

Cada solución fue inyectada, bajo las condiciones de gradiente binario, en tres volúmenes distintos (50, 100 y 250  $\mu$ l) 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  $\mu$ l 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 periodo 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 ( $\leq 30$  min). La Tabla 4.2 presenta los valores promedio obtenidos para estos parámetros, a partir de los cromatogramas de calibración.

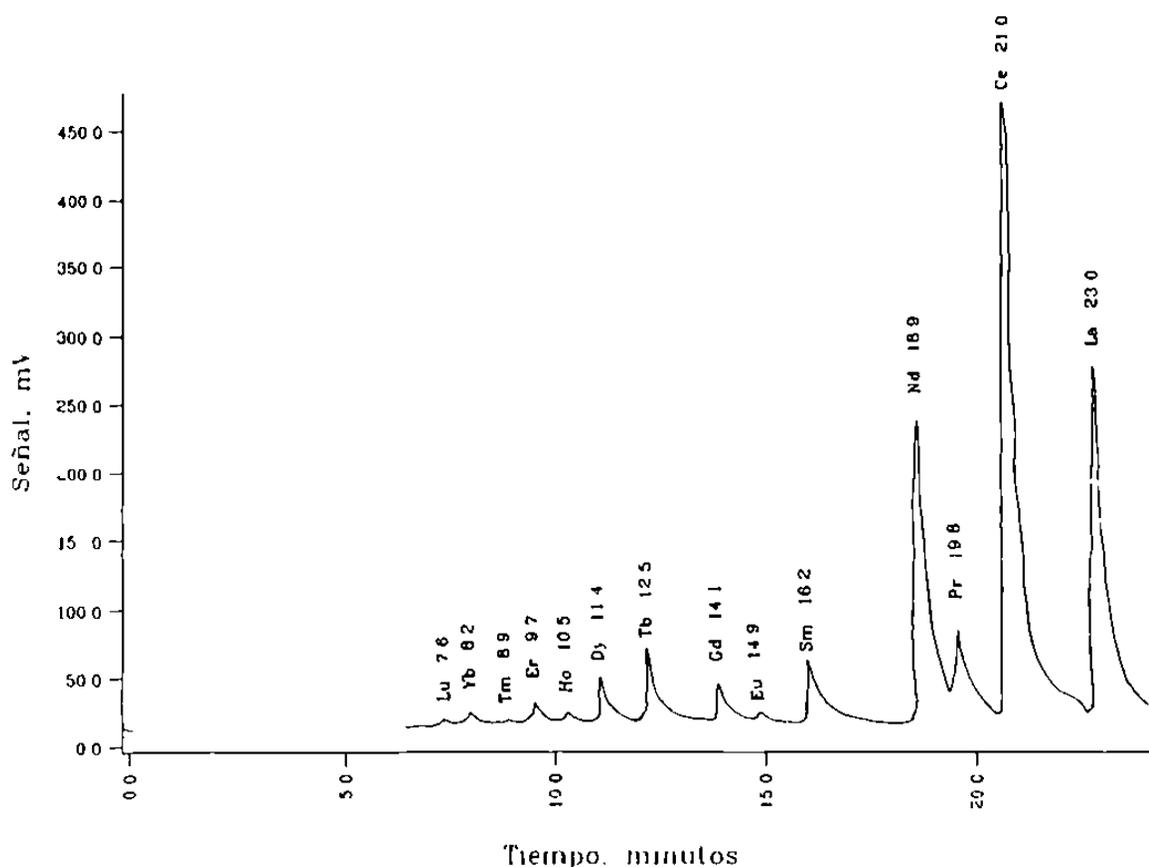


Figura 4.3 : Separación de lantánidos para el estándar STD-2 (250  $\mu$ l) por el método LC. Condiciones: fase estacionaria Nucleosil 100-5 C18; fase móvil, A = 0.05 M HIBA, 0.01 M OS (pH 3.8), B = 0.5 M HIBA, 0.01 M OS (pH 3.8); gradiente lineal de A  $\rightarrow$  B en 25 min; reacción post-columna 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	$t_R$	$t'_R$ <sup>(1)</sup>	$k'$ <sup>(2)</sup>
La	24	$22.9 \pm 0.3$	$19.5 \pm 0.4$	5.8
Ce	24	$20.9 \pm 0.3$	$17.5 \pm 0.4$	5.2
Pr	24	$19.7 \pm 0.3$	$16.3 \pm 0.4$	4.8
Nd	24	$18.8 \pm 0.3$	$15.4 \pm 0.4$	4.6
Sm	24	$16.1 \pm 0.4$	$12.7 \pm 0.4$	3.8
Eu	24	$14.8 \pm 0.5$	$11.4 \pm 0.5$	3.4
Gd	24	$14.0 \pm 0.5$	$10.6 \pm 0.5$	3.1
Tb	24	$12.4 \pm 0.5$	$9.0 \pm 0.5$	2.7
Dy	22	$11.5 \pm 0.3$	$8.1 \pm 0.4$	2.4
Ho	20	$10.7 \pm 0.4$	$7.4 \pm 0.4$	2.2
Er	20	$10.0 \pm 0.4$	$6.6 \pm 0.4$	2.0
Tm	20	$9.1 \pm 0.5$	$5.8 \pm 0.5$	1.7
Yb	20	$8.4 \pm 0.5$	$5.0 \pm 0.5$	1.5
Lu	18	$7.8 \pm 0.5$	$4.4 \pm 0.5$	1.3

