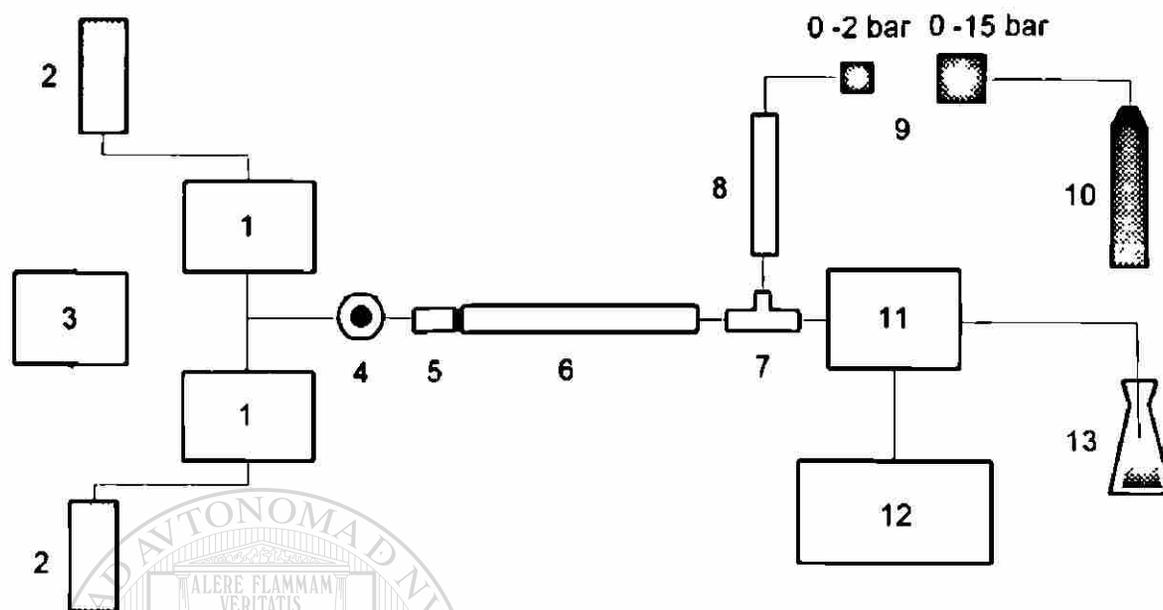


Figura 4.1 : Diagrama que muestra las partes del sistema de LC utilizado en la presente investigación. La descripción de cada una de las partes que componen el sistema , y numeradas del 1-13, se presenta en el texto.

4.2.2 Condiciones de gradiente lineal binario y detección fotométrica

Dos soluciones acuosas de α -HIBA (grado analítico, Sigma), 0.05 y 0.5 M, y con una concentración 0.01 M en octansulfonato de sodio (OS; grado analítico, Aldrich) fueron utilizadas como eluentes. Ambas soluciones fueron ajustadas a un pH \sim 3.8 con una solución de NH_4OH 0.1 M (grado analítico, Baker), filtradas en papel \sim 0.2 μm y almacenadas a $< 4^\circ\text{C}$.

Es importante señalar que la solución base del modificador OS 1M, antes de mezclarse con las soluciones de HIBA, fue vertida previamente a través de una columna, 5 cm x 20 cm, de resina de intercambio catiónico (forma H^+) del tipo AG50Wx12 malla 200-400 (Dowex).

Una solución de Arsenazo-III (grado analítico, Aldrich) fue utilizada como reactivo acomplejante para la reacción post-columna. La preparación de esta solución se efectuó en dos etapas. En la primera de ellas, una solución base de concentración 0.001 M en Arsenazo-III y 0.1 M en urea (grado analítico, Baker) fue preparada.

Esta solución fue diluida con ácido acético (grado analítico, Baker) y agua bi-distilada, de tal manera que al final se tuviera una solución de trabajo de concentración 0.0001 M en Arsenazo-III, 0.01 M en urea y 1M en ácido acético.

El flujo del eluente inicial (0.05 M α -HIBA, 0.01 M OS, pH 3.8) se ajustó a 1.0 ml/min. En estas condiciones, la presión de He sobre la solución de Arsenazo-III fue regulada (aproximadamente entre 1.5-2.0 bar) hasta alcanzar una lectura de 0.080 AU en el detector a 658 nm. El detector fue entonces llevado a cero y en este punto se realizó la inyección de las muestras y, de manera simultánea, se inició un programa de gradiente.

El eluente se programó a variar linealmente hasta obtener, en un período de 25 min, una concentración de 0.5 M α -HIBA (0.01 M OS, pH 3.8). A continuación, el sistema se programó para regresar a las condiciones iniciales, en un período de 2 min.

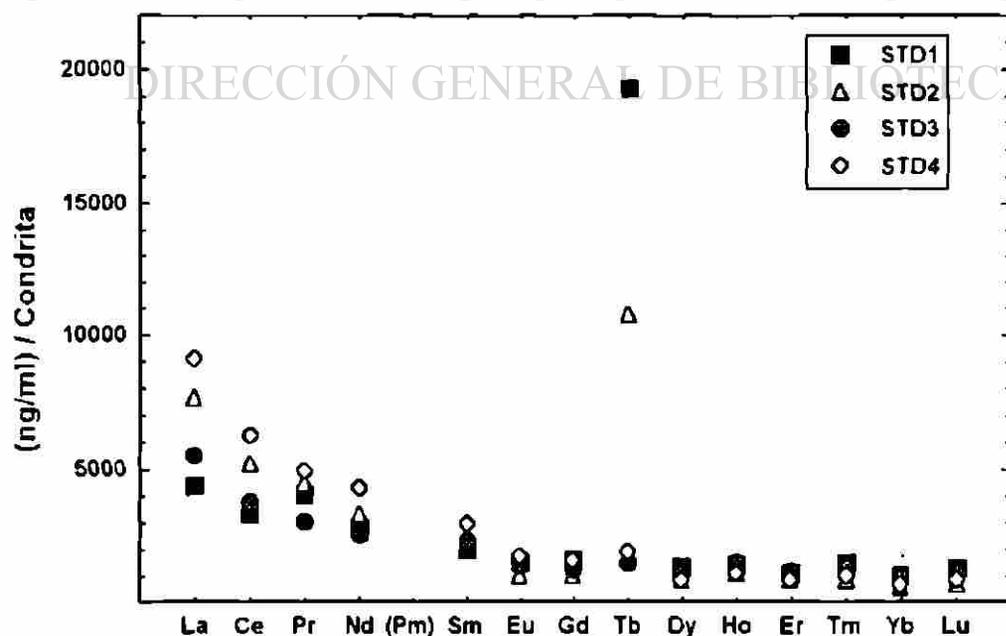
4.2.3 Descripción del proceso de calibración

Cuatro soluciones estándares de lantánidos (STD 1-4), preparadas a partir de soluciones base de metales puros (Rhône-Poulenc) por A.W. Hofmann y S.P. Verma (Max Planck Institut für Chemie; Mainz, Alemania), fueron utilizadas para construir las curvas de calibración.

La concentración de estas soluciones, disueltas en α -HIBA 0.05, se estableció siguiendo una base condrítica, tal como se muestra en la Tabla 4.1, y de manera gráfica en la Figura 4.2 .

Tabla 4.1 : Concentración (ng/ml) de lantánidos en los estándares STD 1 - 4.

Lantánido	STD 1	STD 2	STD 3	STD 4
La	1435.62	2509.62	1818.66	3001.42
Ce	2877.32	4445.84	3266.31	5390.51
Pr	447.10	498.62	336.55	555.43
Nd	1755.16	2046.93	1619.95	2673.47
(Pm)	-	-	-	-
Sm	409.69	456.59	471.24	599.92
Eu	112.81	74.87	105.80	134.69
Gd	425.02	267.26	334.59	425.96
Tb	905.46	503.88	70.41	89.64
Dy	442.35	300.89	379.03	277.76
Ho	98.98	77.68	104.33	76.45
Er	236.59	191.39	257.36	188.60
Tm	44.95	24.97	39.44	28.91
Yb	224.72	124.87	193.41	141.74
Lu	42.07	23.61	36.92	27.05

Figura 4.2 : Patrones normalizados con condrita para las soluciones estándares STD 1- 4. Los valores de condrita para la normalización son tomados de Haskin *et al.* (1968) y Nakamura (1974).

Cada solución fue inyectada, bajo las condiciones de gradiente binario, en tres volúmenes distintos (50, 100 y 250 μl) por duplicado. A partir de los cromatogramas generados en esta etapa, se realizó la evaluación del método cromatográfico, la cual se presenta en la siguiente sección.

4.3 Evaluación del método cromatográfico

La evaluación del método cromatográfico cubre tres aspectos. El primero presenta la evaluación de los parámetros cromatográficos básicos, que incluyen relaciones de posición, relaciones de ensanchamiento y la capacidad de separación de mezclas en el sistema. En la segunda parte de la evaluación se describen los mecanismos de separación y detección en el sistema cromatográfico. Finalmente, se incluye una evaluación sobre linealidad y límites de detección de la calibración.

4.3.1 Evaluación de parámetros cromatográficos

Como ya se ha mencionado, a partir de los resultados obtenidos con los estándares sintéticos se calcularon los parámetros de posición y de ensanchamiento, así como la capacidad de separación del sistema cromatográfico. La Figura 4.3 muestra un cromatograma de calibración típico, el cual fue obtenido al inyectar, en equipo CLAR y bajo las condiciones de trabajo ya descritas, un volumen 250 μl del estándar STD-2.

A partir de la información cromatográfica de los estándares sintéticos, se evaluaron las siguientes relaciones de tiempo (Meyer, 1994): (1) tiempo muerto (t_0) o el tiempo requerido por la fase móvil para recorrer la columna; (2) tiempos de retención (t_R) o el período existente entre la inyección de un soluto y su salida de la columna cromatográfica; (3) tiempos de retención corregidos (t'_R), definidos como la relación $t_R - t_0$; (4) factores de capacidad (k') o las relaciones molares de los solutos entre las fases estacionaria y móvil, definidos como $t'_R/t_0 = (t_R - t_0)/t_0$ y (5) los factores de separación, definidos por $\alpha = k'_2 / k'_1$. La literatura (Lindsay, 1992) recomienda valores de k' entre 1 y 10, para una separación adecuada de los solutos y un tiempo de análisis razonable (≤ 30 min). La Tabla 4.2 presenta los valores promedio obtenidos para estos parámetros, a partir de los cromatogramas de calibración.

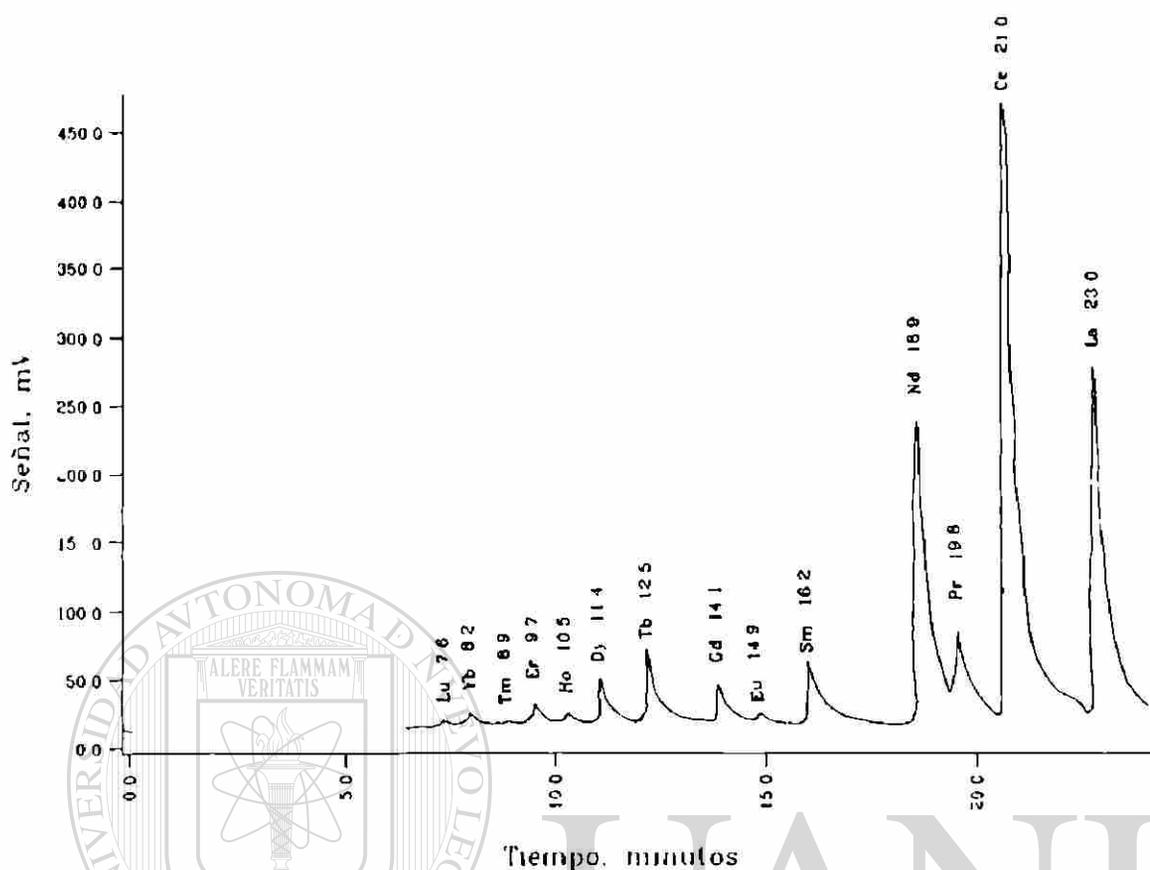


Figura 4.3 : Separación de lantánidos para el estándar STD-2 (250 μ l) por el método LC. Condiciones: fase estacionaria Nucleosil 100-5 C18; fase móvil, A = 0.05 M HIBA, 0.01 M OS (pH 3.8), B = 0.5 M HIBA, 0.01 M OS (pH 3.8); gradiente lineal de A \rightarrow B en 25 min; reacción post-columna con Arsenazo III y detección en el VIS a 658 nm, .

Generalmente, los picos cromatográficos presentan un grado de desviación de la forma gaussiana y que se caracteriza por un efecto de "coleo" (Figura 4.4). Este efecto se puede presentar debido a un pobre empaquetamiento de la columna, presencia de volúmenes muertos, incompatibilidad de la muestra con la fase estacionaria o móvil (Meyer, 1994). Este efecto puede ser evaluado mediante el factor de asimetría:

$$T = b_{0,1} / a_{0,1}$$

en donde $a_{0,1}$ representa la distancia horizontal desde el frente del pico hasta la posición en donde se alcanza el máximo de altura, mientras que $b_{0,1}$ es la distancia entre la posición de máximo y el final del pico, siendo ambos valores medidos a un 10% de la altura total o 0.1h (Figura 4.4).

Tabla 4.2 : Parámetros de posición para la separación cromatográfica de lantánidos.

Lantánido	N	t_R	t'_R (1)	k' (2)
La	24	22.9 ± 0.3	19.5 ± 0.4	5.8
Ce	24	20.9 ± 0.3	17.5 ± 0.4	5.2
Pr	24	19.7 ± 0.3	16.3 ± 0.4	4.8
Nd	24	18.8 ± 0.3	15.4 ± 0.4	4.6
Sm	24	16.1 ± 0.4	12.7 ± 0.4	3.8
Eu	24	14.8 ± 0.5	11.4 ± 0.5	3.4
Gd	24	14.0 ± 0.5	10.6 ± 0.5	3.1
Tb	24	12.4 ± 0.5	9.0 ± 0.5	2.7
Dy	22	11.5 ± 0.3	8.1 ± 0.4	2.4
Ho	20	10.7 ± 0.4	7.4 ± 0.4	2.2
Er	20	10.0 ± 0.4	6.6 ± 0.4	2.0
Tm	20	9.1 ± 0.5	5.8 ± 0.5	1.7
Yb	20	8.4 ± 0.5	5.0 ± 0.5	1.5
Lu	18	7.8 ± 0.5	4.4 ± 0.5	1.3

(1) El valor promedio de $t_0 = 3.4 \pm 0.2$.

(2) El valor de α entre los picos es ~ 1.1 .

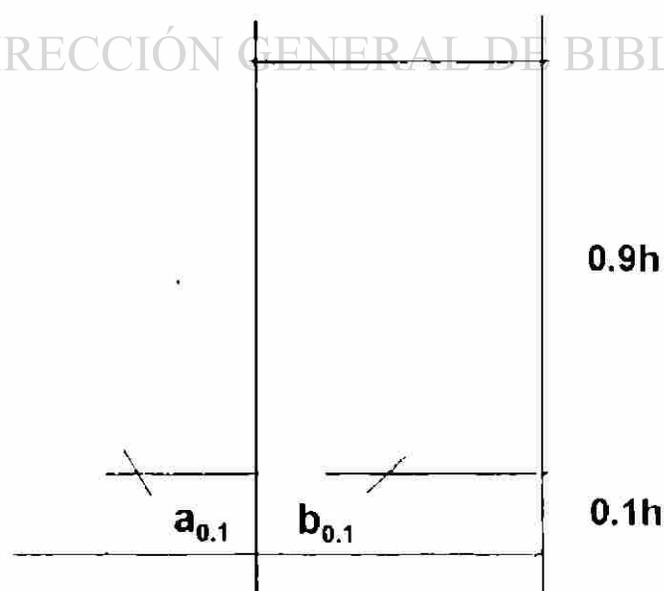


Figura 4.4 : Pico cromatográfico asimétrico. Las distancias $a_{0.1}$, $b_{0.1}$ y $0.1h$ se definen en el texto.

Meyer (1994) recomienda un valor de $T \leq 2.5$ con el objeto de que una estimación del área de pico cromatográfico sea aceptable en forma cuantitativa. En el presente estudio, los picos cromatográficos de lantánidos mostraron valores de $T \leq 2.5$, excepto en ocasiones para el Sm ($T \sim 3$). Por lo tanto, el método de área fue aplicable en el presente estudio.

Por otro lado, para establecer la eficiencia de las columnas cromatográficas (Lindsay, 1992) se utilizan los parámetros de número de platos teóricos (N) y la altura equivalente de plato teórico (H). El parámetro N es definido por:

$$N = 41.7 \frac{(t_R/w_{0.1})^2}{T + 1.25}$$

en donde t_R es el tiempo de retención y $w_{0.1}$ es el ancho (a 0.1h) de un pico cromatográfico. El parámetro H está definido por:

$$H = L / N$$

en donde L es la longitud de la columna cromatográfica, expresada en mm.

Lindsay (1992) ha reportado que una columna de fase reversa, con un tamaño de partícula de $5 \mu\text{m}$ (p.ej., Nucleosil 100-5 C₁₈), en un trabajo de rutina presenta valores de $N \sim 7000$ y $H \sim 0.02 \text{ mm}$. Estos valores son comparables con los obtenidos experimentalmente ($5000 \leq N \leq 10,000$ y $0.05 \text{ mm} \leq H \leq 0.025 \text{ mm}$).

La resolución (Rs), de dos picos vecinos 1 y 2, se define por la relación (Poole y Poole, 1991):

$$R = 2 \frac{t_{R2} - t_{R1}}{w_1 + w_2}$$

en donde t_R es el tiempo de retención y w el ancho de los picos cromatográficos, expresados en mm. Para combinar una buena resolución entre picos y un tiempo de análisis no mayor a 30 min, se recomiendan valores de $1.25 \leq R_s \leq 1.5$,

aunque algunos autores mencionan que para la separación de trazas $R_s \sim 3$ (Meyer, 1994).

De esta forma, los valores R_s que se obtuvieron para los lantánidos son reportados en la Tabla 4.3. Como se puede observar, existe una buena resolución entre los pares de lantánidos ($R_s > 1.25$), con excepción del caso Pr-Nd (0.5). Entre estos picos existe un traslape, que se puede apreciar en la Figura 4.3. Por otro lado, para el par Nd-Sm se observa una separación muy grande entre los picos ($R_s \sim 3$). Este efecto se explica al recordar que entre estos elementos existe el sitio vacío del Pm, ya que este elemento no se presenta naturalmente.

Cabe aclarar que, aunque esta ecuación no es totalmente correcta para pares de picos con áreas diferentes o para picos asimétricos (Meyer, 1994), se ha utilizado para establecer una primera aproximación de la resolución en el sistema. En caso de considerarse necesario para las aplicaciones geoquímicas se puede aplicar un modelo corregido para picos asimétricos, propuesto por Schoenmakers *et al.* (1988).

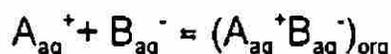
Tabla 4.3 : Resolución entre pares de picos cromatográficos.

Lantánidos	N_p	R_s
La - Ce	20	1.3
Ce - Pr	18	1.3
Pr - Nd	18	0.5
Nd - Sm	18	3.0
Sm - Eu	18	1.7
Eu - Gd	21	1.5
Gd - Tb	23	1.8
Tb - Dy	21	1.4
Dy - Ho	20	1.4
Ho - Er	15	2.0
Er - Tm	15	2.0
Tm - Yb	14	2.5
Yb - Lu	13	2.5

Claves: N_p = número de pares de datos utilizados, R_s = resolución.

4.3.2 Mecanismo de separación

La IPC se basa en el principio de que especies ionizadas (A_{aq}^+), que son solubles en agua, pueden ser extraídas por un solvente orgánico al utilizar un contraión adecuado (B_{aq}^-) para formar estructuras polares de tipo "par-iónico" (Bidlingmeyer, 1980):



Como se muestra en la Figura 4.5, un sistema de dos equilibrios químicos quedará establecido (Poole y Poole, 1991). El de tipo primario está relacionado a la distribución de las especies entre la fase móvil y la estacionaria, mientras que la formación de la estructura de tipo "par-iónico" se identifica como el equilibrio secundario. La formación de esta estructura compleja afectará, de manera significativa, el sistema de retención y la selectividad inicial. De esta forma, las especies son separadas diferencialmente como moléculas neutras polares.

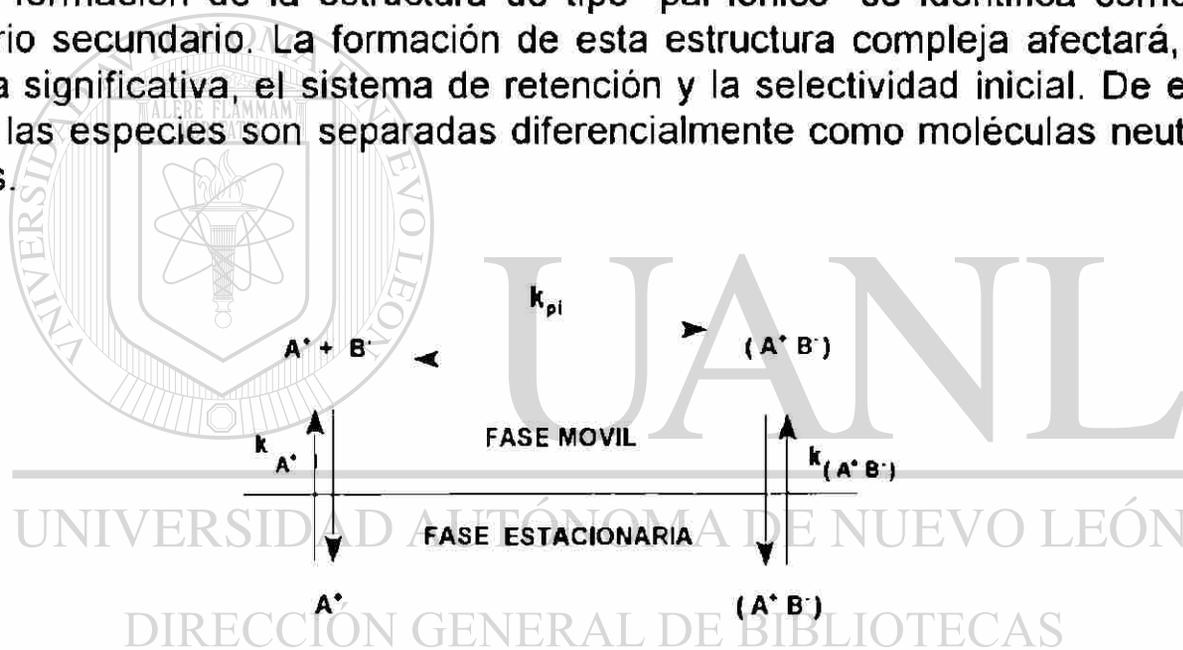


Figura 4.5 : Modelo general de retención para un especie que participa en un equilibrio químico secundario de tipo "par iónico". A^+ = especie iónica, B^- = modificador, $A^+ B^-$ = estructura de "par - iónico", k_{A^+} = constante de distribución para A^+ , $k_{(A^+ B^-)}$ = constante de distribución para $(A^+ B^-)$, y k_{pi} = constante de equilibrio secundario de par iónico (Poole y Poole, 1991).

En el método de separación de lantánidos desarrollado en este trabajo, se ha utilizado como fase estacionaria una columna de fase reversa, de tipo C_{18} . La literatura menciona (Bidlingmeyer, 1980) que este tipo de columnas presentan como ventajas largos tiempos de vida, facilidad de uso, alta eficiencia, la habilidad de poder utilizar fases móviles acuosas y, si se trabaja en elución de gradiente, un restablecimiento rápido de condiciones iniciales. Por otro lado, el ambiente de "par-iónico" se logra mediante la aplicación de OS como reactivo modificador, cuya adición a la fase móvil α -HIBA altera substancialmente la retención de los lantánidos en la fase estacionaria.

La existencia o no existencia de los "pares iónicos" en las soluciones acuosas o hidro-orgánicas, utilizadas generalmente como eluentes, es la clave para entender el proceso de retención en la IPC. Aunque en la actualidad no existe aún un mecanismo definitivo, tres modelos que tratan de explicar el fenómeno se han propuesto (Melander y Hovarth, 1985; Genaro, 1995):

Modelo de par iónico: Esta propuesta estipula que un "par-iónico" (A^+B^-) se forma entre la especie y el modificador en la fase móvil (Figura 4.6). Posteriormente, el "par-iónico" es adsorbido reversiblemente en sitios disponibles de la fase estacionaria. La retención es gobernada por el grado de polaridad del "par-iónico", siendo los de mayor afinidad aquellos que presentan una menor polaridad.

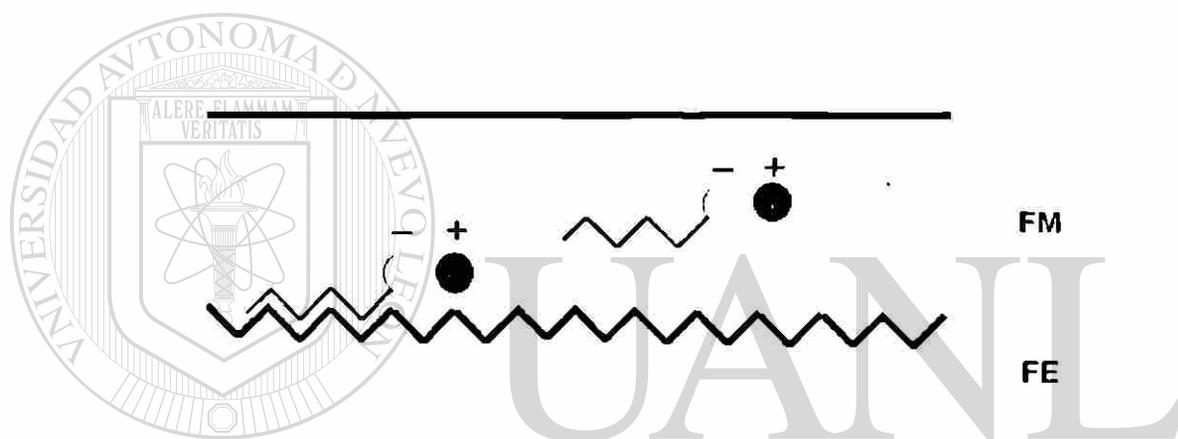


Figura 4.6 : Mecanismo de retención en Cromatografía de "Par-Iónico": modelo de par iónico, (Bidlingmeyer, 1980). FM = Fase móvil y FE = Fase estacionaria.

Modelo de intercambio iónico dinámico: De acuerdo a este mecanismo, los iones del modificador son adsorbidos por la fase estacionaria, y forman una superficie de intercambio iónico. Las especies iónicas de la muestra son retenidas en la fase estacionaria por un proceso convencional de intercambio iónico (Figura 4.7).

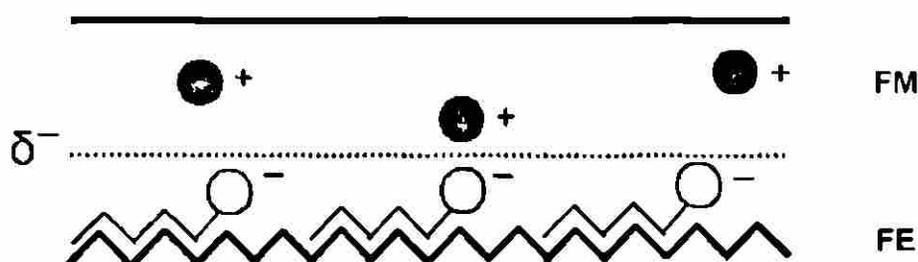


Figura : 4.7 : Mecanismo de retención en Cromatografía de "Par-Iónico": modelo de intercambio iónico dinámico (Bidlingmeyer, 1980). Las claves se reportan en la Figura 4.6.

Modelo de interacción iónica: En esta hipótesis se asume que los iones del modificador B^- son adsorbidos por la fase estacionaria creando una primera capa eléctrica. Debido a que estos iones lipofílicos tienen la misma carga, estarán separados, debido a una repulsión electrostática, de tal modo que sólo cubrirán una pequeña área de la superficie no-polar. Esta primera capa será cubierta por una segunda capa de contra-iones. Entre esta doble capa eléctrica y la especie A^+ se establecerá un equilibrio dinámico reversible. En primera instancia, algunos iones A^+ ocuparán sitios de la segunda capa eléctrica y posteriormente, serán atraídos por la fase estacionaria, lo cual equivale al desplazamiento de un ion lipofílico B^- . Para restaurar el equilibrio electrostático otra molécula del ion lipofílico B^- debe de ser absorbida por la superficie. El resultado neto es que un par de iones (no necesariamente un par-iónico) es absorbido por la fase estacionaria. La retención cromatográfica será controlada por la combinación de efectos de atracción electrostática, equilibrios de Van der Waals y la absorción de las especies A^+ por la fase estacionaria. Un esquema de este modelo se presenta en la Figura 4.8.

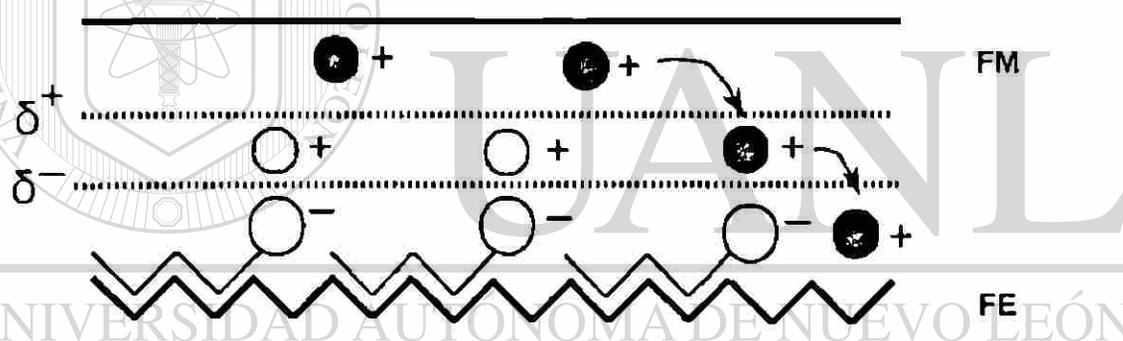


Figura 4.8 : Mecanismo de retención en Cromatografía de "Par-iónico": modelo de interacción iónica (Bidlingmeyer, 1980). Las claves se reportan en la Figura 4.6.

4.3.3 Mecanismo de detección

El agente quelatante Arsenazo III (ácido 3,6-bis-[(o-arsenofenil)-azo]-4,5-dihidroxi-2,7-naftalen-disulfónico; Figura 4.9) ha sido ampliamente utilizado en la detección fotométrica de Th, U, Zr, Hf, Pa, Sc y lantánidos (Savvin, 1961; 1964). Se presenta como un polvo de color rojizo oscuro y es soluble en agua o ácidos débiles, dando lugar a soluciones de un color dependiente del pH. Para soluciones de $\text{pH} < 5$ el color va de rosa a un rojo oscuro, mientras que para $\text{pH} > 5$ una coloración violeta a azul es observada. El reactivo es estable por períodos largos tanto en polvo, como en solución.

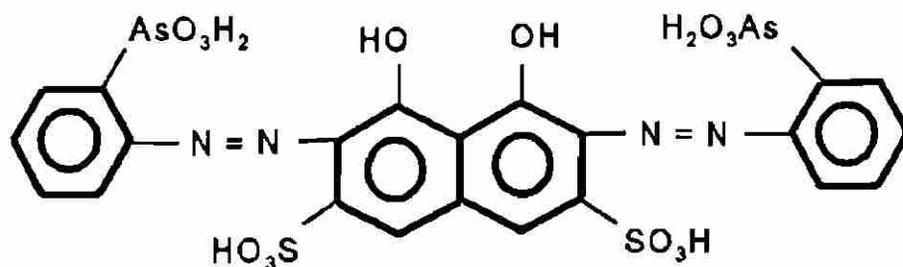


Figura 4.9 : Estructura del agente quelatante Arsenazo III.

La principal característica del Arsenazo III reside en su capacidad para formar complejos metálicos 1:1 de una alta estabilidad a $\text{pH} < 5$, con los elementos ya mencionados. Estas condiciones evitan la hidrólisis parcial, el cual es un equilibrio secundario que ha causado graves problemas en la determinación fotométrica de lantánidos en ambientes neutros o alcalinos. La coordinación del agente quelatante con los lantánidos se establece por medio de dos átomos de O y un átomo de N (Robards *et al.*, 1991), tal como se muestra en la Figura 4.10. El proceso de quelación es inhibido por la presencia de los metales Ca, Zr, Th o U.

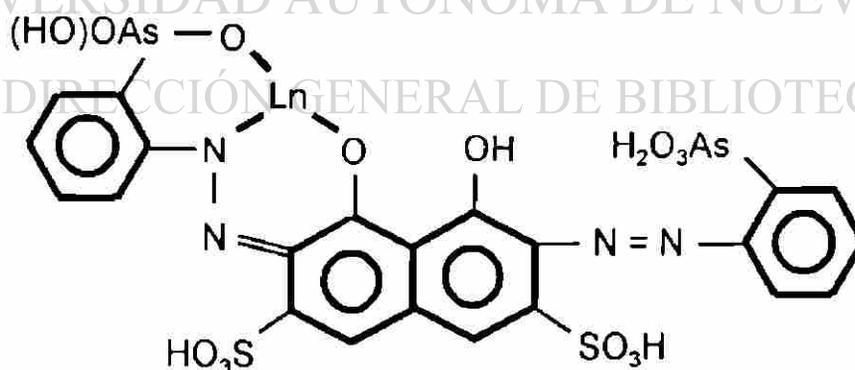


Figura 4.10 : Coordinación N,O,O del agente quelatante Arsenazo III con los lantánidos.

A partir de experimentos espectrofotométricos, Savvin (1961) ha reportado que el máximo de absorción del complejo Arsenazo III - lantánido se da entre 655-660 nm. Los coeficientes de absorción molar ϵ de los complejos oscilan entre los 45,000-62,000, utilizando celdas de cuarzo y con 50 mm de camino óptico.

4.3.4 Linealidad y límites de detección: modelo de regresión

A partir de los cromatogramas de estándares sintéticos (STD 1-4) se prepararon curvas de calibración para cada uno de los lantánidos. Esta evaluación se realizó con base a el área de pico cromatográfico. En las Figuras 4.11-4.13 se presentan ejemplos de curvas de calibración (concentración vs. área) para lantánidos ligeros (La), medianos (Eu) y pesados (Lu). En cada una de las gráficas la línea continua indica la regresión lineal, mientras que las líneas discontinuas representan los límites de confianza al 95%.

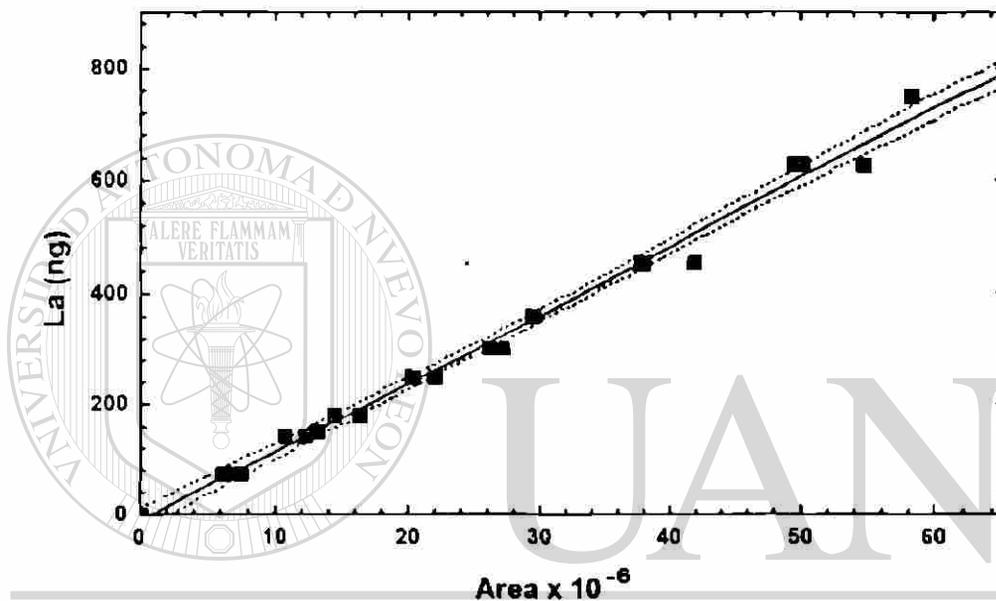


Figura 4.11 : Curva de calibración (concentración vs. área) para La.

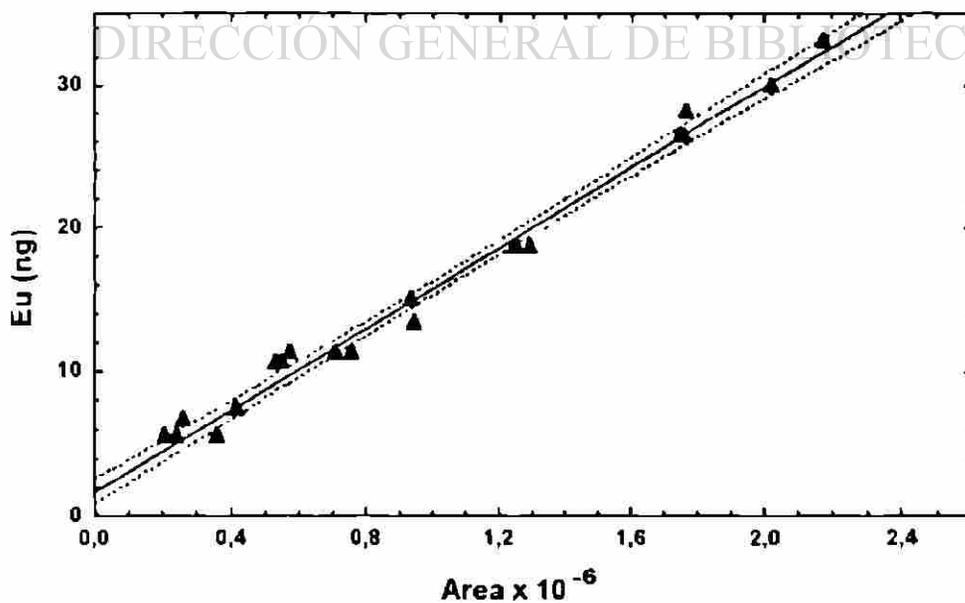


Figura 4.12 : Curva de calibración (concentración vs. área) para Eu.

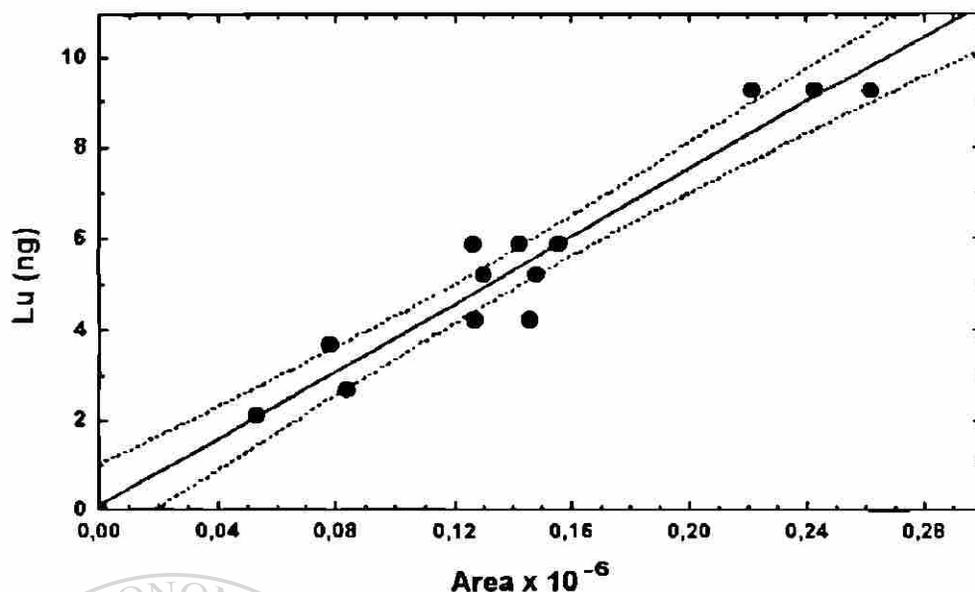


Figura 4.13 : Curva de calibración (concentración vs. área) para Lu.

Los coeficientes de correlación R (Tabla 4.4) muestran valores > 0.99 , con excepción del Sm (0.960), Er (0.984), Yb (0.968) y Lu (0.951). Esta dispersión se debe a que los picos cromatográficos de los elementos mencionados (sobre todo en el caso de Lu) son muy pequeños, comparados al resto del grupo. Conviene mencionar en este punto que la asimetría que presenta el pico de Sm puede dar como resultado una evaluación equivocada del área. Una opción para resolver este problema es realizar la curva de calibración en base a alturas de pico cromatográfico.

Finalmente, en la Tabla 4.4 se presentan las ecuaciones de regresión para cada uno de las curvas de calibración para los lantánidos. Estas ecuaciones sirven para determinar las concentraciones de los lantánidos en muestras sintéticas. También pueden ser utilizadas para establecer la concentración de la fracción de lantánidos para una roca, la cual se puede obtener mediante un proceso de disolución y separación por intercambio iónico (p. ej., Verma, 1991a).

Utilizando las curvas de calibración, se establecieron las concentraciones consideradas como los límites de detección (LD) para los lantánidos. Esto se llevó a cabo considerando la intersección x de la concentración "cero" con la línea de probabilidad al 95% superior, tal como se muestra en la Figura 4.14. Con respecto a éste método de cálculo, es importante señalar que, Ferrús y Egea (1994) han utilizado las líneas de probabilidad al 98% como base para el cálculo de límites de detección. Los valores de LD para los lantánidos se reportan en la Tabla 4.5, en donde es obvio el comportamiento de alternancia Oddo-Harkins entre elementos pares y nones.

Tabla 4.4 : Coeficientes de correlación y ecuaciones de regresión para las curvas de calibración del método LC para lantánidos.

Lantánido	N	R	Ecuación de regresión ($y = b + mx$)
La	20	0.995	$ng = - 9.753 + 12.308 * (Area \times 10^6)$
Ce	24	0.994	$ng = - 72.130 + 11.814 * (Area \times 10^6)$
Pr	18	0.994	$ng = 1.717 + 13.373 * (Area \times 10^6)$
Nd	24	0.995	$ng = - 11.830 + 13.651 * (Area \times 10^6)$
Sm	18	0.988	$ng = 0.213 + 9.824 * (Area \times 10^6)$
Eu	21	0.992	$ng = 1.771 + 13.975 * (Area \times 10^6)$
Gd	23	0.996	$ng = 3.102 + 13.513 * (Area \times 10^6)$
Tb	24	0.996	$ng = 1.327 + 12.003 * (Area \times 10^6)$
Dy	21	0.996	$ng = 1.367 + 14.278 * (Area \times 10^6)$
Ho	20	0.995	$ng = 1.786 + 16.445 * (Area \times 10^6)$
Er	15	0.984	$ng = -3.409 + 19.423 * (Area \times 10^6)$
Tm	15	0.993	$ng = 0.079 + 26.127 * (Area \times 10^6)$
Yb	14	0.968	$ng = - 2.449 + 25.530 * (Area \times 10^6)$
Lu	13	0.950	$ng = 0.049 + 37.002 * (Area \times 10^6)$

Claves: N = Datos utilizados en la regresión, R = coeficiente de regresión.

Por otro lado, el presente método de LC puede ser aplicado al análisis de lantánidos en materiales geológicos, como lo han demostrado Cassidy (1988) y Verma (1991a; 1991b) al analizar con éxito un grupo muy variado de MIRG con una precisión y exactitud comparable a MS y NM. En primera instancia, 40-60 mg de muestra de roca en polvo (P_1 , el peso dependiendo del tipo de roca) se digieren en contenedores de teflón, utilizando una mezcla de 1.0 ml HF, 0.5 ml HNO₃ y 0.1 ml HClO₄ concentrados. Posteriormente, el residuo de la digestión es evaporado y recuperado con ~1.0 ml HNO₃. Esta solución es llevada a una columna cromatográfica de intercambio-iónico (3 ml de resina Dowex AG50Wx12, malla 200-400), en donde la fracción de lantánidos es eluida utilizando HNO₃ 8M. La fracción es evaporada y los lantánidos recuperados con 0.5 ml (o 1 ml para muestras enriquecidas o 0.2 ml o menos para rocas ultramáficas) de HIBA 0.05 M (V_1). Alícuotas apropiadas de esta solución (V_2 , expresado en ml; 50, 100 o 250 μ l) son inyectadas en el sistema LC.