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

(2) El valor de  $\alpha$  entre los picos es  $\sim 1.1$ .

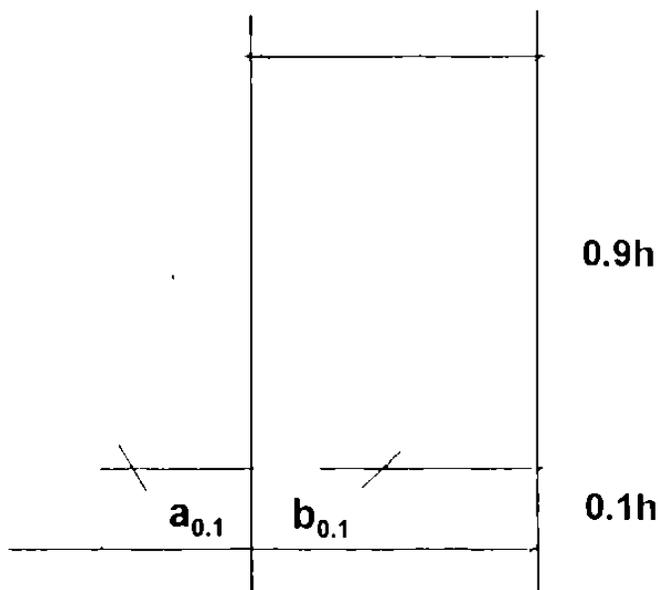


Figura 4.4 : Pico cromatográfico asimétrico. Las distancias  $a_{0.1}$ ,  $b_{0.1}$  y  $0.1h$  se definen en el texto.

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 C<sub>18</sub>), en un trabajo de rutina presenta valores de  $N \sim 7000$  y  $H \sim 0.02$  mm. Estos valores son comparables con los obtenidos experimentalmente ( $5000 \leq N \leq 10,000$  y  $0.05 \text{ mm} \leq H \leq 0.025$  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).

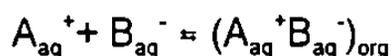
Tabla 4.3 : Resolución entre pares de picos cromatográficos.

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.

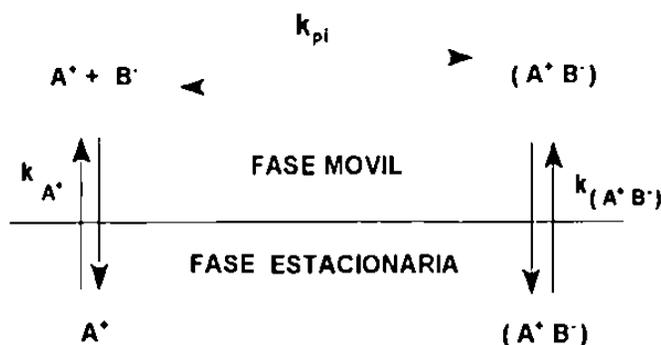


Figura 4.5 : Modelo general de retención para un especie que participa en un equilibrio químico secundario de tipo "par iónico".  $A^+$  = especie iónica,  $B^-$  = modificador,  $A^+B^-$  = estructura de "par - iónico",  $k_{A^+}$  = constante de distribución para  $A^+$ ,  $k_{(A^+B^-)}$  = constante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

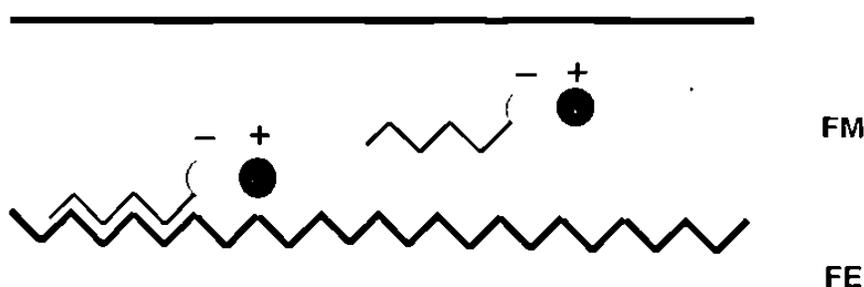


Figura 4.6 : Mecanismo de retención en Cromatografía de "Par-Iónico": modelo de par iónico, (Bidlingmeyer, 1980). FM = Fase móvil y FE = Fase estacionaria.