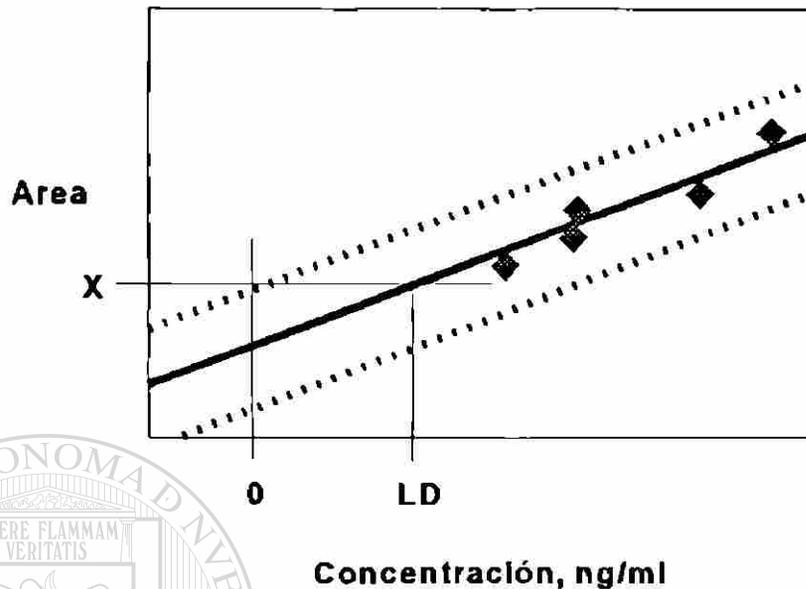


Figura 4.14 : Modelo de estimación para límites de detección (LD, ng). La línea continua gruesa representa la recta de regresión, líneas discontinuas gruesas representan las rectas de probabilidad al 95% y x es la intersección de la concentración "cero" con la línea de probabilidad al 95% superior.

Los nanogramos de lantánidos inyectados ($P_{2,i}$) pueden ser calculados a partir de las curvas de calibración. La concentración de lantánidos (en ppm) en la muestra original de roca (C_i) son calculados por medio de la relación:

$$C_i \text{ (ppm)} = (P_{2,i}) * (1 / P_1) * (V_1 / V_2)$$

De esta forma, el método se puede aplicar a rocas ígneas con concentraciones extremas de lantánidos utilizando una combinación adecuada de peso de muestra (P_1), volumen de recuperación (V_1) e inyección (V_2). En la Tabla 4.5 por ejemplo, se presenta información del análisis cromatográfico hipotético para el basalto BIR-1 y la granodiorita GSP-1. Es claro que todas las señales analíticas esperadas para $P_{2,i}$ serán superiores a los límites de detección.

Finalmente, la técnica de LC presenta como ventaja adicional el hecho de requerir una inversión económica para instalación y mantenimiento menor que la necesaria para desarrollar análisis por MS y NM.

Tabla 4.5 : Límites de detección (ng) para el método LC para lantánidos, concentración C_1 (ppm) propuesta y nanogramos inyectados ($P_{2,i}$) para dos MIRG (BIR-1 y GSP-1).

Lantánido	LD (ng)	Basalto BIR-1 ^{a,c}		Granodiorita GSP-1 ^{b,c}	
		$P_{2,i}$	C_1	$P_{2,i}$	C_1
La	25.0	108.0	0.72	1456	182
Ce	30.0	310.5	2.07	3280	410
Pr	8.5	56.9	0.379	411.2	51.4
Nd	12.5	363.0	2.42	1560	195
Sm	2.5	166.5	1.11	214.4	26.8
Eu	2.0	79.7	0.531	19.4	2.42
Gd	6.0	274.5	1.83	105.6	13.2
Tb	4.8	54.8	0.365	11.0	1.37
Dy	5.0	373.5	2.49	46.4	5.80
Ho	1.9	81.3	0.542	8.2	1.03
Er	5.0	259.5	1.73	19.4	2.43
Tm	1.2	36.6	0.244	2.2	0.272
Yb	8.5	252.0	1.68	13.5	1.69
Lu	1.2	37.5	0.25	1.7	0.211

^aCálculos efectuados suponiendo $P_1 = 60.0$ mg, $V_1 = 0.1$ ml y $V_2 = 250$ μ l.

^bCálculos efectuados suponiendo $P_1 = 40.0$ mg, $V_1 = 0.5$ ml y $V_2 = 100$ μ l.

^cLos valores C_1 son tomados de Velasco y Verma (1996b).

5. FLUORESCENCIA DE RAYOS-X

Como se ha mencionado, la Fluorescencia de Rayos-X (XF) es la técnica analítica de mayor aplicación para el análisis de elementos mayores y algunos elementos a nivel traza (p.ej., Rb, Sr, Ba, Y, Zr, Nb, V, Cr, Co, Ni, Cu y Zn) en materiales geológicos (Verma *et al.*, 1992). De hecho, los procedimientos experimentales se han desarrollado al punto de establecer, para muchos elementos, un análisis de rutina en relativamente corto tiempo (Rollinson, 1993; Govindaraju *et al.*, 1994).

Por otro lado, la XF fue introducida en México durante los años cincuenta y se ha desarrollado hasta la actualidad (Lozano Santa Cruz *et al.*, 1995). Recientemente, el Instituto de Geología, UNAM (IG-UNAM) ha adquirido un sistema secuencial de XF SIEMENS SRS 3000, siendo uno de los más modernos en México. En este contexto, en este capítulo se presentan:

- 5.1 Los principios básicos que gobiernan la técnica de XF.
- 5.2 La descripción de un método de XF para el análisis de elementos mayores, desarrollado con el equipo del IG-UNAM y utilizando un grupo de MIRG.
- 5.3 Un resumen de los resultados obtenidos durante la calibración del sistema XF.

5.1 Principios básicos de la XF

Los electrones K, L, etc. en los átomos de un elemento i , al ser excitados por un haz de rayos-X primario de energía $h\theta_0$, por cuanto, son expulsados cuando $h\theta_0 > E_K, E_L, \text{etc.}$, y donde E representa la energía de unión del electrón K, L, etc. Los fotones incidentes son absorbidos durante el proceso, mientras que los electrones eliminados producen un espectro de rayos-X secundario, el cual está formado por líneas de longitud de onda fija y característica, conocidas como radiación fluorescente (Cullity, 1978; Agarwal, 1979).

La intensidad de las líneas fluorescentes más importantes ($K\alpha$, $K\beta$ y $L\alpha$) puede ser analizada cuantitativamente y relacionada a la concentración del elemento emisor. El análisis de intensidad para las líneas puede ser realizado en dos formas:

1. *Tipo dispersivo de longitud de onda*: la radiación policromática emitida por la muestra ($\Sigma\lambda_i = \lambda_1 + \lambda_2 + \dots + \lambda_n$) es difractada por planos de red de una distancia interplanar "d" en un cristal único. De acuerdo a la ley de Bragg, una radiación individual λ_i será difractada únicamente en una posición angular $2\theta_i$ del cristal analizador, hacia el sistema de detección. La Figura 5.1 presenta un esquema simplificada de un espectrómetro de tipo dispersivo de longitud de onda.
2. *Tipo dispersivo de energía*: a diferencia del sistema dispersivo de longitud de onda, el proceso de análisis en este tipo de espectrómetro no involucra un fenómeno de difracción. Por el contrario, la resolución del haz policromático ($\Sigma\lambda_i = \lambda_1 + \lambda_2 + \dots + \lambda_n$) se realiza en base a sus energías por medio de un detector tipo Si(Li) y un analizador de multicanal (Figura 5.2). El detector produce pulsos que son proporcionales en intensidad a las energías en el haz incidente, mientras que el analizador ordena los pulsos energéticos.

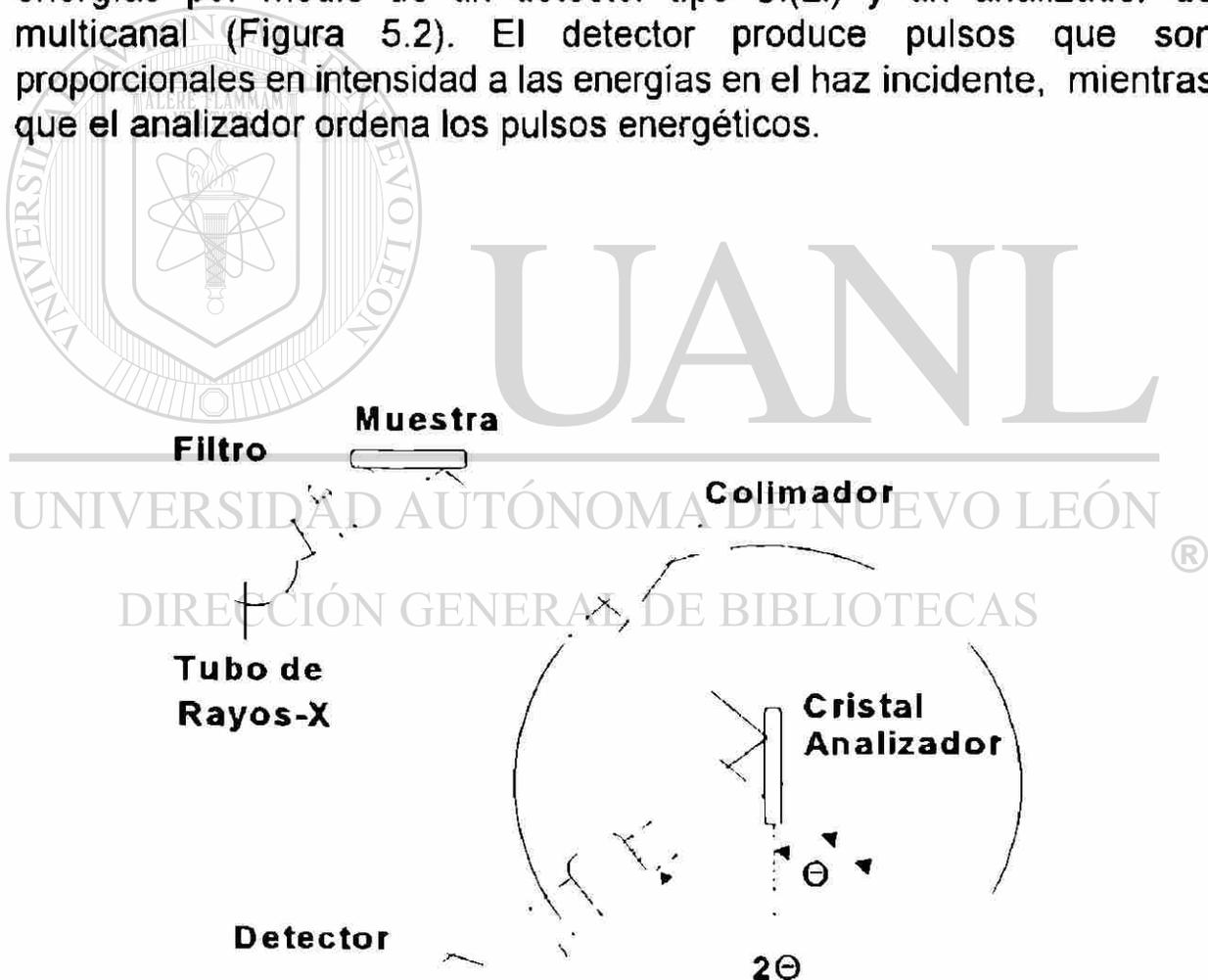


Figura 5.1 : Espectrómetro de XF, tipo dispersivo de longitud de onda (Cullity, 1978).

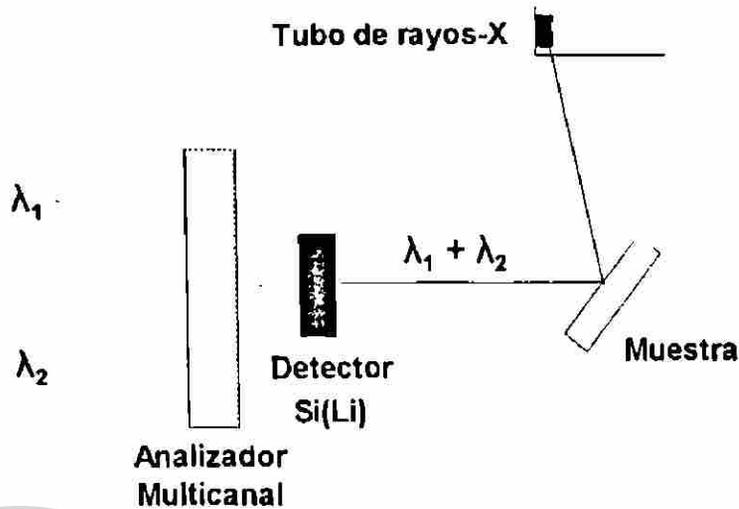


Figura 5.2 : Espectrómetro de XF, tipo dispersivo de energía (Cullity, 1978).

El análisis químico (no-destruccion) por XF puede realizarse de manera cualitativa, si varias líneas características son simplemente identificadas, o de tipo cuantitativo, si las intensidades de esas líneas son comparadas con las intensidades de líneas a partir de estándares adecuados, por medio de curvas de calibración intensidad vs. concentración.

En ausencia de efectos interferentes, se esperaría que la intensidad I_A de una línea fluorescente de un elemento A debería ser directamente proporcional a su fracción atómica. Sin embargo, dos procesos afectan esta relación: la absorción de matriz y los procesos de excitación múltiple (Anzelmo y Lindsay, 1987). El primero está relacionado a que la composición de la muestra y obviamente su coeficiente de absorción es variable de un punto a otro en la superficie expuesta al haz primario de rayos-X.

Por otro lado, la excitación múltiple se define como la excitación de los átomos B en la muestra, por parte del haz primario de rayos-X y de la radiación característica λ_A , proveniente de los átomos A de la muestra, tal que $\lambda_B < \lambda_A$. Obviamente, la intensidad de la línea característica λ_A se verá afectada por este fenómeno. Es importante señalar que los sistemas XF actuales incluyen, en sus "software" de manejo, métodos para corregir los efectos de matriz y de absorción múltiple.

5.2 Método de XF para el análisis de elementos mayores

5.2.1 Descripción del sistema XF y condiciones de medición

El espectrómetro de XF, empleado en este estudio, ha sido uno de tipo secuencial dispersivo de longitud de onda SIEMENS SRS 3000. El haz primario de rayos-X fue producido en un tubo de Rh con una operación variable de voltaje y de corriente, incluyendo además un filtro de Be de 125 μm de espesor.

En la Tabla 5.1 (modificada de Verma *et al.*, 1996) se reportan las condiciones de medición del equipo para elementos mayores. Estas condiciones se seleccionaron en base al estudio de cada una de las líneas $K\alpha$ (señal más intensa en el espectro I vs. E) y utilizando el cristal analizador que proporcionó la mayor intensidad de cada una de las señales. Para cada una de ellas, se midieron dos señales de fondo, fijandolas aproximadamente entre -1° y $+1^\circ$ del ángulo 2θ correspondiente. En la Tabla 5.1 se incluye, además, el sistema de detección utilizado y los elementos cuyas señales se han tomado en cuenta para realizar las correcciones de absorción y reforzamiento en cada señal analítica.

Tabla 5.1 : Condiciones de medición para elementos mayores del sistema XF.

Elemento	Tiempo de Conteo (s)	Cristal Analizador	Angulo de Pico (2θ)	Angulo de Fondo (2θ)	kV / mA	Detector	Corrección
Si	20	PET002	109.09	108.3 / 110.9	30 / 70	FC	Mg, Al
Ti	30	LiF200	86.15	85.3 / 86.9	40 / 50	FC	Ca
Al	20	PET002	145.06	144.2 / 146.2	30 / 70	FC	Mg
Fe	20	LiF200	85.73	85.1 / 86.6	50 / 40	FC + SC	Ca, K
Mn	30	LiF200	95.21	94.6 / 96.0	50 / 40	FC + SC	Ca, K
Mg	40	OV055	21.49	20.3 / 22.2	30 / 70	FC	Na
Ca	30	LiF200	113.13	112.2 / 114.1	40 / 50	FC	K, Si
Na	40	OV055	25.96	24.4 / 27.0	30 / 70	FC	Fe, Al
K	40	LiF200	136.72	135.8 / 137.7	30 / 60	FC	K, Mg
P	40	Ge111	141.03	140.2 / 142.0	30 / 70	FC	Si, Mg

Claves : PET = Pentaeritrol, LiF = Fluoruro de litio, OV = Aleación W-Si en multicapas, Ge = Germanio, FC = Contador de flujo, SC = Contador de centelleo.

5.2.2 Preparación de muestras

La preparación consistió en la fusión de 0.8 g de muestra y 7.2 g de una mezcla fundente, constituida por $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ y LiBO_2 , 1:1. Ambos materiales se utilizaron en forma granular y con un grado ultra puro (Aldrich). La fusión se realizó en crisoles de una aleación Pt/Au, 95:5, en un horno de procedimiento programado (Corporation Scientifique Claisse). En este equipo la velocidad de calentamiento y enfriamiento es controlada automáticamente. De esta manera, la fusión se programó en un periodo de ~10 min, obteniendo finalmente perlas de vidrio.

Es importante señalar que, antes de iniciar la fusión, a la mezcla de reacción se le añadieron 2 gotas de una solución acuosa de LiBr de concentración 250 g/l, que actúa como un agente anti-adherente (Jenkins *et al.*, 1982). El uso de esta solución evita que queden residuos de la fusión en los crisoles.

5.2.3 Curvas de calibración

En la elaboración de las curvas de calibración se emplearon treinta y dos MIRG (Tabla 5.2). Los valores de concentración de elementos mayores para estas muestras pueden ser consultados en Potts *et al.* (1992).

Adicionalmente a las MIRG, se emplearon nueve muestras de referencia interna (MRI): CAM02, CAM03, CAM05, CAM14 y CAM21, provenientes de la caldera de Amealco (Verma *et al.*, 1991); HP14, HP16 y HP23, de la caldera de Huichapan (Milán *et al.*, 1993; S.P. Verma, datos no-publicados); CEB1a, colectada en el volcán de Ceboruco (S.P. Verma, datos no-publicados). Las MRI fueron incluidas con la finalidad de contar con un mayor número de datos en las curvas de calibración. Los intervalos de concentración, cubiertos por las MIRG y MRI, se presentan en la Tabla 5.3.

De esta forma, dos perlas de vidrio se prepararon por cada una de las MIRG y MRI. A continuación, las perlas fueron medidas por duplicado. El promedio de las cuatro mediciones para cada muestra fue entonces utilizado en la construcción de las curvas de calibración. Estas curvas fueron modificadas aplicando el método Lachance-Traill, que está incluido en el *software* de manejo del sistema SRS 3000. El método corrige los posibles errores en las curvas, debido a los procesos de absorción y de excitación múltiple.

Tabla 5.2 : MIRG utilizadas en la calibración del equipo de XF.

Fuente	Tipo de Roca	MIRG	Nombre de la Roca
CCRMP	■	SY-2	sienita
CRPG	■	GA	granito
	■	GH	granito
	□	BR	basalto
GIT-IWG	■	AN-G	anortosita
	■	WS-E	dolerita
	■	PM-S	microgabro
	■	MA-N	granito
ANRT	□	BE-N	basalto
	■	GS-N	granito
	■	DR-N	diorita
GSJ	■	JGb-1	gabro
	■	JG-1	granodiorita
	■	JG-1a	granodiorita
	■	JG-3	granodiorita
	□	JB-2	basalto
	□	JB-3	basalto
	□	JB-1a	basalto
	□	JA-2	andesita
	□	JA-3	andesita
NIMTEK	■	NIM-N	norita
	■	NIM-S	sienita
	■	NIM-G	granito
NIST	□	SRM688	basalto
USGS	■	STM-1	sienita
	■	DNC-1	dunita
	■	W-2	diabasa
	■	G-2	granito
	□	BCR-1	basalto
	□	BHVO-1	basalto
	□	AGV-1	andesita
	□	RGM-1	riolita

Claves: CCRMP = Canadian Certified Reference Material Project, CRPG = Centre de Recherches Petrographique et Geochemiques, GIT-IWG = Groupe Internationale de Travail - International Working Group, ANRT = Association National de la Recherche Technique, GSJ = Geological Survey of Japan, MINTEK = Council for Mineral Technology of South-Africa, NIST = National Institute of Standards and Technology, USGS = United States Geological Survey. Tipo de roca: ■ = roca intrusiva, □ = roca extrusiva.

Tabla 5.3 : Intervalos de concentración (% peso) de las MIRG y MRI.

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ ¹	MnO	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅
75.8	2.61	29.80	15.16	0.32	13.26	15.90	15.35	8.94	1.05
38.2	0.05	10.07	1.34	0.01	0.03	0.68	0.13	0.43	0.01

5.2.4 Nuevos valores para MIRG

Con el objeto de establecer la composición de cada MIRG, cada una de las muestras fue tratada como un material desconocido y eliminada temporalmente de las curvas de calibración. De esta manera, los resultados se basaron en un máximo de 40 muestras de referencia. En algunas ocasiones fue necesario eliminar algunas MIRG de las curvas de calibración, con el objeto de reducir la dispersión. Las intensidades medidas del desconocido fueron entonces evaluadas en las curvas de calibración, estableciéndose la concentración y desviación estándar a partir de seis mediciones.

5.3 Resultados y discusión.

Los límites de detección (LD) del método XF se estimaron en base a un procedimiento sugerido por SIEMENS (Manual de operación del Sistema SRS 3000). Este procedimiento se basa en las cuentas relativas de los picos analíticos y del fondo espectral para cada uno de los elementos, por medio de la ecuación:

$$LD = \frac{(3 * \sqrt{N_o})}{(N_o - N_x)} * C_x$$

en donde N_o y N_x representan el número de cuentas para el pico y el fondo espectral, respectivamente, para un elemento en la muestra y a una concentración C_x . Esta ecuación fue aplicada a los resultados obtenidos en los basaltos BCR-1 y JB-2, así como el granito GS-N. En la Tabla 5.4 se incluyen valores representativos para cada uno de los elementos mayores. Al comparar las Tablas 5.3 y 5.4, en general, no existe dificultad analítica en la determinación de los elementos mayores. Sin embargo, es importante señalar que las

concentraciones en algunas MIRG se encuentran muy cercanas al LD en cuatro elementos (MnO, MgO, K₂O y P₂O₅). Sería interesante probar posteriormente si el análisis sobre muestras preparadas como pastilla prensada (empleadas normalmente sólo para elementos traza) pueda proporcionar valores más precisos en estos casos.

Tabla 5.4 : Límites de detección (% peso) para el método de XF.

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ ^t	MnO	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅
0.050	0.004	0.018	0.006	0.004	0.015	0.040	0.050	0.030	0.004

Por otro lado, la precisión de la determinación (N=6) fue excelente, en términos generales, y con valores de %Rsd < 3%, para la mayoría de los elementos. En este sentido, únicamente las determinaciones de MnO, P₂O₅ y, algunas veces, MgO mostraron mayor dispersión.

Para SiO₂, la precisión es < 1% para 33 de 39 muestras, el resto presentó valores entre 1-2% y sólo JG-1a mostró un valor de mayor desviación (%Rsd ~2.6). Para el caso de TiO₂, los errores fueron < 2%. La precisión para Al₂O₃ fue mejor al 3%, excepto para una muestra (granito GH ~ 3.1%). El hierro total (Fe₂O₃^t) mostró errores < 1%. Únicamente, la granodiorita JG-1 exhibió un valor superior (%Rsd ~2.9).

El MnO presentó una buena precisión (%Rsd < 6) en 36 muestras. El resto (granitos MA-N y JG-2; y sienita NIM-S) fue medido con un error mayor (%Rsd = 7-8). La mayor parte de las MIRG (32) presentaron errores < 4% en la determinación de MgO. Cuatro MIRG intrusivas (GH, NIM-G, STM-1 y JG-1a) mostraron errores entre 7-10%. Sin embargo, tres muestras intrusivas (AC-E, JG-2 y MA-N) y con contenidos de MgO entre dos y tres veces el LD, exhibieron errores muy altos de ~60%.

Las mediciones de CaO mostraron una alta precisión (%Rsd < 2). Para Na₂O, un total de 38 muestras presentaron %Rsd < 5, mientras que el resto mostró valores de %Rsd entre 5-10. Sólo tres muestras (DNC-1, JGb-1 y NIM-P) mostraron una baja precisión analítica (%Rsd > 10). En el caso del K₂O, la mayoría de las muestras mostraron una alta precisión (%Rsd < 3). Sólo PM-S y BIR-1 tuvieron valores %Rsd > 20, debido a la baja concentración. La

precisión en la determinación de P_2O_5 fue en general $< 5\%$. Sin embargo, 4 muestras presentaron valores de %Rsd entre 10-20 y una riolita (JR-1) mostró un error muy alto (%Rsd ~ 50).

Finalmente, este trabajo dio como resultado nueva información sobre elementos mayores para las 32 MIRG empleadas en el estudio, la cual fue documentada en un artículo sometido a la revista *Geostandards Newsletter* (Verma *et al.*, 1996).

Como un ejemplo, la Tablas 5.5 y 5.6 presentan, respectivamente, los valores de concentración para elementos mayores obtenidos por XF, para dos MIRG de reciente circulación (Govindaraju *et al.*, 1994): la dolerita WS-E (Whin Sill, Inglaterra) y el microgabro PM-S (Pistcurrie, Escocia).

En las Tablas 5.5 y 5.6, también se incluye una evaluación de la exactitud de estos resultados. Este proceso consistió en comparar la información de XF con la concentración y la desviación estándar propuestas por la literatura (Govindaraju, 1995), por medio de la prueba de Sutarno y Steger (1985a):

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

$$SST = \frac{(\bar{x} - \bar{x}_{lit})}{2s_{lit}}$$

en donde \bar{x} corresponde al valor de concentración promedio experimental, \bar{x}_{lit} al valor de concentración promedio propuesto por la literatura y s_{lit} es la desviación estándar para el valor de la literatura. La prueba sólo es aplicable cuando el valor \bar{x}_{lit} es certificado (cve) o recomendado (rv), bajo los criterios expuestos por Potts y Kane (1992) y mostrados en la Tabla 2.3. La prueba se considera exitosa, para el nuevo dato experimental, cuando el parámetro SST ≤ 1 , es decir, no existe una diferencia significativa entre los datos de concentración experimental y de la literatura.

Tabla 5.5 : Concentraciones promedio para elementos mayores en la dolerita WS-E.

Elemento (%)	Experimental XF				Literatura (Govindaraju, 1995)			
	\bar{x}	s	%Rsd	SST	\bar{x}	s	%Rsd	Qv
SiO ₂	49.3	0.4	0.75	1.22	50.7	0.58	1.14	rv
TiO ₂	2.39	0.01	0.59	0.06	2.40	0.08	3.30	rv
Al ₂ O ₃	13.28	0.13	0.99	0.89	13.78	0.28	2.03	rv
Fe ₂ O ₃ ^t	13.03	0.06	0.45	0.16	13.15	0.37	2.81	rv
MnO	0.165	0.005	3.03	0.25	0.17	0.01	5.88	rv
MgO	5.27	0.01	0.19	0.67	5.55	0.21	3.78	rv
CaO	8.96	0.03	0.37	0.02	8.95	0.25	2.79	rv
Na ₂ O	2.58	0.08	2.95	0.39	2.47	0.14	5.67	rv
K ₂ O	1.02	0.01	1.37	0.17	1.00	0.06	6.00	rv
P ₂ O ₅	0.32	0.04	11.2	0.25	0.30	0.04	13.3	cve

Claves : \bar{x} = valor promedio, s = desviación estándar, %Rsd = porcentaje de desviación estándar relativa, SST = factor de la prueba Sutarno-Steger (1985a) para \bar{x} experimental y Qv = calidad analítica de \bar{x} literatura.

Tabla 5.6 : Concentraciones promedio para elementos mayores en el microgabro PM-S.

Elemento (%)	Experimental XF				Literatura (Govindaraju, 1995) ®			
	\bar{x}	s	%Rsd	SST	\bar{x}	s	%Rsd	Qv
SiO ₂	46.5	0.3	0.71	0.39	47.0	0.65	1.38	rv
TiO ₂	1.11	0.003	0.27	0.10	1.10	0.05	4.54	rv
Al ₂ O ₃	16.87	0.13	0.77	0.29	17.15	0.48	2.80	rv
Fe ₂ O ₃ ^t	10.08	0.04	0.36	0.04	10.10	0.28	2.77	rv
MnO	0.155	0.002	1.29	0.25	0.16	0.01	6.25	rv
MgO	9.17	0.14	1.53	0.22	9.34	0.39	4.18	rv
CaO	12.38	0.05	0.40	0.19	12.48	0.26	2.08	rv
Na ₂ O	2.34	0.03	1.41	1.18	2.08	0.11	5.29	rv
K ₂ O	0.14	0.06	41.38	0.12	0.14	0.02	14.3	rv
P ₂ O ₅	0.047	0.003	6.38		0.03	0.05	167	pv

Claves : Consultar en la Tabla 5.5.

Como se aprecia en las Tablas 5.5 y 5.6, los valores de elementos mayores determinados experimentalmente por XF en WS-E y PM-S no muestran diferencias significativas con los reportados por Govindaraju (1995), excepto el %SiO₂ en el WS-E. De hecho, bajo el criterio de la prueba SST, la determinación de elementos mayores en las restantes MIRG presentaron valores de concentración aceptables, con algunas excepciones (p.ej. SiO₂ en DTS-1, SST = 2.2; K₂O en NIM-S, SST = 1.87).

Se puede concluir que no existe un error sistemático en el procedimiento de determinación de elementos mayores por XF presentado en este capítulo. Por esta razón, el método puede ser aplicado a estudios geoquímicos sobre rocas ígneas (p.ej., el vulcanismo del centro de México).



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

6. ESTUDIO GEOQUIMICO DE ELEMENTOS MAYORES EN LA SIERRA DE CHICHINAUTZIN

El objetivo principal de la Geoquímica Analítica es el establecer métodos de análisis químico, de una precisión y exactitud tan altas como sea posible, que puedan ser aplicados en materiales geológicos y, de esta manera, generar información geoquímica útil en la interpretación de procesos geológicos.

El presente capítulo describe la aplicación de la técnica XF en el estudio geoquímico de elementos mayores para muestras provenientes de la Sierra de Chichinautzin (SCN), localizada en el Distrito Federal (D.F.), Morelos y el Estado de México. Esta sierra volcánica se encuentra ubicada en el Cinturón Volcánico Mexicano (CVM), la provincia volcánica de mayor importancia actualmente en México. En este contexto, se presentan:

- 6.1 Las principales características de la provincia del CVM.
- 6.2 Una descripción general de la SCN.
- 6.3 El estudio petrográfico realizado en las muestras colectadas.
- 6.4 Los resultados del análisis de XF, para elementos mayores, en las muestras colectadas.
- 6.5 La interpretación geoquímica de los resultados para la SCN.

Es importante señalar que el presente estudio ha servido como una práctica inicial para desarrollar, en el futuro, estudios de interpretación geoquímica en complejos volcánicos.

6.1 La provincia del Cinturón Volcánico Mexicano

El CVM es una estructura volcánica de edad Mioceno al Reciente con 20 a 150 km de ancho y ~1000 km de largo, con una orientación aproximada de Este-Oeste desde Puerto Vallarta hasta Veracruz (Verma, 1985, 1987, 1990), tal como se muestra en la Figura 6.1.

Esta formado por ~7000 aparatos o centros volcánicos que incluyen, entre otros, grandes estratovolcanes (p.ej., Popocatepetl, Volcán de Colima), calderas (p.ej., La Primavera, Jal.; Los Humeros, Pue.), domos (p.ej., Las Derrumbadas, Ver.) y extensos campos monogenéticos (p.ej., Sierra de Chichinautzin). Estudios sobre la localización y tipo de estructuras volcánicas en el CVM pueden ser consultados en De la Fuente-G. y Verma (1993) y Samaniego-M. (1991).

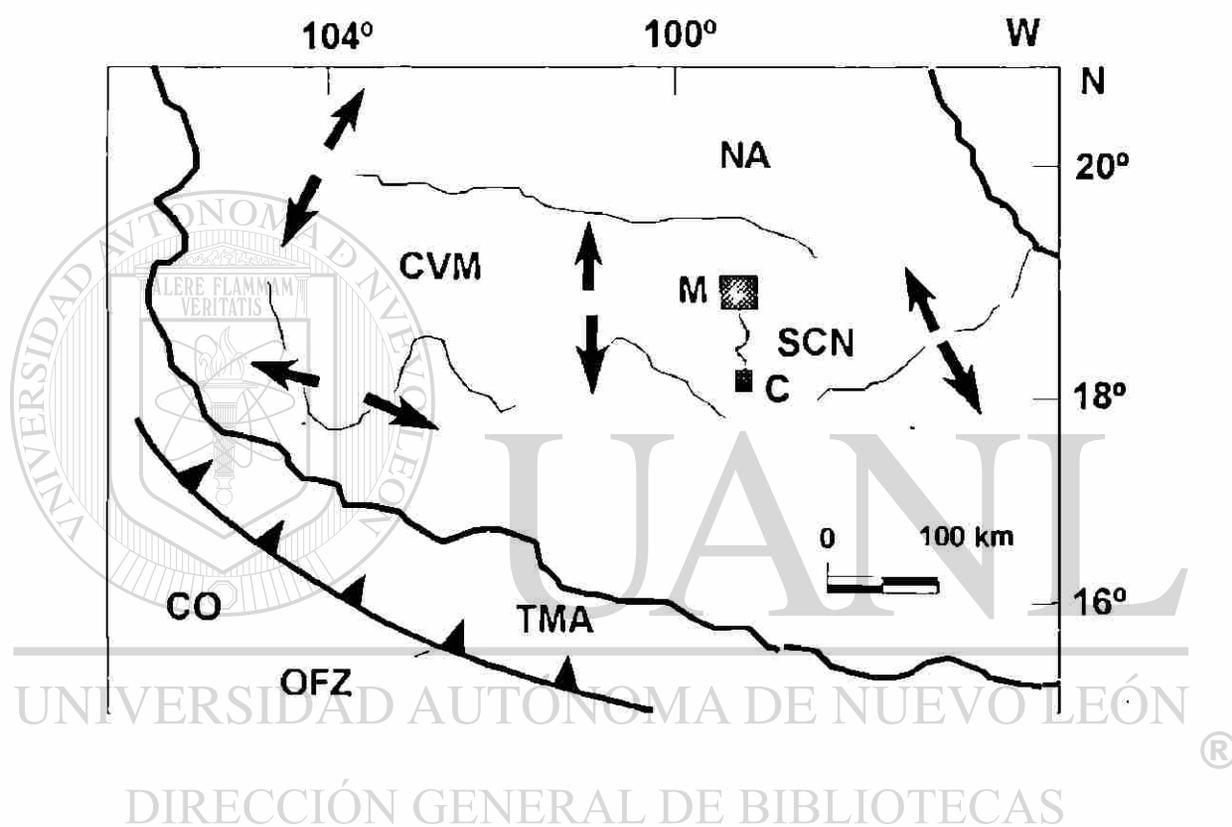


Figura 6.1 : Localización y actual ambiente tectónico del Cinturón Volcánico Mexicano (CVM; modificado de Verma, 1996). Claves: TMA = Trinchera mesoamericana; OFZ = Zona de fractura Orozco; CO = Placa de Cocos; NA = Placa norteamericana; M = Ciudad de México, C = Cuernavaca, Mor., SCN = Sierra de Chichinautzin. Las flechas representan esfuerzos tensionales. La posición de los sitios de muestreo en la SCN se indicará en la Tabla 6.1.

El CVM forma parte del llamado "anillo de fuego", que se extiende a todo lo largo de la región circumpacífica, denominada así por la alta densidad de aparatos volcánicos (muchos de ellos activos) existentes en esta zona y por una frecuente actividad sísmica. El estudio del CVM es de gran importancia debido a que en esta zona se localizan las principales fuentes de energía geotérmica en México, vive la mayoría de la población del país y se considera una de las zonas de mayor riesgo natural (volcánico, sísmico, etc.).

Es importante señalar que el CVM presenta características únicas en el mundo y que desafían los modelos clásicos de tectónica de placas (Verma, 1987). Entre ellas destaca una orientación no-paralela con respecto a la zona de subducción o zona de Trinchera Meso-Americana (TMA), con una desviación angular de $\sim 20^\circ$ (Molnar y Sykes, 1969). Por otro lado, la presencia casi contemporánea de magmas de tipo calcoalcalino, típico en ambientes de subducción (modelo tradicionalmente aceptado para el CVM), y alcalino en un mismo lugar constituye un problema central en la comprensión del origen y la evolución del CVM (Verma, 1996a). Verma (1990) ha propuesto la aplicación de una metodología de trabajo con el objeto de ampliar el conocimiento sobre el CVM. Dentro de este esquema, la Geoquímica juega un papel importante.

6.2 La Sierra de Chichinautzin (D.F.-Morelos-Edo. de México)

Muchos estudios del CVM han estado orientados hacia los grandes edificios volcánicos (p.ej., Popocatepetl, Volcán de Colima, etc.). Por otro lado, el vulcanismo de tipo monogenético ha sido relativamente poco estudiado y se desconocen muchos de los aspectos de su generación. Este tipo de vulcanismo se caracteriza porque la erupción se desarrolla en una etapa, a través de una fisura o boca. El vulcanismo monogenético tiene una duración de meses a ~ 10 años (Martín del Pozzo, 1989).

Un ejemplo de este tipo de vulcanismo lo conforman una serie de volcanes localizados desde el sur de la Ciudad de México hasta Cuernavaca, Mor., denominados Sierra de Chichinautzin (Náhuatl: "Señor que quema"), la cual ocupa un área de $\sim 2,000 \text{ km}^2$. La geología de la SCN ha sido descrita en detalle por varios autores (Negendank, 1972; Bloomfield, 1975; Martín del Pozzo, 1989; Delgado Granados y Martín del Pozzo, 1993).

En la SCN se han identificado más de 200 volcanes monogenéticos, con una densidad de ~ 0.15 conos/ km^2 . Los volcanes presentan alturas entre los 5 a los 300 m, mientras que sus diámetros, a la base, se encuentran entre los 50 y los 750 m (Martín del Pozzo, 1989).

Estudios geoquímicos recientes (Verma, 1996a) han demostrado que el vulcanismo de esta región tiene un origen muy complejo, en el que están involucrados varios procesos geológicos, incluyendo posiblemente rompimiento cortical o rift. Sin embargo, mayor información geoquímica es necesaria para desarrollar un modelo de origen y evolución. En este sentido, y en el marco de un proyecto de cooperación entre el Instituto de Investigaciones Eléctricas (IIE;

Cuernavaca, México) y del Museo Nacional de Ciencias Naturales (MNCN; Madrid, España), fue realizado una recolección de muestras (~5 kg/sitio) en la SCN, en el que participaron S.P. Verma (IIE), M. Guevara (IIE) y L. García-Cacho (MNCN). La ubicación de los sitios de muestreo se presenta en la Tabla 6.1 y en la Figura 6.2.

Tabla 6.1 : Localización de los sitios de muestreo en la SCN.

Muestra SCN	Localización		Localidad
	Latitud (°N)	Longitud (°W)	
14	19°09'02"	99°24'56"	Coatepec
15	19°10'08"	99°22'48"	Volcán Negro
16	19°10'13"	99°27'12"	Volcán Santa Fe
17	19°11'22"	99°26'05"	Volcán Los Cuates
18	19°14'59"	99°23'45"	Atlapulco
19	19°13'04"	99°24'10"	Volcán Pehualtepec
20	18°58'53"	98°55'25"	Santa Bárbara
21	19°04'50"	98°50'51"	San Matías Cuijingo
22	19°05'09"	98°51'37"	Volcán Cuatempel
23	19°11'20"	98°47'54"	Cuatenampana
24	19°14'11"	98°52'33"	Cocotitlán
25	18°58'22"	98°59'49"	Tezontitlán
26	19°02'39"	98°55'33"	El Tezilo
27	19°09'03"	98°56'02"	Texcalcoyotqui
28	19°09'15"	98°58'40"	Santa Ana Tlacotenco
29	19°12'13"	99°02'13"	San Pedro Atocpan
30	19°12'01"	99°05'53"	Salvador Cuahutenco
31	19°12'31"	99°05'40"	Volcán Tioca
32	19°12'58"	99°06'49"	San Andrés Ahuayucan
33	18°51'02"	99°12'25"	Temixco

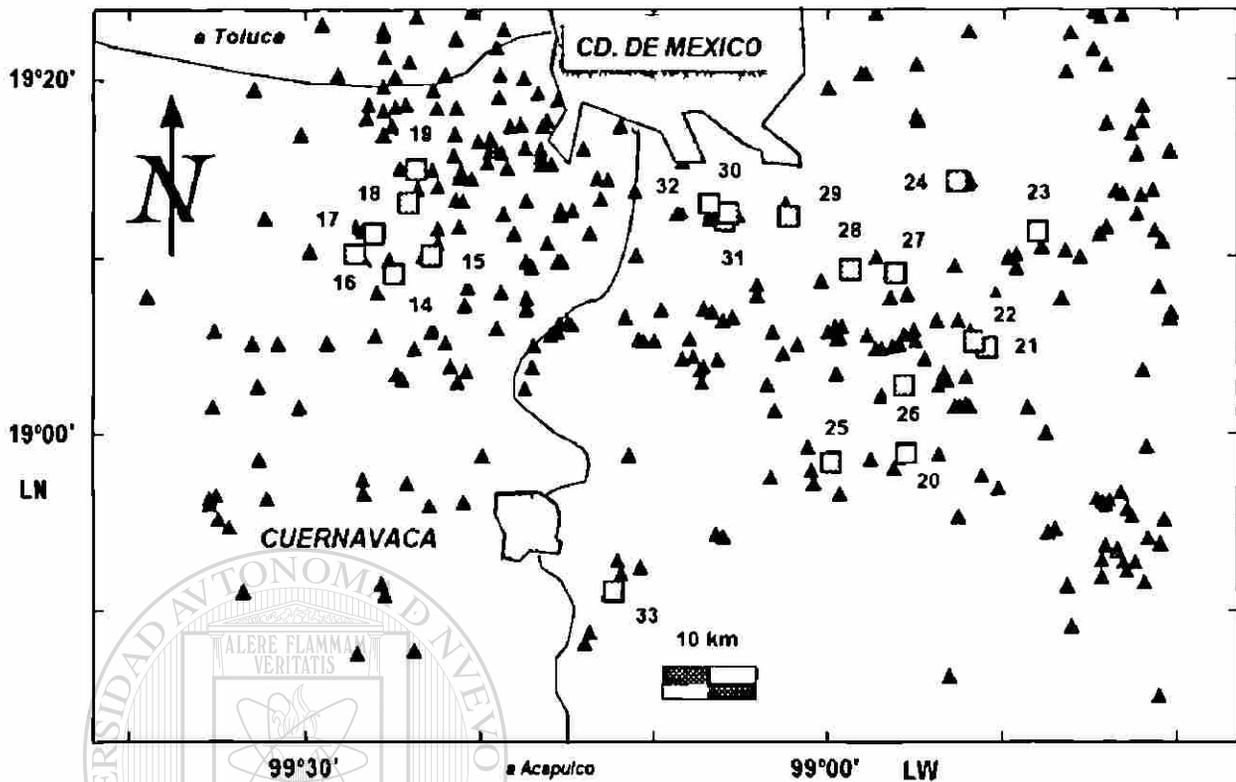


Figura 6.2: Mapa esquemático que presenta los sitios de muestreo y las estructuras volcánicas de tipo monogenético en la Sierra de Chichinautzin. Claves: □ = sitio de muestreo, ▲ = estructura volcánica de tipo monogenético.

6.3 Estudio petrográfico

A partir de las muestras de roca, recolectadas en la SCN, fueron preparadas secciones delgadas, las cuales se utilizaron para reconocer el tipo de minerales presentes. Con este fin, una porción de la muestra fue cortada en forma de cubos, tal que las caras sean ~2 X 4 cm. Una cara de los cubos fue pulida en un disco giratorio con polvos abrasivos (SiC, N° 80, 220 y 400) hasta lograr una superficie libre de marcas producidas en el corte.

Las caras se pulieron sobre una superficie de vidrio con polvos abrasivos más finos (SiC, N° 600, 800 y 1000), hasta obtener una superficie brillante. Se preparó una mezcla de pegamento, a base de resinas tipo Körapox. Esta mezcla sirve para adherir la cara pulida del cubo a un porta-objetos.

En este punto, se cortó el cubo hasta obtener el espesor de muestra más pequeño posible. La sección delgada fue llevada, entonces, al disco giratorio para ser pulida con polvos abrasivos (SiC, N° 80, 220 y 400), teniendo cuidado de que la muestra no fuera desgastada en su totalidad.

El pulido final de la sección delgada se logró mediante la aplicación de polvos abrasivos más finos (SiC, N° 600, 800 y 1000) sobre una placa de vidrio, hasta obtener un espesor de ~30 μm y fue cubierta con un cubre-objetos, utilizando la resina Körapox.

Las secciones delgadas se utilizaron para estimar aproximadamente, por medio de un microscopio, los porcentajes de los grupos minerales en la matriz y en los fenocristales. Una síntesis de los datos petrográficos se presenta en la Tabla 6.2. Entre la información petrográfica más revelante, se puede mencionar:

1. El estudio petrográfico ha mostrado la existencia de rocas que incluyen basalto (25), traqui-basalto (17 y 20), andesita traqui-basáltica (15, 16, 18, 19, 24 y 32), andesita basáltica (33), andesita (22, 23, 27, 30 y 31) y dacita (21, 26, 28 y 29).
2. En la matriz de todas estas rocas es notoria la abundancia de plagioclasas y de vidrio. Generalmente, la matriz ocupa un volumen $\geq 80\%$.
3. Olivino (Ol), plagioclasa (Pl), clinopiroxeno (Cpx) y, en menor medida, ortopiroxenos (Opx) se presentan como los fenocristales más comunes en las muestras colectadas.
4. La mayoría de las rocas (~ 75%) presentan una textura porfírica, el resto es de tipo glomeroporfídica. En algunas muestras, es evidente la presencia de vesículas.
5. En base a los fenocristales presentes, las rocas pueden clasificarse en los grupos petrográficos A = Cpx + Ol y B = Opx + Cpx (Tabla 6.2). Sin embargo, la presencia de una matriz fina abundante hace difícil una clasificación petrográfica más específica. Por esta razón, es necesario utilizar un esquema en base a análisis químicos, tal como el diagrama TAS (Cox *et al.*, 1979; Le Bas *et al.*, 1986).

6.4 Análisis químico de elementos mayores por XF

Una porción de 0.5 kg, de las muestras colectadas en campo, fue pulverizada en molino hasta un tamaño de partícula similar a malla 400. A continuación, los polvos se analizaron, por duplicado, para sus contenidos de elementos mayores por XF. Los resultados experimentales se presentan en la

Tabla 6.3. Se reportan, adicionalmente, el porcentaje de H₂O (pérdida en peso a 105°C), y el porcentaje de pérdida por ignición (LOI, loss on ignition; pérdida en peso a ~1000°C). Detalles experimentales sobre estas técnicas pueden ser consultados en Ingamells y Pitard (1986).

Tabla 6.2 : Resultados del análisis petrográfico de las rocas de la SCN.