**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).

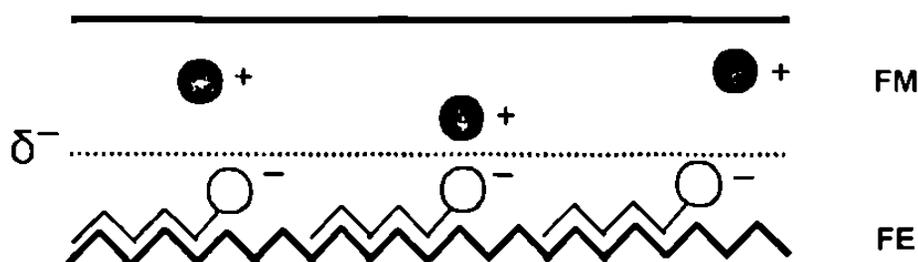


Figura : 4.7 : Mecanismo de retención en Cromatografía de "Par-Iónico": modelo de intercambio iónico dinámico (Bidlingmeyer, 1980). Las claves se reportan en la Figura 4.6.

**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.

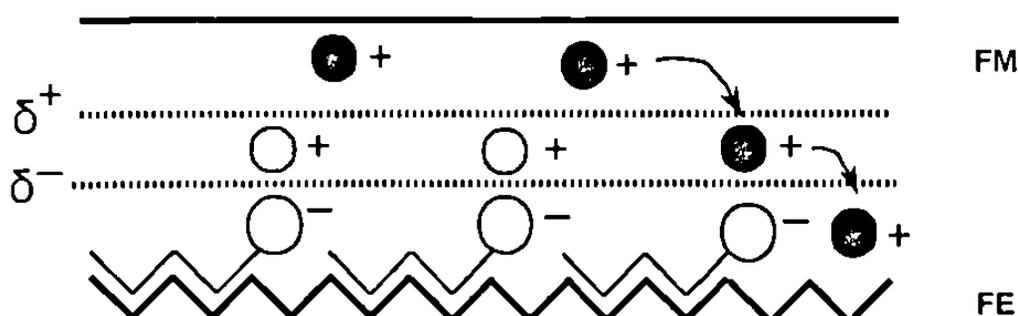


Figura 4.8 : Mecanismo de retención en Cromatografía de "Par-Iónico": modelo de interacción iónica (Bidlingmeyer, 1980). Las claves se reportan en la Figura 4.6.

### 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.

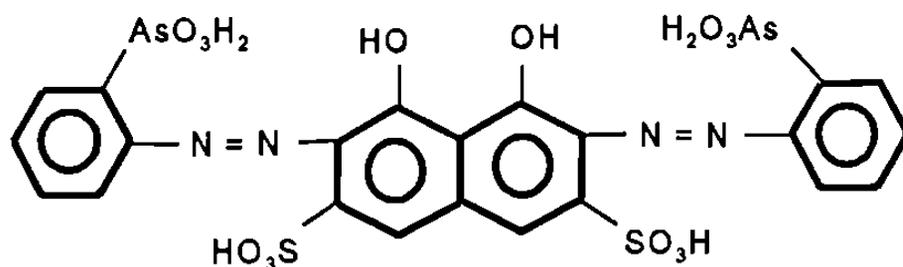


Figura 4.9 : Estructura del agente quelatante Arsenazo III.

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.

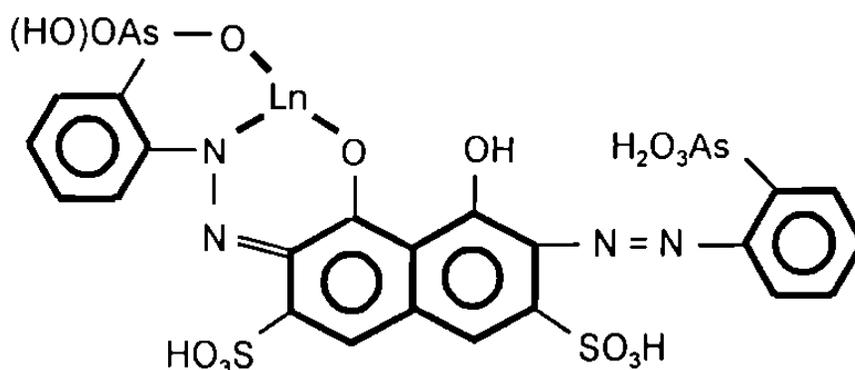


Figura 4.10 : Coordinación N,O,O del agente quelatante Arsenazo III con los lantánidos.