SCN #	Roca TAS	Fenocristales					Minerales en la matriz				Matriz	Textura	
		Pl	Opx	Cpx	Ol	Op	Pl	Cpx	Ol	Vd			
15	BTA	*		**	***	*	***				***	Hi	Po
16	BTA	*		**	***	*	***	*	*	*		In	Po
17	TB	*		***	***		***				***	Hi	Po
18	BTA	*		***	**	*	***	*				Tr	Po
19	BTA	*		***	**		***	**				Pi	Po
20	TB	*		**	***		***					In	Po
21	D	***	*	**	**	*	***				***	Hi	Gl
22	A	**	*	**	***		***				*	Pi	Po
23	A	**		**	***		***	**				Pi	Po
24	BTA	**		***	**	*	***				***	Hi	Po
25	B			***	***		***	*	*	*	***	Hi	Po
26	D	**	**	***	**		***					Pi	Po
27	A	**	**	***			***				***	Hi	Gl
28	D	***	**	**		*	***	*			**	Hi	Gl
29	D	***	**	**	*		***				***	Hi	Po
30	A	**	**	**	**		***				***	Hi	Gl
31	A	**	**	**	**		***				***	Hi	Gl
32	BTA	**		**	***		***	*	*	*		Pi	Po
33	BA	***			***		***	*			***	Hi	Po

Minerales: Pl = Plagioclasa, Opx = ortopiroxeno, Cpx = clinopiroxeno, Ol = Olivino, Op = Opacos, Vd = Vidrio. Las abundancias están normalizadas a ~ 100 % para fenocristales y para minerales en la matriz: * < 10%, 10% < ** < 25%, 25% < *** < 50%. Matriz: Hi = hialopilitica, In = intergranular, Pi = pilotaxítica; Textura: Gl = glomeroporfídica, Po = porfídica. Una información detallada de características petrográficas de rocas ígneas puede ser consultada en MacKenzie *et al.* (1982) y en Shelley (1995). Tipo de roca, basado en el diagrama TAS (Figura 6.3): B = basalto, TB = traqui-basalto, BTA = andesita traqui-basáltica, BA = andesita basáltica, A = andesita y D = dacita.

Cabe aclarar que el análisis de XF se realizó utilizando curvas de calibración previas al método definitivo, el cual se presentó en el capítulo anterior. Por esta razón, la información analítica puede ser mejorada en cuanto a su calidad. En consecuencia, el modelo elaborado a partir de esta información geoquímica debe considerarse sólo como una propuesta inicial. Se pretende que estos puntos sean incluidos en un futuro programa doctoral.

6.5 Interpretación geoquímica

6.5.1 Diagrama TAS

•

El diagrama de álcalis totales-sílice o TAS (Total alkalis-silica, Le Bas *et al.*, 1986; 1992) es uno de los esquemas de clasificación más útiles que está disponible para rocas volcánicas. Para construir el diagrama es necesario, en primer lugar, tomar directamente datos químicos del análisis de elementos mayores con base seca y re-ajustar al 100%. A continuación, se grafica la suma del porcentaje en peso de Na_2O y K_2O o álcalis totales (eje de las ordenadas) contra el porcentaje en peso de SiO_2 (eje de las abscisas). El diagrama está dividido en campos, cada uno de los cuales corresponde a un tipo de roca diferente.

La utilidad del diagrama TAS fue demostrada por Cox *et al.* (1979), quien enunció las bases teóricas para utilizar este esquema como base de clasificación para rocas volcánicas. El diagrama TAS es inapropiado para rocas alteradas o afectadas por procesos metamórficos, debido a que los álcalis pueden ser movilizados. De igual manera, rocas con contenidos de muy altos de $\%\text{K}_2\text{O}$ (> 6%) deben de ser evitadas.

De acuerdo al diagrama TAS (Figura 6.3), las rocas de la SCN presentan un espectro composicional amplio, que incluye basalto (B), traqui-basalto (TB), andesita traqui-basáltica (BTA), andesita basáltica (BA), andesita (A) y dacita (D). Estos resultados también se incluyen en las Tablas 6.2 (columna TAS) y 6.3 (renglón TAS).

Tabla 6.3 : Química de elementos mayores y norma CIPW para las muestras de la SCN.

SCN	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
TAS	BTA	BTA	TB	BTA	BTA	TB	D	A	A	BTA
%SiO ₂	52.9	54.5	51.3	51.1	53.7	50.7	62.6	58.2	56.8	55.7
%TiO ₂	1.15	1.23	1.23	1.01	1.05	1.47	0.65	0.84	1.09	1.28
%Al ₂ O ₃	15.0	16.0	15.5	15.3	15.8	15.5	15.8	15.7	15.5	16.8
%Fe ₂ O ₃ ^t	7.49	8.23	8.35	8.02	7.40	8.79	5.04	6.59	7.56	7.51
%MnO	0.12	0.13	0.13	0.13	0.11	0.13	0.09	0.11	0.12	0.12
%MgO	6.26	6.16	8.36	8.12	6.97	8.48	3.30	5.38	6.21	5.32
%CaO	6.93	7.46	8.32	8.84	7.20	8.13	4.74	5.86	6.59	7.10
%Na ₂ O	5.88	4.46	4.07	3.84	5.68	4.09	3.86	3.72	3.50	5.14
%K ₂ O	1.92	1.32	1.39	2.26	1.13	1.25	2.13	1.52	1.50	1.58
%P ₂ O ₅	0.40	0.36	0.38	0.70	0.22	0.42	0.16	0.19	0.30	0.35
%H ₂ O ⁱ	0.37	0.36	0.28	0.17	0.37	0.42	0.46	0.37	0.22	0.20
LOI	0.66	0.60	0.52	0.29	0.39	0.60	0.68	0.77	0.10	0.10
SUMA	99.08	100.81	99.83	99.75	100.02	99.98	99.91	99.25	99.49	101.20
Mg-v	68.55	54.53	72.27	72.52	71.10	71.54	63.81	68.00	68.15	64.83
Q	-	-	-	-	-	-	16.58	9.64	7.22	-
Or	11.64	7.87	8.25	13.37	6.77	7.53	12.87	9.19	8.97	9.27
Ab	37.65	38.01	34.63	30.18	42.23	34.79	33.30	32.24	30.01	43.32
An	9.16	19.92	19.96	17.81	14.64	20.47	19.75	22.16	22.54	18.26
Ne	7.23	-	-	1.30	3.47	0.26	-	-	-	-
Di-Mg	13.97	8.69	11.78	13.26	12.23	11.00	1.77	3.72	5.11	8.42
Di-Fe	4.88	3.42	3.48	4.04	3.87	3.24	0.77	1.40	1.85	3.36
Hy-Mg	-	10.07	2.21	-	-	-	7.56	12.01	13.32	4.34
Hy-Fe	-	4.54	0.75	-	-	-	3.78	5.19	5.52	1.99
OI-Mg	6.67	0.95	9.30	9.90	8.34	11.50	-	-	-	3.47
OI-Fe	2.95	0.47	3.47	3.81	3.33	4.28	-	-	-	1.75
Mt	2.67	2.88	2.92	2.79	2.59	3.11	1.97	2.35	2.66	2.60
Il	2.24	2.35	2.35	1.92	2.02	2.84	1.27	1.63	2.11	2.43
Ap	0.97	0.85	0.91	1.65	0.53	1.02	0.39	0.47	0.71	0.82
Leucocráticos	65.68	65.80	62.84	62.66	67.10	63.05	82.50	73.23	68.74	70.85
Melanocráticos	34.35	34.22	37.18	37.38	32.91	36.98	17.51	26.78	31.28	29.17
C.I.	45.98	46.67	56.22	56.31	49.36	55.70	28.87	38.61	42.89	42.93
D.I.	56.52	45.88	42.88	44.85	52.47	42.58	62.74	51.07	46.20	52.59
S.I.	29.87	31.52	38.82	37.56	33.84	38.65	23.63	32.21	34.14	28.03
A.R.	2.10	1.65	1.60	1.68	1.84	1.59	1.83	1.64	1.58	1.78

Tabla 6.3 : (Cont.)

SCN	25	26	27	28	29	30	31	32	33
TAS	B	D	A	D	D	A	A	BTA	BA
%SiO ₂	51.3	64.6	59.5	63.4	64.0	61.3	59.4	52.3	56.2
%TiO ₂	1.55	0.70	1.08	0.76	0.70	0.97	0.84	1.72	1.07
%Al ₂ O ₃	15.5	16.0	15.9	16.3	16.0	16.0	15.7	15.9	16.0
%Fe ₂ O ₃ ¹	9.43	4.75	6.86	5.02	4.78	5.93	5.70	9.99	7.18
%MnO	0.15	0.08	0.11	0.09	0.09	0.10	0.09	0.15	0.11
%MgO	8.98	3.09	4.42	3.19	2.70	3.25	5.34	6.90	6.13
%CaO	7.71	4.52	6.10	4.72	4.51	5.09	5.93	7.54	6.78
%Na ₂ O	3.73	4.55	4.35	4.78	4.97	4.04	4.12	4.80	3.83
%K ₂ O	1.19	1.72	1.77	1.78	1.80	1.63	1.25	1.23	1.37
%P ₂ O ₅	0.44	0.20	0.38	0.22	0.19	0.33	0.17	0.56	0.30
%H ₂ O ⁻	0.33	0.30	0.37	0.23	0.42	0.33	0.28	0.33	0.34
LOI	0.12	0.22	0.19	0.14	0.50	0.98	0.60	0.09	0.52
SUMA	100.43	100.73	101.03	100.63	100.66	99.95	99.42	101.51	99.83
Mg-v	69.01	63.65	62.65	63.12	60.31	58.79	70.91	64.28	68.97
Q	-	16.74	8.25	13.74	14.63	15.30	10.14	-	5.21
Or	7.08	10.16	10.47	10.52	10.68	9.83	7.55	7.23	8.23
Ab	31.87	38.54	36.78	40.46	42.28	34.79	35.54	40.06	32.89
An	22.25	18.35	18.69	17.74	16.09	21.15	20.95	18.06	22.91
Ne	-	-	-	-	-	-	-	0.24	-
Di-Mg	7.87	1.57	5.10	2.43	2.82	1.28	4.82	8.99	5.52
Di-Fe	2.98	0.67	2.30	1.04	1.38	0.67	1.52	3.65	1.90
Hy-Mg	5.63	6.97	8.64	6.83	5.45	7.64	11.32	-	12.93
Hy-Fe	2.45	3.38	4.47	3.36	3.05	4.60	4.11	-	5.12
OI-Mg	9.31	-	-	-	-	-	-	9.10	-
OI-Fe	4.47	-	-	-	-	-	-	4.67	-
Mt	2.10	1.82	2.38	1.93	1.84	2.10	2.02	3.46	2.53
Il	2.96	1.33	2.05	1.44	1.34	1.87	1.63	3.26	2.07
Ap	1.04	0.48	0.89	0.51	0.45	0.79	0.42	1.32	0.72
Leucocráticos	61.20	83.79	74.20	82.47	83.68	81.06	74.17	65.58	69.24
Melanocráticos	38.82	16.22	25.82	17.54	16.33	18.96	25.84	34.45	30.78
C.I.	52.48	26.63	35.74	27.77	25.98	29.28	39.27	46.54	43.87
D.I.	38.82	65.44	55.51	64.72	67.59	59.91	53.22	47.52	46.33
S.I.	39.87	22.44	26.18	22.16	19.41	22.56	33.41	31.16	34.11
A.R.	1.54	1.88	1.77	1.91	1.99	1.73	1.66	1.69	1.59

Tabla 6.3 : (Cont.)

Claves :

Fe_2O_3^1 = fierro total expresado como Fe_2O_3 .

LOI = pérdida por ignición (loss on ignition).

Mg-v = Valor de Mg = $100 \text{Mg}^{+2} / [\text{Mg}^{+2} + 0.9(\text{Fe}^{+2} + \text{Fe}^{+3})]$, atómico.

Las normas CIPW se han calculado a base seca y ajuste al 100%, utilizando un programa de Verma y Navarro (1993). Adicionalmente, el programa realiza un ajuste de Fe_2O_3 y FeO de acuerdo a las recomendaciones de Middlemost (1989).

Minerales normativos: Q = cuarzo, Or = ortoclasa, Ab = albita, An = anortita, Ne = nefelina, Di-Mg = diópsida magnésiana, Di-Fe = diópsida férrica, Hy-Mg = hiperstena magnésiana, Hy-Fe = hiperstena férrica, Ol-Mg = olivino magnésiano, Ol-Fe = olivino férrico, Mt = magnetita, Il = ilmenita, Ap = apatito.

Leucocráticos = Suma de los minerales leucocráticos normativos (Q + Or + Ab + An + Ne).

Melanocráticos = Suma de los minerales melanocráticos normativos (Di-Mg + Di-Fe + Hy-Mg + Hy-Fe + Ol-Mg + Ol-Fe + Mt + Il).

C.I. = Índice de cristalización $(\text{An} + 2.1570577 + \text{Di-Mg} + \text{Ol-Mg} + 0.7000761 \text{Hy-Mg})$; (Poldervaart y Parker, 1964).

D.I. = Índice de diferenciación $(\text{Q} + \text{Or} + \text{Ab} + \text{Ne})$; (Thornton y Tuttle, 1960).

S.I. = Índice de solidificación $(100\text{MgO}/(\text{MgO} + \text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}))$; (Hutchinson, 1974).

A.R. = Relación de alcalinidad $(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + (\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O})) / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} - (\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}))$. Sin embargo, cuando $\text{SiO}_2 > 50\%$ y $1 < (\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}) > 2.5$, entonces es utilizado $2(\text{Na}_2\text{O})$ en lugar de los álcalis totales (Wright, 1969).

6.5.2 Norma CIPW

La norma CIPW es un esquema de cálculo desarrollado a principios de siglo por Cross, Iddings, Pirsson y Washington (Rollinson, 1993) y en el que, a partir de los datos de análisis químico, se calcula la combinación de minerales que aparecerían durante la cristalización del magma, de acuerdo a una serie de reglas fijas. El cálculo asume, por ejemplo, que el magma es anhidro, de tal manera que minerales como hornblenda o biotita no son permitidos.

Para realizar el cálculo (p.ej., Verma y Navarro, 1993), los datos de elementos mayores se convierten a proporciones moleculares (dividiendo los porcentajes en peso de los óxidos por su peso molecular). Los datos son procesados siguiendo una serie de reglas y, al final del proceso, las proporciones de minerales normativos son recalculados como porcentaje en peso (multiplicándolas por el peso molecular). De esta forma, la norma CIPW puede ser substancialmente diferente de la mineralogía observada a partir de estudios petrográficos (composición modal).

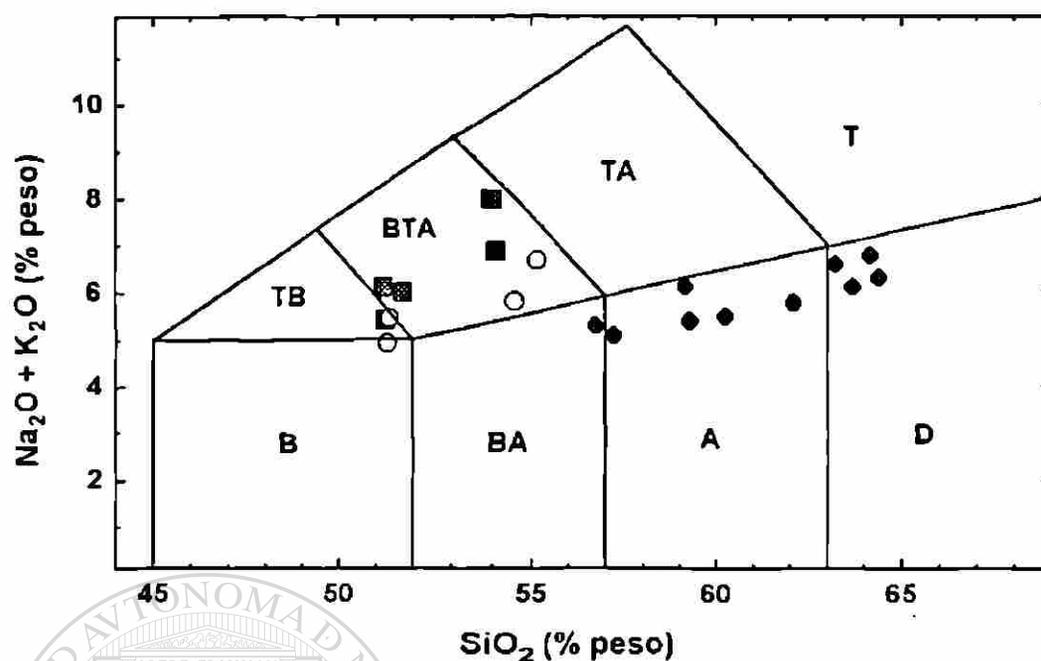


Figura 6.3: Clasificación química de las rocas de la SCN, en base a una sección del diagrama TAS (Le Bas *et al.*, 1986; 1992). Claves: B = basalto, TB = traqui-basalto, BTA = andesita traqui-basáltica, BA = andesita basáltica, A = andesita y D = dacita; ■ = roca normativa en Ne + Ol, ○ = roca normativa en Hy + Ol, y ▲ = roca normativa en Hy + Q.

En la Tabla 6.3, junto a los datos analíticos para elementos mayores, se incluyen los resultados de la aplicación de la norma CIPW, en las muestras de la SCN. Las rocas más félsicas (alto contenido en %SiO₂) presentan una normatividad en cuarzo (BA: 33; A: 22, 23, 27, 30 y 31; D: 21, 26, 28 y 29).

Dentro de las rocas máficas (B, TB y BTA) es clara la presencia de rocas normativas en hyperstena (B: 25; TB: 17; BTA: 16 y 24) y en nefelina (TB: 20; BTA: 15, 18, 19 y 32). Este hecho es interesante, ya que en el más reciente estudio sobre la SCN (Verma, 1996a) no fue reconocida ninguna roca máfica con presencia de nefelina normativa. Sin embargo, la literatura menciona que magmas máficos, generados en zonas de rompimiento cortical, pueden aparecer con normatividades en hyperstena y nefelina (Olsen, 1995).

Es importante señalar que, al parecer no existe una relación genética entre los dos grupos normativos, tal como indica la pobre correlación en el diagrama %Hy-%Ne vs. % SiO₂ (Figura 6.4). Cabe señalar que el grupo petrográfico A corresponde a los grupos normativos nefelina + olivino e hyperstena + olivino, mientras que el B corresponde a una normatividad en hyperstena + cuarzo. Adicionalmente, valores altos para Mg-v son observados en las rocas máficas de la SCN (> 65), aunque también para algunas de composición intermedia (p.ej. A: 31; Mg-v = 70.91). En resumen, los resultados de la CIPW reflejan un origen complejo para los magmas de la SCN.

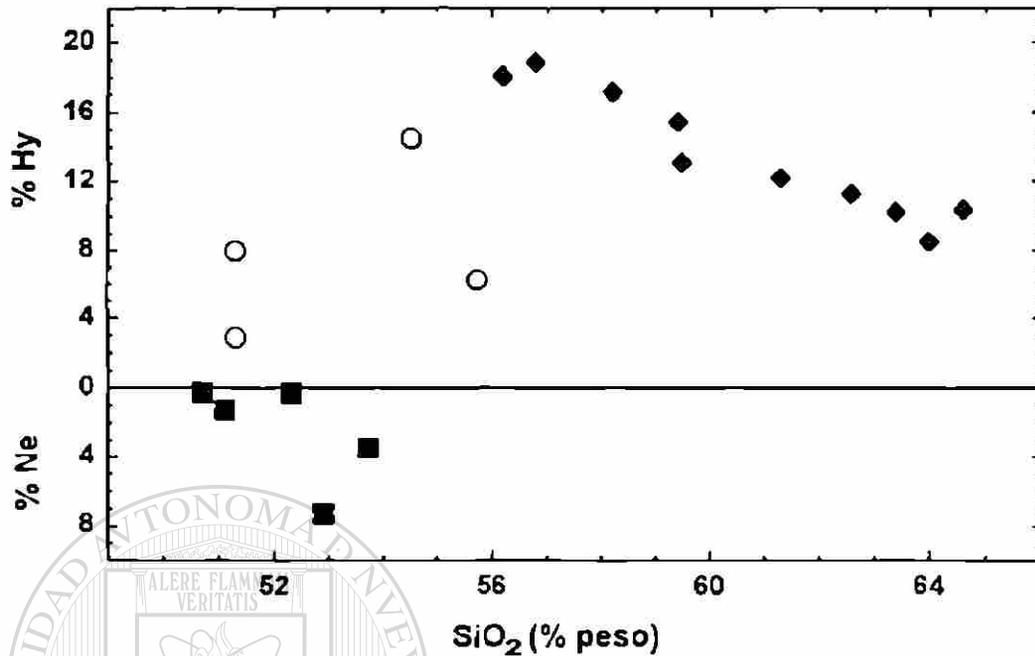


Figura 6.4: Diagrama %Hy-%Ne vs. %SiO₂, para las muestras colectadas en la SCN. Las claves asignadas a las rocas pueden consultarse en la Figura 6.3.

6.5.3 Identificación de series magmáticas

Un diagrama de variación es un gráfico en el que la variación química entre rocas individuales puede ser mostrada y en donde cierto tipo de relaciones, entre ellas (p.ej., procesos de fraccionación cristal-líquido), pueden ser identificadas (Wilson, 1989; Rollinson, 1993). Para construir estos diagramas, se pueden utilizar elementos mayores, elementos traza o una combinación de ambos. A principios de siglo, Harker popularizó (en su obra *Natural history of igneous rocks*) los diagramas bivariados para elementos mayores, en los que el %SiO₂ está situado en el eje de las abscisas.

En la literatura (p.ej., Wilson, 1989; Rollinson, 1993), se ha propuesto que las rocas volcánicas pueden ser subdivididas en diferentes series de evolución magmática en base a los diagramas de Harker para K₂O y Na₂O. De esta manera, se pueden distinguir, en primera instancia, las series alcalina (SA) y subalcalina (SSA). Esta última serie magmática puede ser subdividida, a su vez, en toleítica (ST), calcoalcalina (SCA) y calcoalcalina-K (SCA-K). Wilson (1989) ha señalado que, en cada ambiente tectónico específico de generación de magmas será característica la presencia de un cierto tipo de serie magmática (p.ej., en ambientes de subducción es típica la presencia de magmas calcoalcalinos).

En las Figuras 6.5 y 6.6 se presentan los diagramas de Harker para $\%K_2O$ y $\%Na_2O$ respectivamente, los cuales incluyen líneas frontera entre las series alcalina y subalcalina, propuestas por Middlemost (1975). Como se aprecia en el diagrama $\%K_2O$ vs. $\%SiO_2$ (Figura 6.5), dos muestras con normatividad en nefelina (BTA: 15 y 18) presentan un carácter alcalino. El resto se encuentra en el campo subalcalino. Sin embargo, en el diagrama $\%Na_2O$ vs. $\%SiO_2$ (Figura 6.7) es claro que las muestras con normatividad en nefelina ($Ne < 3\%$) + olivino y en hyperstena + olivino están situadas en el campo de la serie alcalina.

Wilson (1989) menciona que las muestras que se sitúan en el campo alcalino en un diagrama y en el campo subalcalino en otro son consideradas rocas de tipo transicional. De esta manera, las rocas se pueden clasificar en tres series:

1. Serie alcalina: normatividad en nefelina ($Ne > 3\%$) + olivino (BTA: 15 y 19).
2. Serie transicional: normatividad en nefelina ($Ne < 3\%$) + olivino (BTA: 18, 20, 24 y 32) y en hyperstena + olivino (B: 25; TB: 17 y BTA: 16).
3. Serie subalcalina: normatividad en hyperstena + cuarzo (A: 22, 23, 27, 30, 31 y 33; D: 21, 26, 28 y 29).

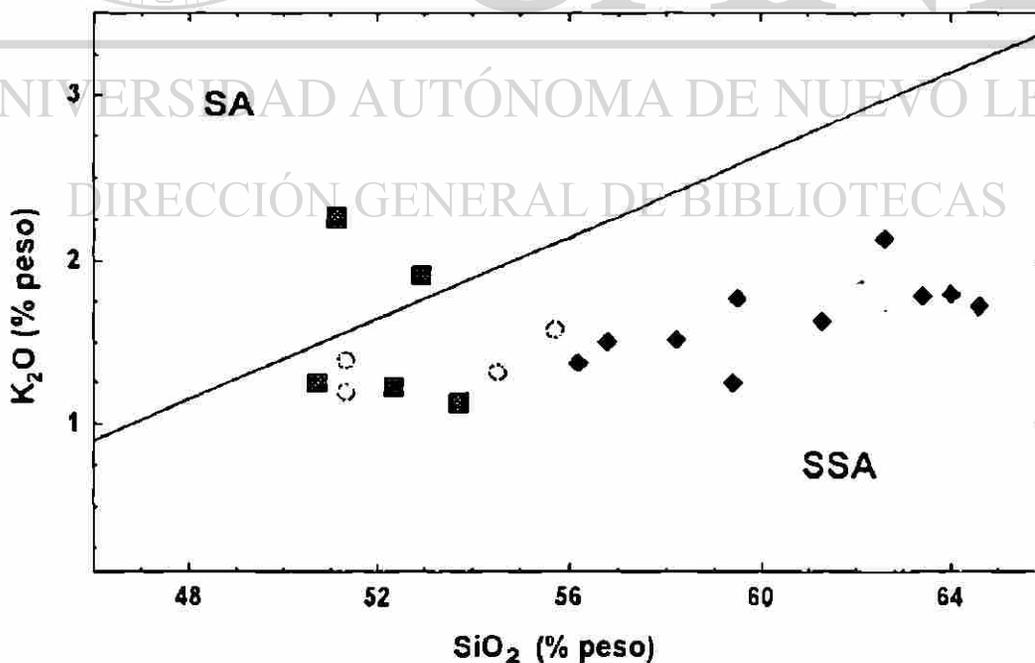


Figura 6.5: Diagrama de variación $\%K_2O$ vs. $\%SiO_2$, para las muestras colectadas en la SCN. La línea frontera entre las series magmáticas son tomados de Middlemost (1975). Claves: SA = Serie alcalina y SSA = Serie subalcalina. Las claves asignadas a las rocas pueden ser consultadas en la Figura 6.3.

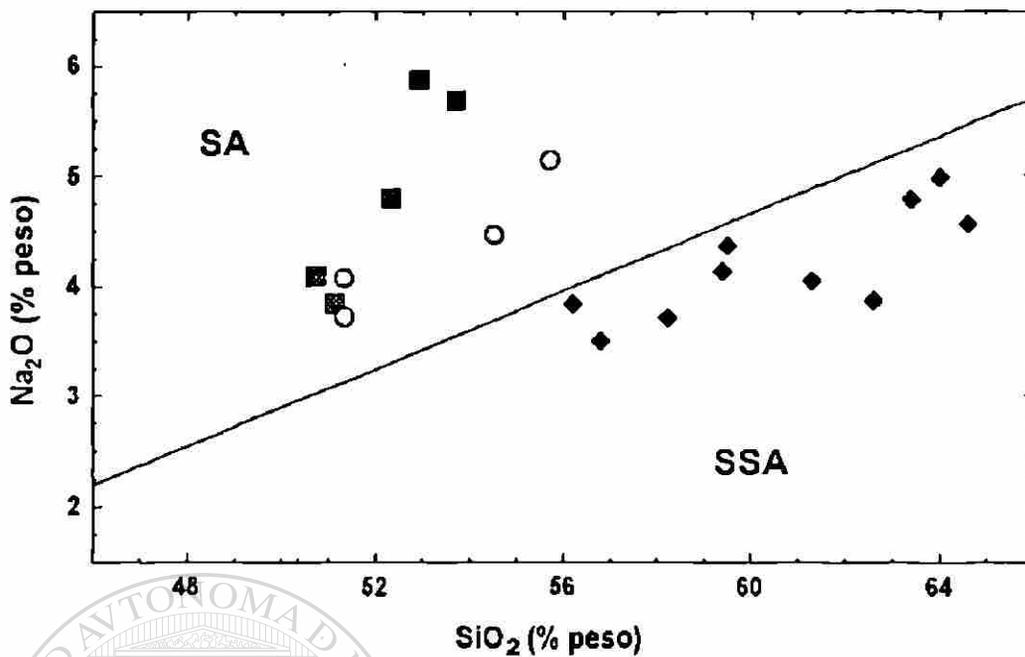


Figura 6.6: Diagrama de variación %Na₂O vs. %SiO₂, para las muestras colectadas en la SCN. Las líneas frontera entre las series magmáticas son tomadas de Middlemost (1975). Las claves de las series magmáticas pueden ser consultadas en la Figura 6.5, mientras que las asignadas a las rocas en la Figura 6.3.

Por otro lado, en la Figura 6.7 se presenta una variante del diagrama %K₂O vs. %SiO₂, propuesta por Peccerillo y Taylor (1976) con modificaciones de Le Maitre *et al.* (1989) y Rickwood (1989), para los datos de la SCN. Este diagrama se utiliza para discriminar las rocas pertenecientes a la serie subalcalina entre los grupos toleítico (ST), calcoalcalino (SCA) y calcoalcalino-K (SCA-K). Como se observa, las muestras se ubican en el campo de la SCA, la cual es típica de zonas de subducción. Este carácter calco-alcalino es compatible con otras regiones de la parte central del CVM (Aguilar-y-Vargas y Verma, 1987).

El diagrama de variación ternario AFM (Irvine y Baragar, 1971; Wimmenauer, 1985) también se ha utilizado comúnmente para distinguir entre las diferentes series magmáticas, así como para establecer posibles relaciones genéticas entre una serie de rocas. Este toma su nombre de los óxidos ubicados en los vértices del triángulo: A = álcalis (Na₂O + K₂O), F = hierro total (FeO^t) y M = magnesio (MgO). Algunos autores (p.ej., Le Maitre, 1976) han señalado que las tendencias que se pudieran apreciar en este diagrama no tienen un significado geológico del todo. En la Figura 6.8 se presenta el diagrama AFM y en donde se aprecia la gran complejidad que presentan las muestras de la SCN. Finalmente, es importante señalar que la presencia de muestras que se ubican en las series magmáticas alcalina, transicional y subalcalina suponen procesos tectónicos complejos en la generación del vulcanismo, tal vez un ambiente de subducción combinado con rompimiento cortical (Verma, 1996a; Wilson, 1989).

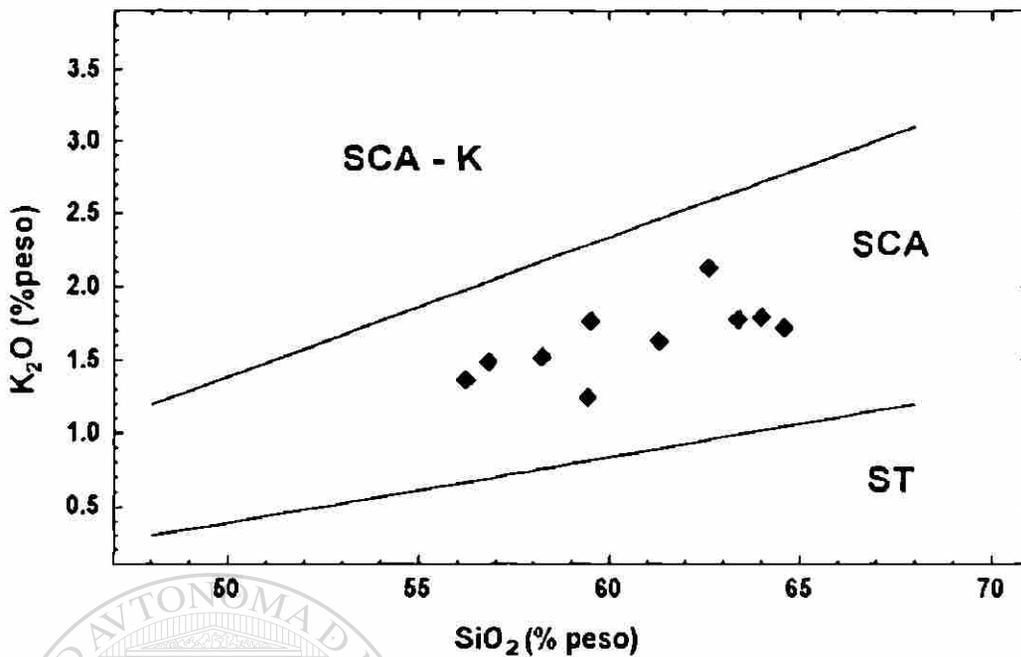


Figura 6.7 : Diagrama de clasificación de series magmáticas ($\%K_2O$ vs. $\%SiO_2$) para las muestras de la SCN. Las líneas frontera son tomadas de Le Maitre *et al.* (1989) y Rickwood (1989). Claves: ST = Serie toleítica, SCA = Serie calcoalcalina y SCA-K = Serie calcoalcalina-K. Las claves asignadas a las rocas pueden ser consultadas en la Figura 6.3.

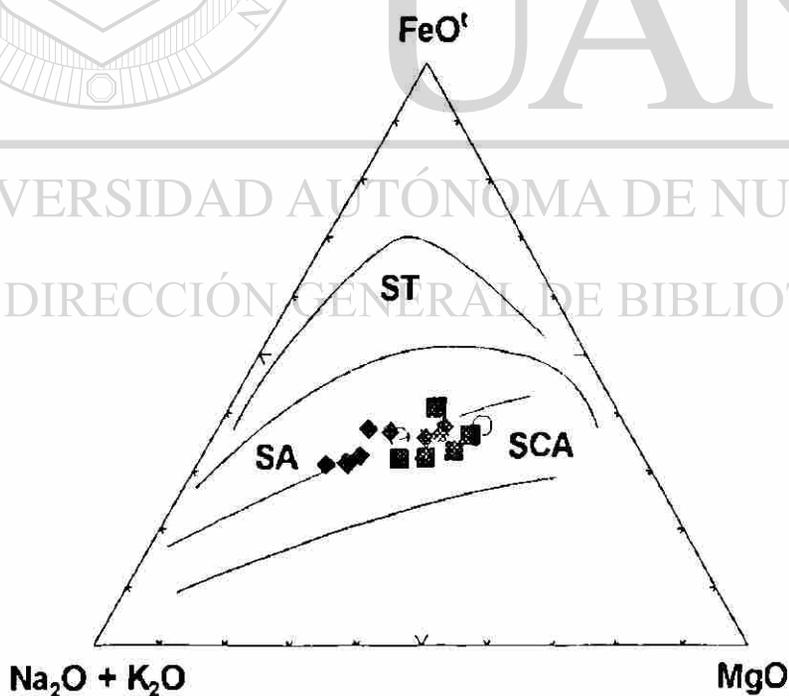


Figura 6.8 : Diagrama AFM (Irvine y Baragar, 1971) para las muestras de la SCN. Las líneas frontera entre las series magmáticas tomadas de Wimmenauer (1985). Las claves de las series magmáticas pueden ser consultadas en la Figura 6.7, mientras que las asignadas a las rocas pueden ser consultadas en la Figura 6.3.

6.5.4 Diagramas de Harker para TiO_2 , MgO , Al_2O_3 y CaO .

Adicionalmente a los diagramas de variación presentados, en las Figuras 6.9-6.12, se presentan los diagramas de Harker para % TiO_2 , % MgO , % Al_2O_3 y % CaO respectivamente, para las muestras de la SCN.

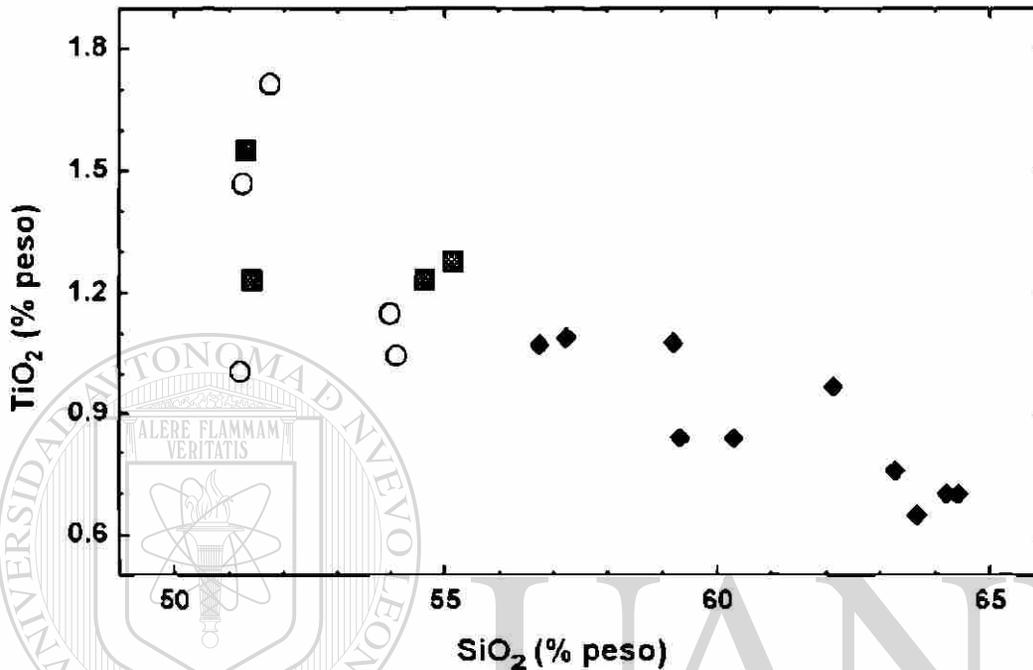


Figura 6.9 : Diagrama de variación % TiO_2 vs. % SiO_2 , para las muestras colectadas en la SCN. Las claves asignadas a las rocas pueden ser consultadas en la Figura 6.3.

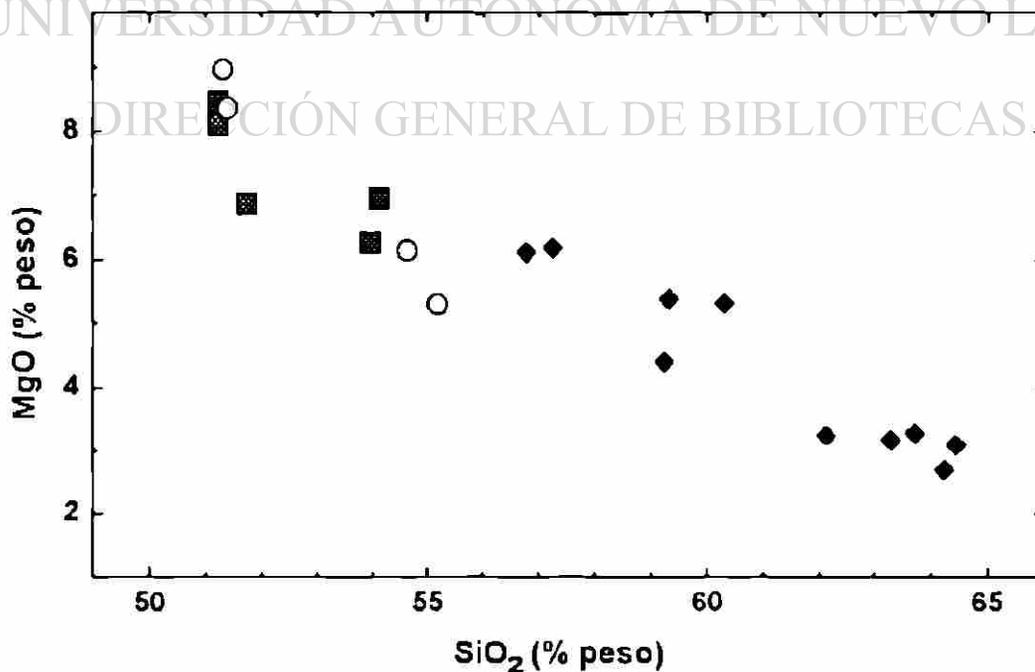


Figura 6.10 : Diagrama de variación % MgO vs. % SiO_2 , para las muestras colectadas en la SCN. Las claves asignadas a las rocas pueden ser consultadas en la Figura 6.3.

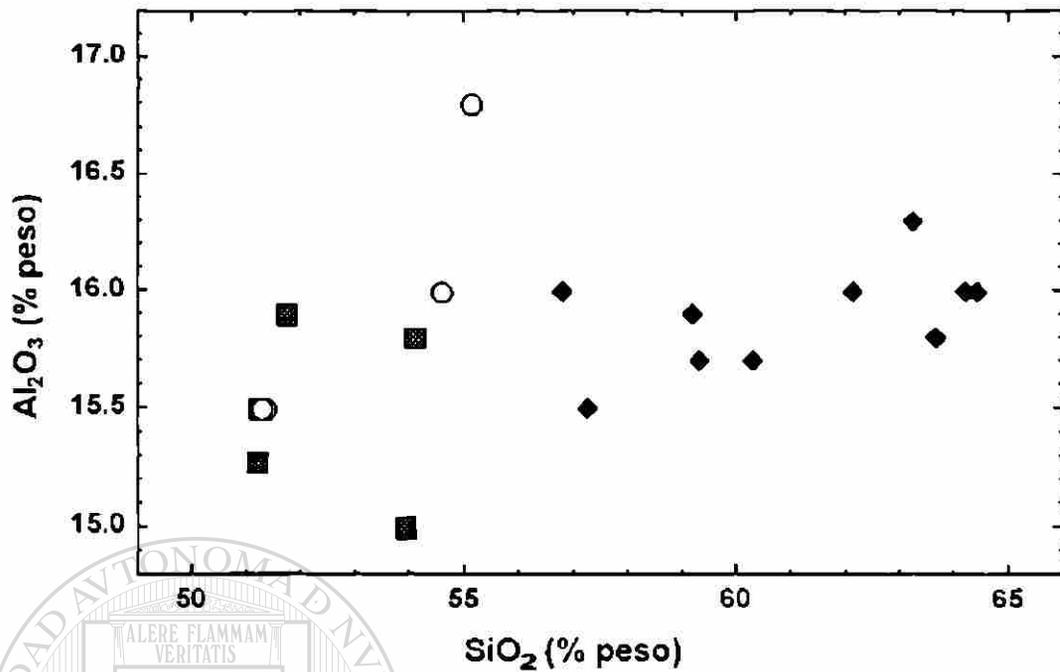


Figura 6.11 : Diagrama de variación $\% \text{Al}_2\text{O}_3$ vs. $\% \text{SiO}_2$, para las muestras colectadas en la SCN. Las claves asignadas a las rocas pueden ser consultadas en la Figura 6.3.

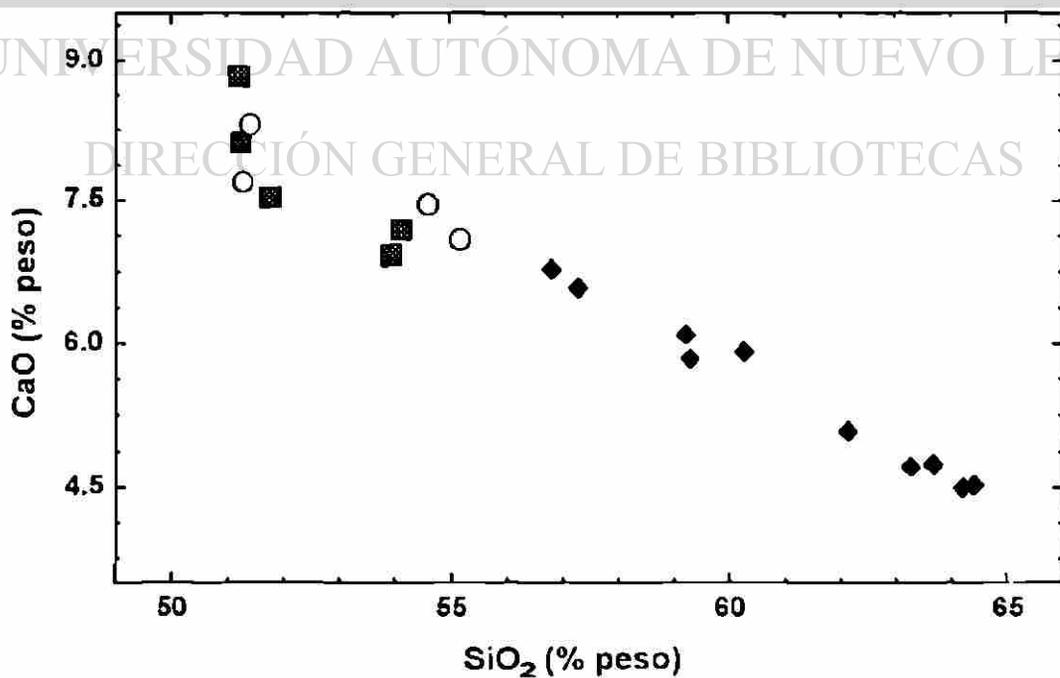


Figura 6.12 : Diagrama de variación $\% \text{CaO}$ vs. $\% \text{SiO}_2$, para las muestras colectadas en la SCN. Las claves asignadas a las rocas pueden ser consultadas en la Figura 6.3.

En concordancia con los resultados de la CIPW, los diagramas de Harker para TiO_2 (Figura 6.9) y Al_2O_3 (Figura 6.10) no presentan correlaciones bien definidas. En forma similar, este comportamiento se puede observar para K_2O y Na_2O (Figuras 6.3 y 6.4). La aparente correlación en los diagramas de Harker para MgO y CaO (Figuras 6.9 y 6.11, respectivamente) está relacionada al conocido efecto de suma constante (Rollinson, 1993). Estos hechos corroboran la teoría de un origen complejo para el vulcanismo monogenético de la SCN.

6.5.5 Diagrama de Mullen

A partir de los años setenta, se han desarrollado diagramas de variación en los que magmas generados en diferentes ambientes tectónicos pueden ser distinguidos en base a su composición química (Pearce y Cann, 1973). Desde entonces, la aplicación de estos diagramas, conocidos comúnmente como de discriminación tectonomagmática, ha sido motivo de una gran controversia (p.ej., Holm, 1985; Wang y Glover, 1992; Orozco, 1996; Verma, 1996c).

En este sentido, Mullen (1983) ha propuesto que rocas tipo basalto y andesita basáltica con composición entre 45-54% en SiO_2 pueden ser discriminadas, en base a su contenido de MnO , TiO_2 y P_2O_5 , en los siguientes ambientes tectónicos: basaltos de dorsal oceánica (MORB, mid-ocean ridge basalts), toleitas de isla oceánica (OIT, ocean island tholeiites), basaltos alcalinos de isla oceánica (OIA, ocean-island alkali basalts), toleitas de arco (IAT, island-arc tholeiites) y basaltos calcoalcalinos de zonas de subducción (CAB, calc-alkali basalts).

La Figura 6.13 presenta el diagrama de Mullen para las muestras de la SCN y en el que se observa que estos magmas máficos están situados en la línea frontera entre CAB y OIA. Esta situación podría implicar un régimen tectónico complejo, posiblemente un ambiente de subducción (CAB), modelo tradicionalmente aceptado para el CVM, combinado con un ambiente de rift continental.

6.5.6 Comentarios finales

El estudio de las rocas volcánicas de la SCN ha mostrado la existencia de rocas de una composición que va desde basalto hasta dacita. Los magmas máficos presentan una normatividad tanto en hyperstena como en nefelina, acompañados por olivino. Los magmas intermedios presentan una normatividad en hyperstena y cuarzo. Al parecer, no existe una relación genética entre los magmas de diferente normatividad.