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  $\epsilon$  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%.

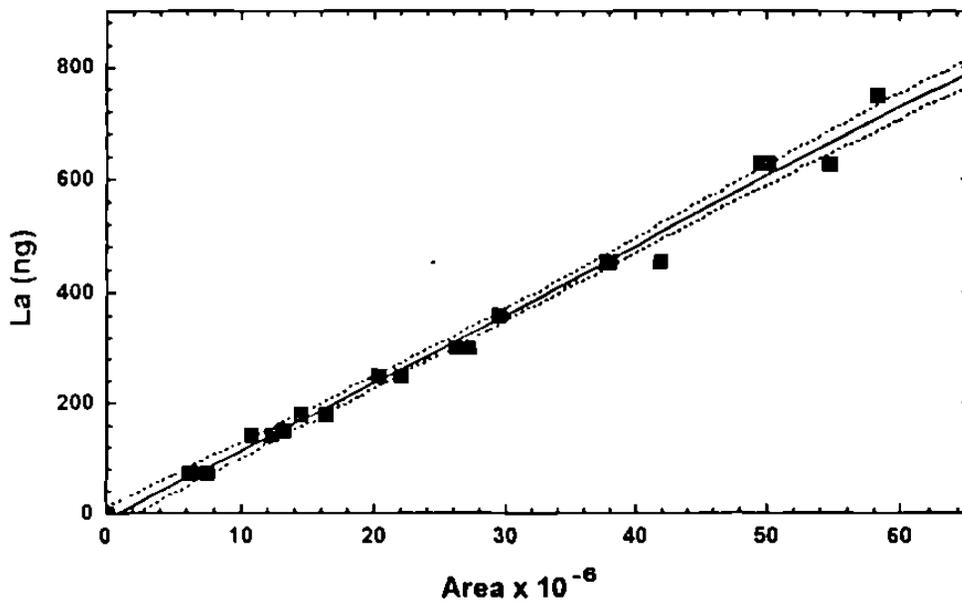


Figura 4.11 : Curva de calibración (concentración vs. área) para La.

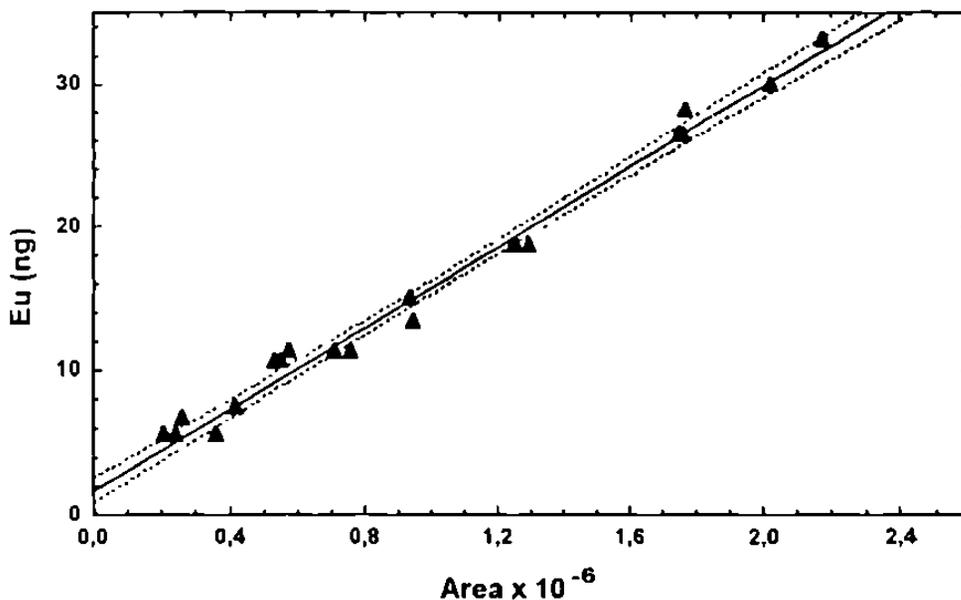


Figura 4.12 : Curva de calibración (concentración vs. área) para Eu.