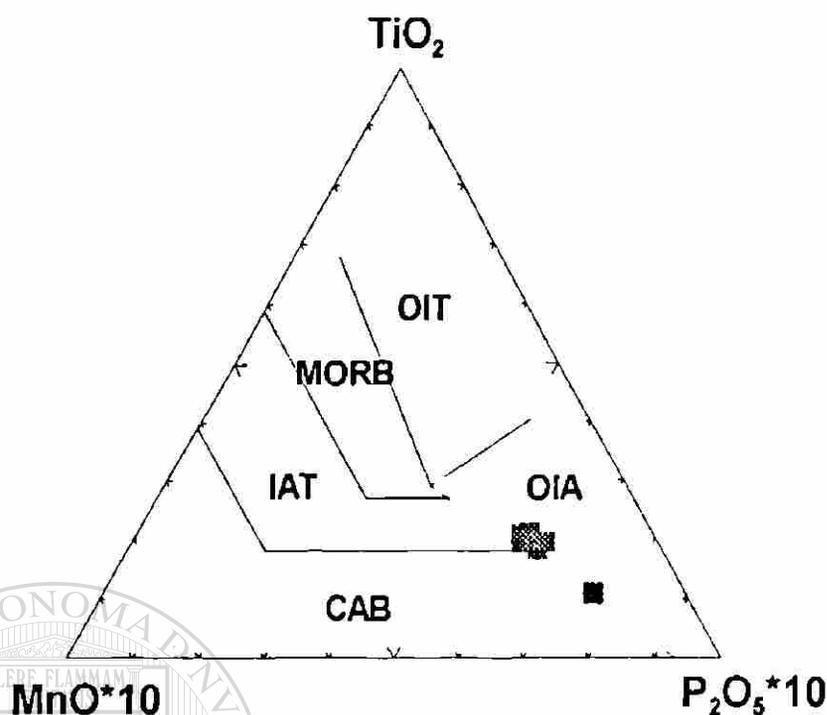


Figura 6.13: Diagrama de Mullen (1983) para las muestras colectadas en la SCN, con 45-54% en SiO_2 . Claves: OIT = toleitas de isla oceánica, MORB = basaltos de dorsal oceánica, IAT = toleitas de arco, CAB = basaltos calcoalcalinos de zonas de subducción y OIA = basaltos alcalinos de isla oceánica.

Por medio de los diagramas de variación y el AFM, se ha establecido un carácter alcalino y transicional para los magmas máficos, mientras que los de composición intermedia son claramente subalcalinos. En el caso de los diagramas de Harker, no se han observado correlaciones bien definidas, salvo en los casos en que esta presente el efecto de suma constante. Este hecho corrobora la posibilidad de más de una fuente magmática o de diferentes procesos petrológicos que generaron las rocas de la SCN. Finalmente, a partir de un diagrama de discriminación, aplicado a magmas máficos, se ha inferido un modelo tectónico complejo que podría incluir ambientes de subducción y rift continental.

Estos resultados sugieren la necesidad de llevar a cabo un programa más extensivo de muestreo y análisis químico, incluyendo elementos traza e isótopos, en la Sierra de Chichinautzin, con el objeto de comprender, con mayor confiabilidad, el origen y la evolución de este vulcanismo monogenético. Es importante señalar, finalmente, que las características geoquímicas de la SCN son excepcionales y que una interpretación petrológica de la misma no sólo contribuiría a una mejor comprensión del vulcanismo en el centro de México, sino también a nivel global.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

1. Se ha aplicado un método estadístico, basado en las pruebas Sk y Ku, para establecer la concentración más probable de lantánidos en un grupo de veinticuatro MIRG de tipo rocas ígneas. La información obtenida por MS, NM y ES resultó ser la más coherente, siendo eliminados $< 15\%$ de los datos iniciales. En general, fueron más frecuentes los datos erróneos con un sesgo positivo, es decir en donde la concentración del elemento es sobre-valorada. Se encontró que XF se ha aplicado a la determinación de La y Ce. Las técnicas AA y SP tienen una aplicación restringida. Los métodos de LC se mostraron como una nueva alternativa en el estudio de los lantánidos en materiales geológicos.
2. En algunos casos, la aplicación de pruebas-t mostró la inconveniencia de mezclar información generada por distintas técnicas. En estos casos, las técnicas con una mayor precisión (en general MS, NM o su combinación) fueron utilizadas para establecer la concentración más probable de cada lantánido en las MIRG. A estos valores se les asignó un nivel de calidad en base al nivel de concentración y su %Rsd. En el caso del basalto BCR-1, la MIRG más estudiada, los datos de La-Sm, Tb-Ho y Tm-Yb se reportan como valores recomendados y el resto (Eu, Gd, Er y Lu) como valores certificados. Las concentraciones propuestas son, en general, comparables con las reportadas en la literatura y mostrando la ventaja de ser presentadas con parámetros estadísticos adicionales. Por otro lado, sería recomendable incluir otras pruebas estadísticas en la metodología de detección y eliminación, así como aplicar el esquema a MIRG que se estén utilizando actualmente (p.ej. PM-S, WS-E).
3. Se ha aplicado un método de evaluación estadística inter-laboratorio para establecer la precisión y los límites de detección de las técnicas más utilizadas en la determinación de lantánidos en materiales geológicos. En general, MS resultó ser la técnica de mayor precisión y con límites de detección más bajos (≤ 1 ppm), seguida por NM y ES. Es interesante señalar la variación en "zig-zag" (tipo Oddo-Harkins) que presentan los límites de detección como una función del número atómico. Por otro lado, se encontró que la precisión de las técnicas al analizar rocas extrusivas es superior que en rocas intrusivas. En el mismo sentido, los límites de detección para rocas intrusivas son mayores por un factor de dos que los calculados en rocas extrusivas. La evaluación de técnicas analíticas en geoquímica, basada en la información analítica de MIRG, no es una

práctica común. Por esta razón, se recomienda aplicar la presente metodología a otros elementos traza.

4. Se ha establecido un método cromatográfico de par-iónico para la determinación de lantánidos. La separación de los lantánidos se realizó en ~25 min, con valores de resolución $R_s > 1.25$. Los picos cromatográficos mostraron una ligera asimetría ($T \leq 2.5$), excepto Sm ($T=3$). Las curvas de calibración, concentración vs. área de pico, presentaron una alta correlación ($R \sim 0.99$). Los límites de detección se presentaron entre 30 (Ce) y 1.2 (Tm y Lu) ng/ml, con una variación alternada de tipo Oddo-Harkins. Por otro lado, se recomienda aplicar este método de análisis a materiales geológicos.
5. Se ha calibrado un equipo de XF para llevar a cabo el análisis de elementos mayores en materiales geológicos. La precisión de la determinación fue, en términos generales, excelente ($< 3\%$). Los límites de detección del método mostraron valores del orden < 0.05 % peso. Adicionalmente se han generado nuevos valores de concentración para treinta y nueve MIRG. Estos valores no presentan diferencias significativas con los reportados en la literatura, tal como lo señalan los parámetros de Sutarno-Steger ($SST \leq 1$). Se puede concluir que no existe un error sistemático en el procedimiento y que puede ser aplicado en el estudio de rocas ígneas (p.ej., CVM; Sierra Madre Occidental, etc.).
6. Se ha realizado un estudio petrográfico y geoquímico de elementos mayores para muestras provenientes de la Sierra de Chichinautzin (SCN), en el centro de México. Los resultados han mostrado la existencia de rocas de una composición que va desde basalto hasta dacita. Las rocas de composición máfica presentan una normatividad en hyperstena + olivino y nefelina + olivino, mientras que las de composición intermedia son normativas en hyperstena + cuarzo. Diagramas de variación señalan características alcalinas, transicionales y calco-alcalinas para los magmas eruptados. Adicionalmente, y en concordancia con los resultados de la norma CIPW, se puede mencionar que al parecer no existe una relación genética entre los tres grupos normativos. En conclusión, el comportamiento geoquímico observado indica un modelo tectónico complejo y excepcional, en el que pueden estar involucrados procesos de subducción y rompimiento cortical. Se recomienda realizar un programa más extenso de muestreo y análisis químico, incluyendo elementos traza e isótopos, con el objeto de desarrollar un modelo confiable del origen y la evolución del vulcanismo monogenético de la SCN.

REFERENCIAS

- Abbey, S. 1983. Studies in "standard samples" of silicate rocks and minerals. *Geol. Surv. Can. Paper* 83-15.
- Abbey, S. 1992. Evaluation and application of reference materials for the analysis of rocks and minerals. *Chem. Geol.*, 95: 123-130.
- Abbey, S. y Rosseau, R.M. 1985. Pragmatism vs. Rigour: A debate on the resolution of disparate analytical data of four Canadian iron-formation reference samples. *Geostand. Newslett.*, 9: 1-16.
- Agarwal, B.K. 1979. X-Ray Spectroscopy: an introduction. Springer Series in Optical Sciences, Vol. 15. Springer-Verlag, Berlin, 418 p.
- Aguilar-y-Vargas, V.H. y Verma, S.P. 1987. Composición química (elementos mayores) de los magmas del Cinturón Volcánico Mexicano. *Geofis. Int.*, Volumen Especial sobre el Cinturón Volcánico Mexicano - Parte 3B (Ed. S.P. Verma), 26: 195-272.
- Allègre, C.J. y Michard, G. 1974. Introduction to Geochemistry. D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, 142 p.
- Alvarez, W. y Asaro, F. 1990. A scenario for the terminal Cretaceous event: an extraterrestrial impact. *Sci. Am.*, 263: 44-52.
- Analytical Methods Committee 1987. Recommendations for the definition, estimation and use of the detection limit. *Analyst*, 112: 199-204.
- Ando, A. 1967. A new silicate rock standard, JG-1, issued from the Geological Society of Japan. *Geochem. J.*, 1: 155.
- Ando, A., Mita, N. y Terashima, S. 1987. 1986 Values of fifteen GSJ rock reference samples. *Geostand. Newslett.*, 11: 159-166.
- Anzelmo, J.A. y Lindsay, J.R. 1987. X-ray fluorescence spectrometric analysis of geologic materials: Part 2. Applications. *J. Chem. Educ.*, 64: A200-A204.
- Aota, N., Miyamoto, Y., Kosanda, S., Oura, Y. y Sakamoto, K. 1994. Neutron activation analysis of fifteen GSJ igneous rock reference samples. *Geostand. Newslett.*, 18: 65-84.
- Barnett, V. y Lewis, T. 1987. Outliers in statistical data. John Wiley and Sons, Inc., New York., 423 p.
- Bidlingmeyer, B.A. 1980. Separation of ionic compound by reversed-phase liquid chromatography: an update of ion-pairing techniques. *J. Chromatogr.*, 18: 525-539.
- Bloomfield, K. 1975. A late-Quaternary monogenetic volcano field in central Mexico. *Geol. Rund.*, 64: 476-497.
- Cameron, A.G.W. 1973. Abundances of the elements in the solar system. *Space Sci. Rev.*, 15: 121-146.
- Cassidy, R.M. 1988. Determination of rare-earth elements in rocks by liquid chromatography. *Chem. Geol.*, 67: 185-195.

- Cassidy, R.M. y Elchuk, S. 1980. Trace enrichment methods for the determination of metal ions by High Performance Liquid Chromatography. *J. Chromatogr. Sci.*, **18**: 217-223.
- Cassidy, R.M., Elchuk, S. y Dasgupta, P.K. 1987. Performance of annular membrane and screen-tee reactors for postcolumn-reaction detection of metal ions separated by liquid chromatography. *Anal. Chem.*, **59**: 85-90.
- Cassidy, R.M., Elchuk, S., Elliot, N.L., Green, L.W., Knight, C.H. y Recoskie, B.M. 1986. Dynamic ion exchange chromatography for the determination of number of fissions in uranium dioxide fuels. *Anal. Chem.*, **58**: 1181-1186.
- Cheng, G., Hu, Z., Jia, X. y Zheng, J. 1988. Separation of fifteen rare earths with thin-layer chromatography by using P 204-P 507-TBP as eluent. *Fenxi Huaxue*, **16**: 1098-1100.
- Chou, Y. 1990. Análisis estadístico. 2a. edición española, McGraw-Hill, México, D.F., 808 p.
- Courtillot, V.E. 1990. A scenario for the terminal Cretaceous event: A volcanic eruption. *Sci. Am.*, **263**: 53-60.
- Cox, P.A. 1989. The elements: their origin, abundance and distribution. Oxford Science Publications, Oxford, 207 p.
- Cox, K.G., Bell, J.D. y Pankhurst, R.J. 1979. The interpretation of igneous rocks. George Allen & Unwin, Londres, 450 p.
- Crock, J.G., Lichte, F.E. y Wildeman, T.R. 1984. The group separation of the rare earth elements and yttrium from geologic materials by cation-exchange chromatography. *Chem. Geol.*, **45**: 149-163.
- Cullity, B.D. 1978. Chemical analysis by X-ray spectrometry, en Elements of X-ray diffraction. Addison-Wesley, Reading, 350 p.
- Davis, J.C. 1973. Statistics and data analysis in Geology. John Wiley and Sons, Inc. New York, 550 p.
- De la Fuente-G., J. y Verma, S.P. 1993. Catálogo de aparatos volcánicos de la parte centro-occidental del Cinturón Volcánico Mexicano. *Geofis. Int.*, **32**: 351-386.
- Delgado Granados, H. y Martin del Pozzo, A.L. 1993. Pliocene to Holocene volcanic geology at the junction of Las Cruces, Chichinautzin and Ajusco ranges, southwest of Mexico city. *Geofis. Int.*, **32**: 511-522.
- Done, J.N., Kennedy, G.J. y Knox, J.H. 1972. Gas chromatography. Applied Science, Londres, 370 p.
- Draper, N.R. y Smith, H. 1966. Applied regression analysis. John Wiley and Sons, Inc., New York, 407 p.
- Dybczynski, R. 1980. Comparison of the effectiveness of various procedures for the rejection of outlying results and assigning consensus values in interlaboratory programs involving determination of trace elements or radionuclides. *Anal. Chim. Acta*, **117**: 53-70.
- Ellis, P. y Steele, T.W. 1982. Five robust indicators of central value. *Geostand. Newsllett.*, **6**: 207-216.
- Engels, J.C. y Ingamells, C.O. 1977. Geostandards: a new approach to their production and use. *Geostand. Newsllett.*, **1**: 51-60.

- Fairbain, H.W. 1951. A cooperative investigation of precision and accuracy in chemical, spectrochemical, and modal analysis of silicate rocks. *U.S. Geol. Survey Bull.*, 980, 71 p.
- Ferrús, R. y Egea, M.R. 1994. Limit of discrimination, limit of detection and sensitivity in analytical systems. *Analytica Chimica Acta*, 287: 119-145.
- Flanagan, F.J. 1967. U.S. Geological Survey rock standards. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 31: 289-308.
- Flanagan, F.J. 1976. Descriptions and analyses of eight new USGS rock standards. *U.S. Geol. Survey Prof. Paper*, 840, 192 p.
- Flanagan, F.J. 1984. Three USGS mafic rock samples, W-2, DNC-1 and BIR-1. *U.S. Geol. Survey Bull.*, 1623, 54 p.
- Garbe-Schönberg, C.D. 1993. Simultaneous determination of thirty-seven trace elements in twenty-eight international rock standards by ICP-MS. *Geostand. Newslett.*, 17: 81-97.
- Gast, P.W., Hubbard, N.J. y Wiesmann, H., E. 1970. Chemical composition and petrogenesis of basalts from Tranquility Base. En: Proceedings of the Apollo 11 Lunar Science Conference (Ed. A.A. Levinson), *Geochem. Cosmochim Acta*, Supplement 1: 1143-1163.
- Genaro, M.C. 1995. Reversed-phase ion pair and ion-interaction chromatography, en: Advances in Chromatography (Ed. P.R. Brown y E. Grushka), Vol. 35. Marcel Dekker, New York, 343-381.
- Geyh, M.A. y Schleicher, H. 1990. Absolute age determination. Springer-Verlag, Berlin, 503 p.
- Gladney, E.S., Jones, E.A., Nickell, E.J. y Roelandts, I. 1990. 1988 Compilation of elemental concentration data for USGS basalt BCR-1. *Geostand. Newslett.*, 14: 209-359.
- Gladney, E.S., Jones, E.A., Nickell, E.J. y Roelandts, I. 1991. 1988 Compilation of elemental concentration data for USGS DTS-1, G-1, PCC-1 and W-1. *Geostand. Newslett.*, 15: 199-396.
- Govett, G.J.S. 1983. Handbook of Exploration Geochemistry. Vol. 3: Rock Geochemistry in Mineral Exploration. Elsevier, Amsterdam, 216 p.
- Govindaraju, K. 1987. 1987 Compilation on Ailsa Craig granite AC-E with the participation of 128 GIT-IWG laboratories. *Geostand. Newslett.*, 11: 213-255.
- Govindaraju, K. 1989. 1989 Compilation of working values and sample description for 272 geostandards. *Geostand. Newslett.*, 13 (Special Issue): 1-113.
- Govindaraju, K. 1995. 1995 Working values with confidence limits for twenty-six CRPG, ANRT and IWG-GIT. *Geostand. Newslett.*, 19 (Special Issue): 1-32.
- Govindaraju, K., Potts, P.J., Webb, P.C. y Watson, J.S. 1994. 1994 Report on Whin Sill dolerite WS-E from England and Pitscurrie microgabbro PM-S from Scotland: Assessment by one hundred and four international laboratories. *Geostand. Newslett.*, 18: 211-300.
- Guenther, W.C. 1965. Concepts of statistical inference. McGraw-Hill, Tokyo, 353 p.
- Hall, G.E.M., Bonham-Carter, G.F., MacLaurin, A.I. y Ballantyne, S.B. 1990. Comparison of instrumental neutron activation analysis of geological materials with other multielement techniques. *Talanta*, 37: 135-155.

- Hanson, G.N. 1980. Rare earth elements in petrogenetic studies of igneous systems. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, **8**: 371-406.
- Haskin, L.A., Frey, F.A., Schmitt, R.A. y Smith, R.H. 1966. Meteoritic, solar and terrestrial rare-earth distributions. *Phys. Chem. Earth*, **7**: 167-321.
- Haskin, L.A., Haskin, M.A., Frey, F.A. y Wilderman, T.R. 1968. Relative and absolute terrestrial abundance of the rare-earths. En: *Origin and distribution of the elements* (Ed. L.H. Ahrens). Pergamon Press, New York, 889-912 p.
- Hearn, M.T.W. 1985. Ion-pair chromatography. Marcel Dekker, Inc., New York, 294 p.
- Heberling, S.S., Riviello, J.M., Shifen, M. e Ip, A.W. 1987. Separate lanthanides by ion chromatography. *Res. & Develop.*, **9**: 74-77.
- Henderson, P. 1982. Inorganic Geochemistry. Pergamon Press Ltd., Oxford, 353 p.
- Henderson, P. 1983. Rare Earth Element Geochemistry. *Developments in Geochemistry*, 2. Elsevier, Amsterdam, 499 p.
- Hillebrand, W.F. 1919. The analysis of silicate and carbonate rocks. *U.S. Geol. Surv. Bull.*, 700.
- Holm, P.E. 1985. The geochemical fingerprints of different tectonomagmatic environments using hygromagmatophile element abundances of tholeiitic basalts and basaltic andesites. *Chem. Geol.*, **51**: 303-323.
- Hsu, Z.F., Jia, X.P. y Hu, C.S. 1986. Simultaneous determination of light rare earths in monazite sand by densitometry on thin-layer chromatograms. *Talanta*, **33**: 455-457.
- Hutchinson, C.S. 1974. Laboratory handbook of petrographic techniques. John Wiley, New York, 527 p.
- Huheey, J.E. 1981. Química Inorgánica: Principios de estructura y reactividad. Harla (2a. edición en español), México, D.F., 950 p.
- Ingamells, C.O. y Pitard, F.F. 1986. Applied Geochemical Analysis. John Wiley, New York, 733 p.
- Irvine, T.N. y Baragar, W.R.A. 1971. A guide to the chemical classification of the common volcanic rocks. *Can. J. Earth Sci.*, **8**: 523-548.
- Ishida, K., Ninomiya, S. y Osawa, M. 1987. Thin-layer chromatographic behavior and separation of rare earths on silica gel in aqueous ammonium sulfate solution. *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **328**: 228-231.
- Itoh, S., Terashima, S., Imai, N., Kamioka, H., Mita, N., y Ando, A. 1993. 1992 Compilation of analytical data for rare-earth elements, scandium, yttrium, zirconium and hafnium in twenty-six GSJ reference samples. *Geostand. Newslett.*, **17**: 5-79.
- Jarvis, K.E. 1990. A critical evaluation of two sample preparation techniques for low-level determination of some geologically incompatible elements by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Chem. Geol.*, **83**: 89-103.
- Jenkins, R., Gould, R.W. y Gedcke, D. 1982. Quantitative X-Ray Spectrometry. Marcel-Dekker, New York, NY, 586 p.

- Jochum, K.P., Rehkämper, M. y Seufert, H.M. 1994. Trace element analysis of basalt BIR-1 by ID-SSMS, HPLC and LIMS. *Geostand. Newslett.*, 18: 43-51.
- Johnson, W.M. 1991. Use of geochemical reference materials in a Quality Control / Quality Assurance Program. *Geostand. Newslett.*, 15: 23-31.
- Kalantar, A.H., Gelb, R.I. y Alper, J.S. 1995. Biases in summary statistics of slopes and intercepts in linear regression with errors in both variables. *Talanta*, 42: 597-603.
- Kantipuly, C.J. y Westland, A.D. 1988. Review of methods for the determination of lanthanides in geological samples. *Talanta*, 35: 1-13.
- Kawabe, I., Inoue, T. y Kitamura, S. 1994. Comparison of REE analysis of GSJ carbonate reference rocks by ICP-AES and INAA: Fission and spectral interference in INAA determination of REE in geochemical samples with high U/REE ratios. *Geochem. J.*, 28: 19-29.
- Kirschenbaum, H. 1983. The classical chemical analysis of silicate rocks: the old and the new. *Geol. Surv. Bull.*, 1547: 1-55.
- Korkisch, J. 1969. Modern methods for the separation of rarer metal ions. Pergamon, Oxford, 624 p.
- Kumar, M. 1994. Recent trends in chromatographic procedures for separation and determination of rare earth elements: a review. *Analyst*, 119: 2013-2024.
- Kurasawa, H. 1968. A new silicate rock standard, JB-1, issued from the Geological Survey of Japan. *Geochem. J.*, 2: 185.
- Lagowski, J.J. 1973. Modern Inorganic Chemistry. Marcel Dekker, Inc., New York, 806 p.
- Le Bas, M.J., Le Maitre, R.W., Streckeisen, A., y Zanettin, B. 1986. A chemical classification of volcanic rocks based on the Total Alkali-Silica diagram. *J. Petrol.*, 27: 745-750.
- Le Bas, M.J., Le Maitre, R.W. y Woolley, A.R. 1992. The construction of the Total Alkali-Silica chemical classification of volcanic rocks. *Miner. Petrol.*, 46: 1-22.
- Le Maitre, R.W. 1976. The chemical variability of some common igneous rocks. *J. Petrol.*, 17: 589-637.
- Le Maitre, R.W., Bateman, P., Dudek, A., Keller, J., Le Bas, M.J., Sabine, P.A., Schmid, R., Sorensen, H., Streckeisen, A., Wolley, A.R. y Zanettin, B. 1989. A classification of igneous rocks and glossary of terms. Blackwell, Oxford, 145 p.
- Le Roex, A.P. y Watkins, R.T. 1990. Analysis of rare-earth elements in geological samples by gradient ion chromatography: an alternative to ICP and INAA. *Chem. Geol.*, 88: 151-162.
- Lindsay, S. 1992. High Performance Liquid Chromatography. Analytical Chemistry by Open Learning, John Wiley and Sons, Chichester, 337 p.
- Lister, B. 1982. Evaluation of analytical data: a practical guide for geoanalysts. *Geostand. Newslett.*, 6: 175-205.
- Lozano Santa Cruz, R., Verma, S.P., Girón, P., Velasco, F., Morán Zenteno, D., Viera, F. y Chavez, G. 1995. Calibración preliminar de Fluorescencia de Rayos-X para análisis cuantitativo de elementos mayores en rocas ígneas. *Actas INAGEQ*, 1: 203-208.