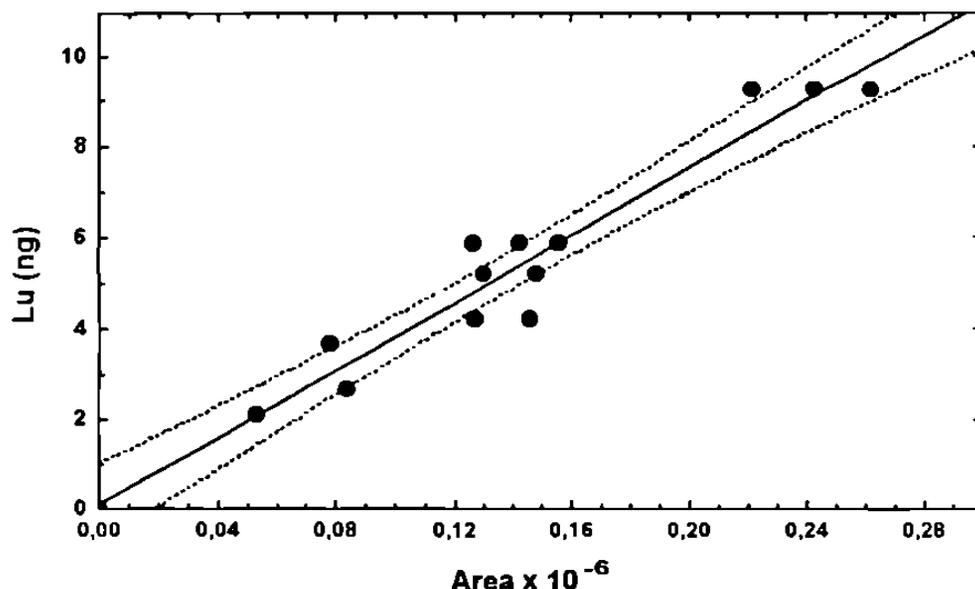


Figura 4.13 : Curva de calibración (concentración vs. área) para Lu.

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  $HNO_3$  y 0.1 ml  $HClO_4$  concentrados. Posteriormente, el residuo de la digestión es evaporado y recuperado con ~1.0 ml  $HNO_3$ . 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  $HNO_3$  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  $\mu$ l) son inyectadas en el sistema LC.

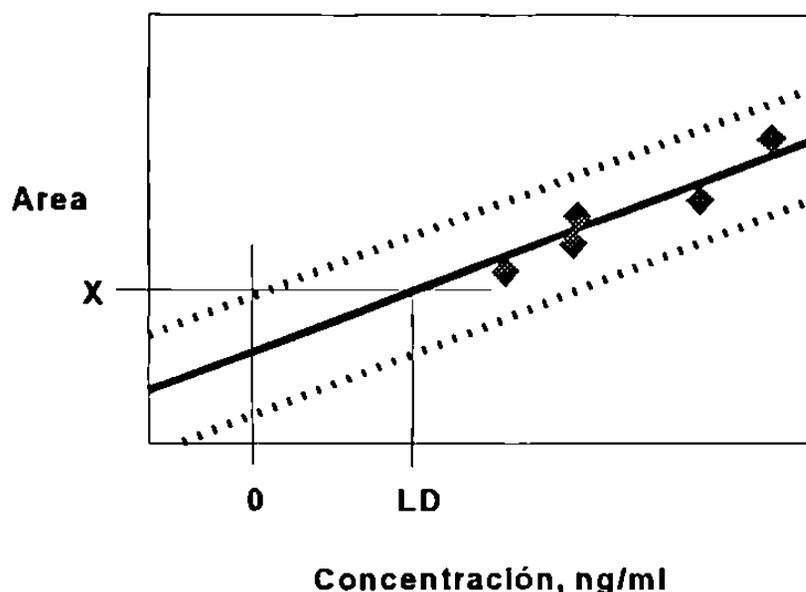


Figura 4.14 : Modelo de estimación para límites de detección (LD, ng). La línea continua gruesa representa la recta de regresión, líneas discontinuas gruesas representan las rectas de probabilidad al 95% y x es la intersección de la concentración "cero" con la línea de probabilidad al 95% superior.

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 ( $P_{2,l}$ ) para dos MIRG (BIR-1 y GSP-1).**

Lantánido	LD (ng)	Basalto BIR-1 <sup>a,c</sup>		Granodiorita GSP-1 <sup>b,c</sup>	
		$P_{2,l}$	$C_1$	$P_{2,l}$	$C_1$
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

<sup>a</sup>Cálculos efectuados suponiendo  $P_1 = 60.0$  mg,  $V_1 = 0.1$  ml y  $V_2 = 250$   $\mu$ l.

<sup>b</sup>Cálculos efectuados suponiendo  $P_1 = 40.0$  mg,  $V_1 = 0.5$  ml y  $V_2 = 100$   $\mu$ l.

<sup>c</sup>Los 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  $h\vartheta_0$ , por cuanto, son expulsados cuando  $h\vartheta_0 > E_K, E_L, \text{etc.}$ , 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  $\lambda_i$  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.

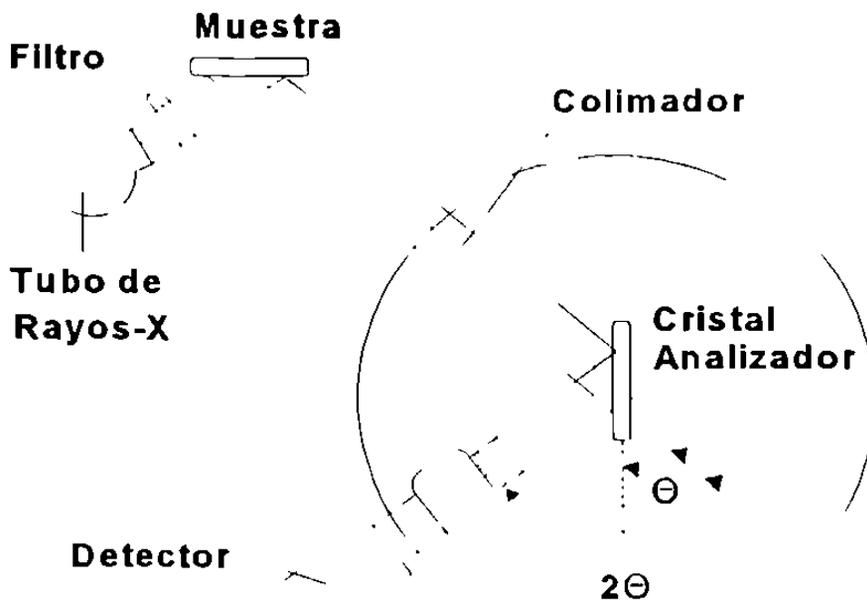


Figura 5.1 : Espectrómetro de XF, tipo dispersivo de longitud de onda (Cullity, 1978).

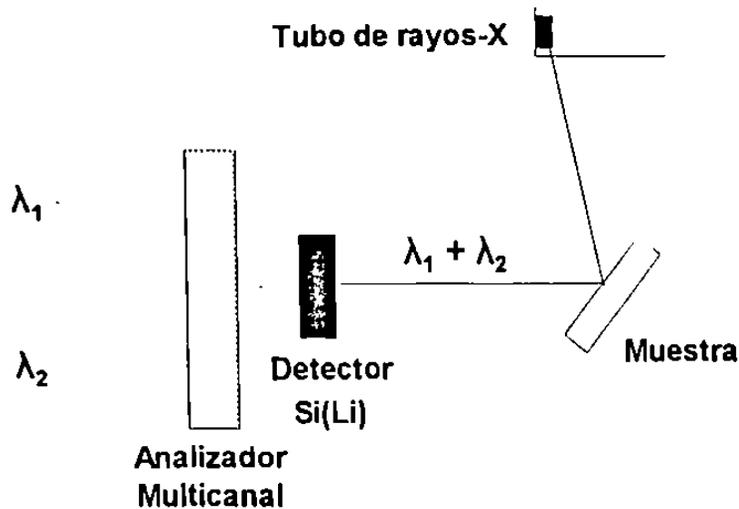


Figura 5.2 : Espectrómetro de XF, tipo dispersivo de energía (Cullity, 1978).

El análisis químico (no-destrutivo) 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  $\lambda_A$ , proveniente de los átomos A de la muestra, tal que  $\lambda_B < \lambda_A$ . Obviamente, la intensidad de la línea característica  $\lambda_A$  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  $\mu\text{m}$  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  $-1^\circ$  y  $+1^\circ$  del ángulo  $2\theta$  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 ( $2\theta$ )	Angulo de Fondo ( $2\theta$ )	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  $\text{LiBO}_2$ , 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 período 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
	■	AN-G	anortosita
GIT-IWG	■	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
■		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 <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>t</sup>	MnO	MgO	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
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, K<sub>2</sub>O y P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). 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 <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>t</sup>	MnO	MgO	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
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, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y, algunas veces, MgO mostraron mayor dispersión.

Para SiO<sub>2</sub>, 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 TiO<sub>2</sub>, los errores fueron < 2%. La precisión para Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue mejor al 3%, excepto para una muestra (granito GH ~ 3.1%). El hierro total (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>t</sup>) 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 Na<sub>2</sub>O, 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 K<sub>2</sub>O, 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  $\sim 50$ ).

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):

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

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  $\leq 1$ , 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 <sub>2</sub>	49.3	0.4	0.75	1.22	50.7	0.58	1.14	rv
TiO <sub>2</sub>	2.39	0.01	0.59	0.06	2.40	0.08	3.30	rv
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.28	0.13	0.99	0.89	13.78	0.28	2.03	rv
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>t</sup>	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 <sub>2</sub> O	2.58	0.08	2.95	0.39	2.47	0.14	5.67	rv
K <sub>2</sub> O	1.02	0.01	1.37	0.17	1.00	0.06	6.00	rv
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	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 <sub>2</sub>	46.5	0.3	0.71	0.39	47.0	0.65	1.38	rv
TiO <sub>2</sub>	1.11	0.003	0.27	0.10	1.10	0.05	4.54	rv
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.87	0.13	0.77	0.29	17.15	0.48	2.80	rv
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>t</sup>	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 <sub>2</sub> O	2.34	0.03	1.41	1.18	2.08	0.11	5.29	rv
K <sub>2</sub> O	0.14	0.06	41.38	0.12	0.14	0.02	14.3	rv
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	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 %SiO<sub>2</sub> 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. SiO<sub>2</sub> en DTS-1, SST = 2.2; K<sub>2</sub>O 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).