- MacKenzie, W.S., Donaldson, C.H. y Guilford, C. 1982. Atlas of igneous rocks and their textures. Longman Scientific & Technical, 148 p.
- Martin del Pozzo, A.L. 1989. Geoquímica y paleomagnetismo de la Sierra de Chichinautzin. Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias, UNAM, 148 p. + Apendices.
- Masuda, A. 1962. Regularities in variation of relative abundances of lanthanide elements and an attempt to analyse separation-index patterns of some minerals. *J. Earth Sci. Nagoya Univ.*, 10: 173-187.
- Mazzucotelli, A., Dadone, A., Frache, R. y Baffi, F. 1985. Determination of trace amounts of lanthanide in rocks and minerals by high-performance liquid chromatography. *J. Chromatogr.*, 349: 137-142.
- Melander, W.R. y Hovarth, C. 1985. Theory of Ion-Pair Chromatography. En: Ion-Pair Chromatography (Ed. M.T.W. Hearn). Marcel Dekker, Inc., New York, p. 27-77.
- Meyer, V.R. 1994. Practical High - Performance Liquid Chromatography. John Wiley , Chichester, 376 p.
- Middlemost, E.A.K. 1975. The Basalt Clan. *Earth Sci. Rev.*, 11: 337-364.
- Middlemost, E.A.K. 1989. Iron oxidation ratios, norms and the classification of the volcanic rocks. *Chem. Geol.*, 77: 19-26.
- Milán, M., Yáñez, C., Navarro-L., I. Verma, S.P. y Carrasco-Nuñez, G. 1993. Geología y geoquímica de elementos mayores de la caldera de Huichapan, Hidalgo, México. *Geofis. Int.*, 32: 261-276.
- Molnar, P. y Sykes, L.K. 1969. Tectonics of the Caribbean and Middle America region from focal mechanisms and seismicity. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 80: 1639-1684.
- Moraes, N.M.P. y Iyer, S.S. 1990. Determination of rare earth elements in USGS rock standards by isotope dilution mass spectrometry and comparison with neutron activation and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 236: 487-493.
- Mullen, E.D. 1983. MnO/TiO₂/P₂O₅: A minor element discriminat for basaltic rocks of oceanic environments and its implications for petrogenesis. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 62: 53-62.
- Nakamura, N. 1974. Determination of REE, Ba, Mg, Na, and K in carbonaceous and ordinary chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 38: 757-775.
- Negendank, J.F.W. 1972. Volcanics of the Valley of Mexico: description of some mexican volcanic rocks with special consideration of the opaques. Part I : Petrography of the volcanics. *N. Jb. Miner. Abh. (Stuttgart)*, 116: 308-320.
- Ninomiya, S., Takeda, N. y Ishida, K. 1988 . Thin-layer chromatographic behaviour and separation of rare earths in silica gel-aqueous alkali metal nitrate systems. *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, 332: 798-801.
- Olsen, K.H. (Ed.) 1995. Continental rifts: evolution, structure, tectonics. Developments in Geotectonics 25. Elsevier, Amsterdam, 350 p.
- Orozco, M.T. 1996. Aplicabilidad de diagramas de discriminación tectonomagmática a zonas con tipo de vulcanismo híbrido. *Actas INAGEQ*, 2: 23-25.
- Pearce, J.A. y Cann, J.R. 1973. Tectonic setting of basic volcanic rocks determined using trace element analyses. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 19: 290-300.

- Pearson, E.S. y Hartley, H.O. (Eds.) 1976. *Biometrika tables for statisticians*,: Volúmen 1. Cambridge University Press, Londres, 270 p.
- Peccerillo, R. y Taylor, S.R. 1976. Geochemistry of Eocene calc-alkaline volcanic rocks from the Kastamonu area, northern Turkey. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **58**: 63-81.
- Pires, M.A.F. y Abrao, A. 1991. Determination of REE by ion-chromatography. *Proceedings of the 3rd. General Congress on Nuclear Energy, Rio de Janeiro (Brasil)*, 2324.
- Poldervaart, A. y Parker, A.B. 1964. The crystallization index as a parameter of igneous differentiation in binary variation diagrams. *Amer. J. Sci.*, **262**: 281-289.
- Poole, C.F. y Poole, S.K. 1991. *Chromatography today*. Elsevier, Amsterdam, 1026 p.
- Potts, P.J. 1987. *A Handbook of Silicate Rock Analysis*. Blackie, Londres, 454 p.
- Potts, P.J. y Kane, J.S. 1992. Terminology for geological reference material values: A proposal to the International Organisation for Standardisation (ISO), producers and users. *Geostand. Newslett.*, **16**: 333-341.
- Potts, P.J., Tindle, A.G. y Webb, P.C. 1992. *Geochemical Reference Material Compositions*. Whittles Publishing Services, CRC Press Inc., Caithness, 313 p.
- Ramsey, M.H., Potts, P.J., Webb, P.C., Watkins, P., Watson, J.S. y Coles, B.J. 1995. An objective assessment of analytical method precision: comparison of ICP-AES and XRF for the analysis of silicate rocks. *Chem. Geol.*, **124**: 1-19.
- Richardson, S.M. y McSween, H.Y. 1989. *Geochemistry: pathways and processes*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, 488 p.
- Rickwood, P.C. 1989. Boundary lines within petrologic diagrams which use oxides of major and minor elements. *Lithos*, **22**: 247-263.
- Ripley, B.D. y Thompson, M. 1987. Regression techniques for the detection of analytical bias. *Analyst*, **112**: 377-383.
- Robards, K., Starr, P. y Patsalides, E. 1991. Metal determination and metal speciation by liquid chromatography. *Analyst*, **116**: 1247-1273.
- Rollinson, H.R. 1993. *Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation*. Longman Scientific & Technical, Essex, 352 p.
- Samaniego-M., R.D. 1991. *Aparatos volcánicos de la parte central del Cinturón Volcánico Mexicano*. Tesis profesional, E.S.I.A.-I.P.N., 76 p. + Apéndices.
- Savvin, S.B. 1961. Analytical use of Arsenazo III. Determination of thorium, zirconium, uranium and rare earth elements. *Talanta*, **8**: 673-685.
- Savvin, S.B. 1964. Analytical applications of Arsenazo III - Part II: determination of thorium, uranium, protactinium, neptunium, hafnium and scandium. *Talanta*, **11**: 1-6.
- Schoenmakers, P.J., Strasters, J.K. y Bartha, A. 1988. Correction of the resolution function for non-ideal peaks. *J. Chromatogr.*, **458**: 355-370.

- Shanon, R.D. 1976.** Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr.*, **A32**: 751-767.
- Shelley, D. 1995.** Igneous and metamorphic rocks under the microscope. Chapman and Hall, 324 p.
- Stoch, H. y Steele, T.W. 1978.** Analyses, by several laboratories, of three ferromanganese slags. *NIM South Afr. Rep.*, **1965**: 1-34.
- Sutarno, R. y Steger, H.F. 1985a.** The use of certified reference materials in the verification of analysis data and methods. *Talanta*, **32**: 439-445.
- Sutarno, R. y Steger, H.F. 1985b.** Validation of accuracy by interlaboratory programme. *Talanta*, **32**: 1088-1091.
- Thompson, M. 1982.** Regression methods in the comparison of accuracy. *Analyst*, **107**: 1169-1180.
- Thompson, M. 1988.** Variation of precision with concentration in an analytical system. *Analyst*, **113**: 1579-1587.
- Thompson, M. y Howarth, R.J. 1976.** Duplicate analysis in geochemical practice. Part 1: Theoretical approach and estimation of analytical reproducibility. *Analyst*, **101**: 690-698.
- Thompson, M. y Howarth, R.J. 1980.** The frequency distribution of analytical error. *Analyst*, **105**: 1188-1195.
- Thornton, C.P. y Tuttle, O.F. 1960.** Chemistry of igneous rocks, I. Differentiation index. *Amer. J. Sci.*, **258**: 664-684.
- Tielrooy, J.A., Vleeschhouwer, P.H.M., Kraak, J.C. y Messen, M.J. 1988.** Determination of rare earth elements by high-performance liquid chromatography / inductively coupled plasma / atomic emission spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, **207**: 149-159.
- Tomura, K., Higuchi, H., Miyaji, N., Onuma, N. y Hamaguchi, H. 1968.** Determination of rare-earth elements in rock samples by neutron activation with lithium-drifted germanium detector after chemical group-separation. *Anal. Chim. Acta*, **41**: 217-228.
- Usuda, S. 1987.** Anion exchange behavior of the transplutonium and rare earth elements in nitric acid - methyl alcohol media at elevated temperature. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **111**: 399-410.
- Velasco, F. y Verma, S.P. 1993.** Aplicación del sistema GEOBAS al análisis estadístico de Elementos de las Tierras Raras en Muestras Internacionales de Referencia Geoquímica. *Geoffs. Int.*, **32**: 209-219.
- Velasco, F. y Verma, S.P. 1996a.** El análisis químico de materiales geológicos. *Educ. Quim.*, **7**: 180-184.
- Velasco, F. y Verma, S.P. 1996b.** Importance of skewness and kurtosis statistical tests for outlier detection and elimination in evaluation of Geochemical Reference Samples. *Math. Geol.*, en revisión.
- Verma, S.P. 1985.** Mexican Volcanic Belt. *Geoffs. Int.* (Special Volume on Mexican Volcanic Belt - Part 1), **24**: 7-18.
- Verma, S.P. 1987.** Mexican Volcanic Belt: Present state of knowledge and unsolved problems. *Geoffs. Int.* (Special Volume on Mexican Volcanic Belt - Part 3B), **26**: 309-340.

- Verma, S.P. 1990. Metodología para el estudio del Cinturón Volcánico Mexicano. *Bol. IIE*, **14**: 224-229.
- Verma, S.P. 1991a. Usefulness of liquid chromatography for determination of thirteen rare-earth elements in rocks and minerals. *Lanthan. Actin. Res.*, **3**: 237-257.
- Verma, S.P. 1991b. Determination of thirteen rare-earth elements by high performance liquid chromatography in thirty and of K, Rb, Cs, Sr, and Ba by isotope dilution mass spectrometry in eighteen international geochemical reference samples. *Geostand. Newslett.*, **15**: 129-135.
- Verma, S.P. 1996a. Geochemistry of subducting Cocos plate and the origin of subducting-unrelated mafic volcanism at volcanic front of central Mexican Volcanic Belt. *GSA Spec. Pap.* (Cenozoic volcanism and Tectonics of Mexico), en prensa.
- Verma, S.P. 1996b. Derivation of rare-earth values in GSJ peridotite JP-1 by outlier detection and rejection. *Geochem. J.*, sometido.
- Verma, S.P. 1996c. Uso y abuso de los diagramas de discriminación. *Actas INAGEQ*, **2**: 17-22.
- Verma, S.P., Carrasco-Núñez, G. y Milán, M. 1991. Geology and geochemistry of Amealco caldera, Qro., Mexico. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **47**: 161-181.
- Verma, S.P., Besch, T., Guevara, M. y Schulz-Dobrich, B. 1992. Determination of twelve trace elements in twenty-six and ten major elements in twenty-three international geochemical reference samples by X-ray fluorescence spectrometry. *Geostand. Newslett.*, **16**: 301-309.
- Verma, S.P., Lozano-Santa Cruz, R., Girón-García, P. y Velasco, F. 1996. Determination of thirteen trace and ten major elements in thirty-nine igneous geochemical reference samples by X-ray fluorescence spectrometry. *Geostand. Newslett.*, sometido.
- Verma, S.P. y Navarro-L., I. 1993. Norma CIPW: nuevo programa de cómputo. Memorias 3er. Congreso Nacional de Geoquímica, México, D.F., Instituto de Geofísica, UNAM: 117-119.
- Verma, S.P. y Velasco, F., 1996. Review of analytical techniques for the determination of rare earth elements in geological samples and their statistical evaluation, en preparación para *Earth Sciences Reviews*.
- Walpole, R.E. y Myers, R.H. 1992. Probabilidad y estadística. 3a. Edición española, McGraw-Hill, México, D.F., 797. p.
- Wang, J. y Hu, Z. 1988. Study of mono (2-ethylhexyl) phosphate system in thin-layer chromatographic separation of rare earth elements. *Fenxi Huaxue*, **16**: 740-742.
- Wang, P. y Glover, L. 1992. A tectonics test of the most commonly used geochemical discriminant diagrams and patterns. *Earth. Sci. Rev.*, **33**: 111-131.
- Watkins, R.T. y Le Roex, A.P. 1993. Rare earth element concentrations in USGS and CCRMP igneous rock standards determined by High Performance Ion Chromatography. *Geostand. Newslett.*, **17**: 105-111.
- Watkins, R.T. Ridley, M.K., Pougnet, B. y Willis, J.P. 1996. Determination of rare earth elements in coal using microwave digestion and gradient ion chromatography. *Chem. Geol.*, sometido.
- Washington, B.S. 1918. Manual of the chemical analysis of rocks. John Wiley, New York, 120 p.

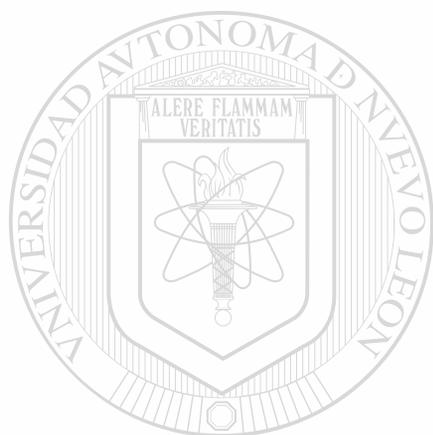
Wilson, M. 1989. *Igneous petrogenesis: a global tectonics approach*. Harper Collins Academic, Londres, 456 p.

Wimmenauer, W. 1985. *Petrographie der magmatischen und metamorphen gesteine*. Ferdinand Enke Verlag, Freiburg, 382 p.

Wright, J.B. 1969. A simple alkalinity ratio and its application to questions of non-orogenic granite genesis. *Geol. Mag.*, 106: 370-384.

Yan, S., Lin, F., Zhang, H., Li, X. y Zhang, S. 1988. Applications of pressurized cation-exchange chromatography for fission yield determination. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 124: 187-195.

Yoshida, K. y Haraguchi, H. 1984. Determination of rare earth elements by liquid chromatography / inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Anal. Chem.*, 56: 2580-2585.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

ANEXO 1: Composición química de MIRG

Valores de concentración para elementos mayores, propuestos por Govindaraju (1989), en las veinticuatro MIRG utilizadas en los tratamientos estadísticos¹.

MIRG	%SiO ₂	%Al ₂ O ₃	%Fe ₂ O ₃ t ²	%MnO	%MgO	%CaO	%Na ₂ O	%K ₂ O	%TiO ₂	%P ₂ O ₅
G-1	72.44	14.22	1.94	0.028	0.36	1.37	3.33	5.50	0.27	0.083
W-1	52.46	15.00	11.11	0.167	6.62	11.0	2.16	0.64	1.07	0.13
AGV-1	58.79	17.14	6.76	0.092	1.53	4.94	4.26	2.91	1.05	0.49
BCR-1	54.06	13.64	13.41	0.092	1.53	4.94	4.26	2.91	1.05	0.49
G-2	69.08	15.38	2.66	0.032	0.75	1.96	4.08	4.48	0.48	0.14
GSP-1	67.15	15.10	4.29	0.04	0.96	2.07	2.8	5.51	0.65	0.28
BHVO-1	49.94	13.80	12.23	0.168	7.23	11.40	2.26	0.52	2.71	0.273
BIR-1	47.77	15.35	11.26	0.171	9.68	13.24	1.75	0.027	0.96	0.046
W-2	52.44	15.35	10.74	0.163	6.37	10.87	2.14	0.627	1.06	0.131
JG-1	72.30	14.20	2.14	0.063	0.74	2.18	3.39	3.97	0.26	0.097
JG-1a	72.19	14.22	2.05	0.06	0.69	2.13	3.41	4.01	0.25	0.08
JG-2	76.95	12.41	0.92	0.015	0.04	0.8	3.55	4.72	0.04	0.002
JG-3	67.1	15.52	3.73	0.072	1.79	3.76	4.03	2.63	0.48	0.12
JB-1	52.17	14.53	8.97	0.16	7.73	9.29	2.79	1.43	1.34	0.26
JB-1a	52.16	14.51	9.10	0.15	7.75	9.23	2.74	1.42	1.3	0.26
JB-2	53.2	14.67	14.34	0.2	4.66	9.89	2.03	0.42	1.19	0.1
JB-3	51.04	16.89	11.88	0.16	5.2	9.86	2.82	0.78	1.45	0.29
JR-1	75.41	12.89	0.96	0.1	0.09	0.63	4.1	4.41	0.1	0.02
JR-2	75.65	12.82	0.86	0.11	0.05	0.45	4.03	4.45	0.09	0.01
JA-1	64.06	14.98	6.95	0.15	1.61	5.68	3.86	0.78	0.87	0.16
JA-2	56.18	15.32	6.14	0.11	7.68	6.48	3.08	1.8	0.67	0.15
JA-3	62.26	15.57	6.59	0.106	3.65	6.28	3.17	1.41	0.68	0.11
JP-1	42.39	0.62	8.34	0.12	44.72	0.56	0.021	0.0033	-	-
JGb-1	43.44	17.66	15.16	0.17	7.83	11.98	1.23	0.24	1.62	0.05

¹ En esta tabla no se incluyen datos de concentración de especies volátiles: H₂O+, H₂O- y CO₂

² %Fe₂O₃t = %Fe₂O₃ + %FeO (expresado como %Fe₂O₃)

ANEXO 2: Estadística

2.1 Parámetros estadístico básicos en una población (Davis, 1973; Lister 1982)

1. N = Número total de datos analíticos de la población.
2. x_i = i -ésimo dato analítico de la población, $i = 1, 2, 3, \dots, N$.
3. \bar{x} = Media aritmética del total de datos en la población.

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N}$$

4. s = Desviación estándar del total de datos en la población.

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

5. %Rsd = Desviación estándar relativa de la media estadística.

$$\%Rsd = \frac{s}{\bar{x}} * 100$$

6. Sk = Coeficiente de sesgo o "skewness" de la población.

$$Sk = \sqrt{b_1} = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^3}{Ns^3}$$

7. Ku = Coeficiente de aplastamiento o "kurtosis" de la población.

$$Ku = b - 3 = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^4}{Ns^4} - 3$$

2.2 Pruebas estadísticas (Dybczynski, 1980; Davis, 1973)

2.2.1 Pruebas para la detección de valores erróneos y evaluación de normalidad en una distribución de datos

Si se realiza una serie de N determinaciones de una especie química en una muestra de alta homogeneidad, tanto en el caso de replicas obtenidas en un mismo laboratorio o mediciones realizadas en un cierto número de laboratorios e independientes entre sí, los resultados variarán. Errores de muestreo, variaciones instrumentales, diferentes analistas, etc. producirán una distribución continua de resultados, que en la mayoría de los casos tendrá características cercanamente normales. En este tipo de poblaciones, la media aritmética \bar{x} es un buen estimador de la concentración de la especie en la muestra y su desviación estándar asociada s proporciona una idea sobre el error del estimador.

Los coeficientes de Sk y Ku , dependientes de N , son utilizados para evaluar el grado de normalidad de una población de datos (Barnett y Lewis, 1987). En una distribución perfectamente normal el coeficiente de sesgo será $Sk = 0$. Por otro lado, una distribución perfectamente normal presentará un coeficiente de aplastamiento $Ku = 0$ o de tipo mesocúrtico. Una distribución con $Ku > 0$ se considera como de tipo leptocúrtico, mientras que si $Ku < 0$ tendrá características platicúrticas.

Pearson y Hartley (1976) han establecido valores críticos de Sk y Ku a diferentes niveles de confianza (99%, 95%, etc.), arriba de los cuales las diferencias entre la población estudiada y una perfectamente normal son significativas. Estos valores se reportan para poblaciones con N desde 5 hasta 2000 datos.

Las discordancias significativas se relacionan a la presencia de un valor aberrante (el cual puede ser x_1 o x_N) y que debe ser eliminado para que la distribución tienda a la idealidad. Para distribuciones con mas de un valor aberrante, la prueba es aplicada iterativamente hasta alcanzar la "normalidad".

En el presente estudio las pruebas de Sk y Ku se aplicaron de manera iterativa a un nivel de confianza del 95%, hasta que ambos coeficientes presentan desviaciones no significativas con la idealidad.

De existir, en un ciclo de aplicación, una discordancia significativa detectada por Sk , es decir cuando el coeficiente calculado resultó mayor en magnitud que el valor crítico reportado, el valor máximo (Sk calculado presenta signo positivo) o el mínimo (Sk calculado presenta signo negativo) de la población fue eliminado.

En el caso de que una desviación significativa fue detectada por Ku en un ciclo, es decir que el coeficiente calculado resultó mayor en magnitud que el valor crítico reportado, se eliminó el dato extremo (x_1 o x_n) que se encontró más alejado de la media, \bar{x} .

2.2.2 Prueba-t para dos muestras de datos

Esta prueba estadística se realiza para establecer si dos muestras de datos, N_1 y N_2 , pertenecen a una misma población ($H_0: \mu_1 = \mu_2$) o, si por el contrario, las medias de ambas muestras presentan diferencias significativas ($H_1: \mu_1 \neq \mu_2$). De esta forma, el parámetro t es evaluado de la forma:

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{s_p \sqrt{(1/N_1) + (1/N_2)}}$$

y en donde s_p es un estimador combinado de desviación estándar para ambas poblaciones y el cual está expresado por:

$$s_p^2 = \frac{(N_1 - 1)s_1^2 + (N_2 - 1)s_2^2}{N_1 + N_2 - 2}$$

El valor t calculado es comparado contra un valor crítico t para un número de grados de libertad, $v = N_1 + N_2 - 2$, y a un nivel de confianza específico (99%, 95%, etc.). Si el parámetro t calculado es menor que el valor crítico, no existirá una diferencia significativa entre las medias (H_0) y por lo tanto ambas muestras pertenecen a la misma población. Por otro lado, cuando el valor t calculado es mayor que el valor crítico (H_1), existirá una diferencia significativa y por tal motivo las poblaciones no podrán ser mezcladas. La prueba-t puede ser aplicada si se cumplen las siguientes condiciones:

1. Los datos de ambas muestras hayan sido seleccionados al azar.
2. La distribución de ambas muestras debe presentar características normales.
3. No debe existir una diferencia significativa entre las varianzas de ambas muestras. Esta condición puede ser fácilmente comprobada mediante la aplicación de una prueba-F.

2.2.3 Prueba-F para dos muestras de datos

Esta prueba estadística se aplica a dos muestras de datos, con el objeto de establecer si sus varianzas son equivalentes ($H_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2$) o, si por el contrario, existen diferencias significativas entre ellas ($H_1: \sigma_1^2 \neq \sigma_2^2$). La prueba consiste en calcular el parámetro F, expresado por la ecuación:

$$F = \frac{\sigma_1^2}{\sigma_2^2}$$

y compararlo a un valor crítico F , con $v_1 = N_1 - 1$ y $v_2 = N_2 - 1$ grados de libertad, a un nivel de confianza específico (99%, 95%, etc). Si el valor F calculado es menor en magnitud que el valor crítico F reportado, no existe una evidencia para concluir que las varianzas de las muestras son diferentes.

ANEXO 3 : Valores de normalización (en ppm) para lantánidos utilizados en los diagramas de Masuda - Coryell (Masuda, 1962; Coryell et al., 1963)

Lantánido	Nakamura (1974) ^a	Haskin <i>et al.</i> (1968) ^b
La	0.329
Ce	0.865
Pr	0.112
Nd	0.63
(Pm)
Sm	0.203
Eu	0.077
Gd	0.276
Tb	0.047
Dy	0.343
Ho	0.07
Er	0.225
Tm	0.03
Yb	0.22
Lu	0.0339

^aLantánidos medidos por MS, en su variante de dilución isotópica.

^bLantánidos medidos por NM, en su variante de activación de neutrones instrumental.