## 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).

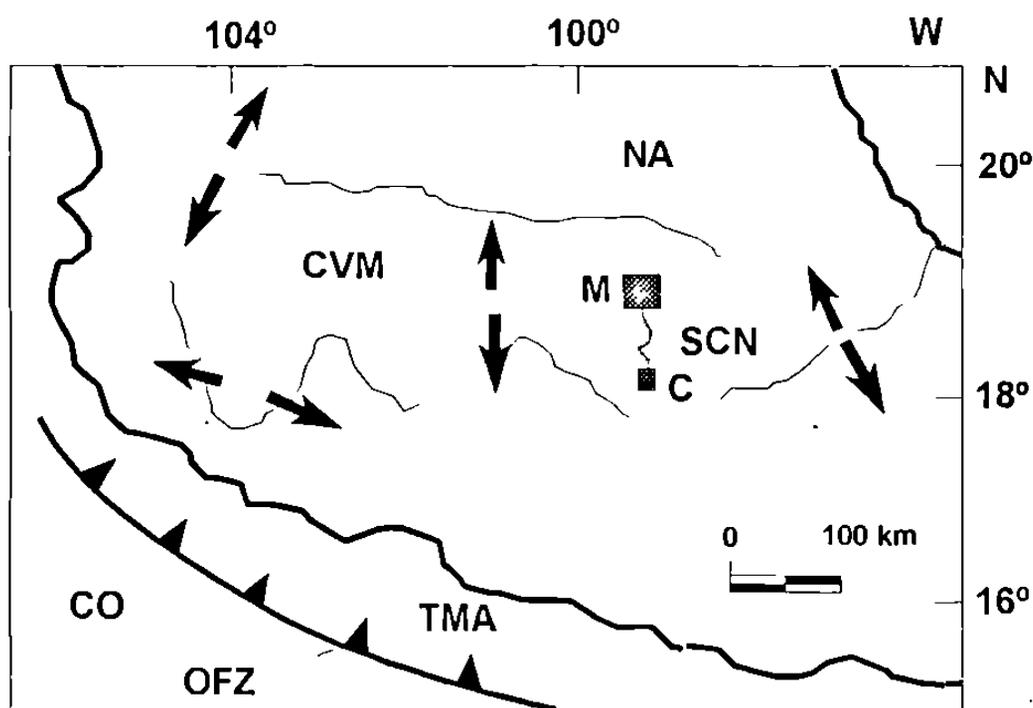


Figura 6.1 : Localización y actual ambiente tectónico del Cinturón Volcánico Mexicano (CVM; modificado de Verma, 1996). Claves: TMA = Trinchera mesoamericana; OFZ = Zona de fractura Orozco; CO = Placa de Cocos; NA = Placa norteamericana; M = Ciudad de México, C = Cuernavaca, Mor., SCN = Sierra de Chichinautzin. 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  $\sim 10$  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  $\sim 0.15$  conos/ $\text{km}^2$ . 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"	Cuatenampa
24	19°14'11"	98°52'33"	Cocotitlán
25	18°58'22"	98°59'49"	Tezontlala
26	19°02'39"	98°55'33"	El Tezilo
27	19°09'03"	98°56'02"	Texcalcoyonqui
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

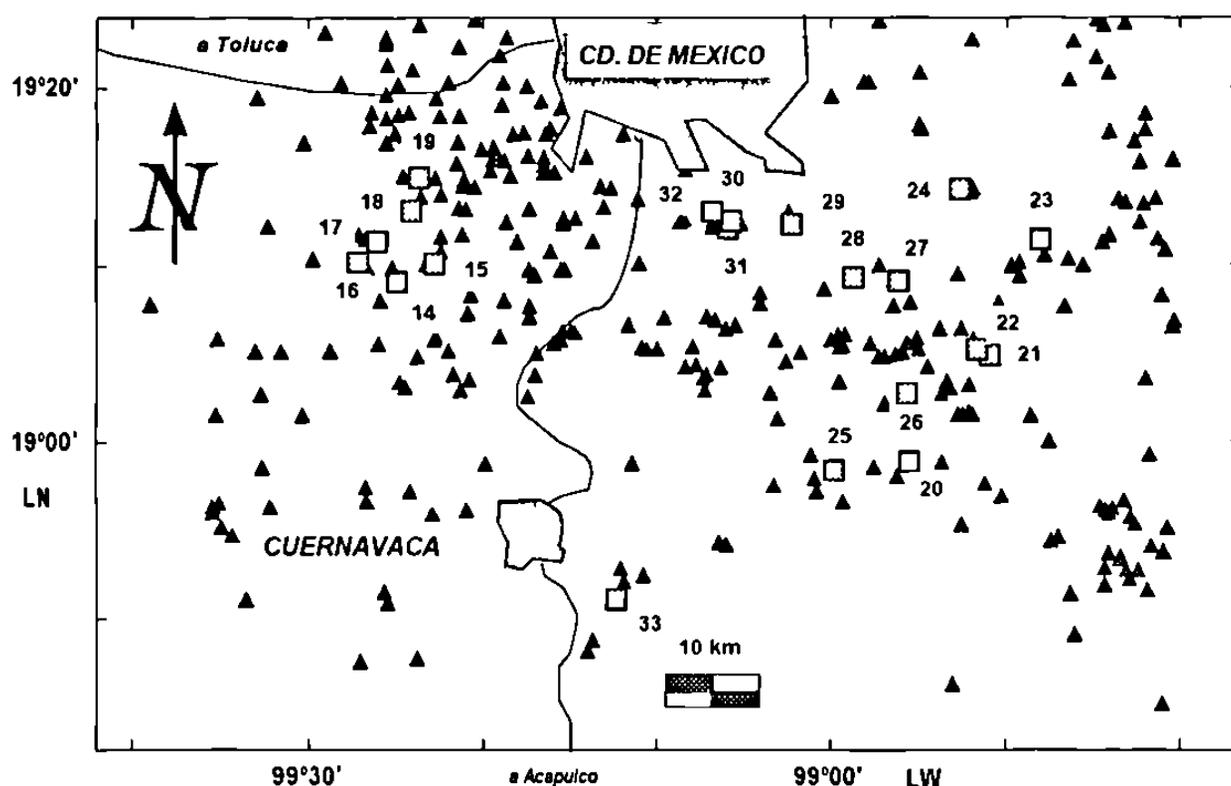


Figura 6.2: Mapa esquemático que presenta los sitios de muestreo y las estructuras volcánicas de tipo monogenético en la Sierra de Chichinautzin. Claves: □ = sitio de muestreo, ▲ = estructura volcánica de tipo monogenético.

### 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  $\mu\text{m}$  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 porfiritica, 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 H<sub>2</sub>O (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	OI	Op	Pl	Cpx	OI	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, OI = 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  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{K}_2\text{O}$  o álcalis totales (eje de las ordenadas) contra el porcentaje en peso de  $\text{SiO}_2$  (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 <sub>2</sub>	52.9	54.5	51.3	51.1	53.7	50.7	62.6	58.2	56.8	55.7
%TiO <sub>2</sub>	1.15	1.23	1.23	1.01	1.05	1.47	0.65	0.84	1.09	1.28
%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.0	16.0	15.5	15.3	15.8	15.5	15.8	15.7	15.5	16.8
%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>t</sup>	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 <sub>2</sub> O	5.88	4.46	4.07	3.84	5.68	4.09	3.86	3.72	3.50	5.14
%K <sub>2</sub> O	1.92	1.32	1.39	2.26	1.13	1.25	2.13	1.52	1.50	1.58
%P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.40	0.36	0.38	0.70	0.22	0.42	0.16	0.19	0.30	0.35
%H <sub>2</sub> O <sup>c</sup>	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 <sub>2</sub>	51.3	64.6	59.5	63.4	64.0	61.3	59.4	52.3	56.2
%TiO <sub>2</sub>	1.55	0.70	1.08	0.76	0.70	0.97	0.84	1.72	1.07
%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.5	16.0	15.9	16.3	16.0	16.0	15.7	15.9	16.0
%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>t</sup>	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 <sub>2</sub> O	3.73	4.55	4.35	4.78	4.97	4.04	4.12	4.80	3.83
%K <sub>2</sub> O	1.19	1.72	1.77	1.78	1.80	1.63	1.25	1.23	1.37
%P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.44	0.20	0.38	0.22	0.19	0.33	0.17	0.56	0.30
%H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	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 :

$\text{Fe}_2\text{O}_3^1$  = fierro total expresado como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

LOI = perdida 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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  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 magnesiánica, Di-Fe = diópsida férrica, Hy-Mg = hiperstena magnesiánica, Hy-Fe = hiperstena férrica, Ol-Mg = olivino magnesiánico, 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 (Q + Or + Ab + 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).

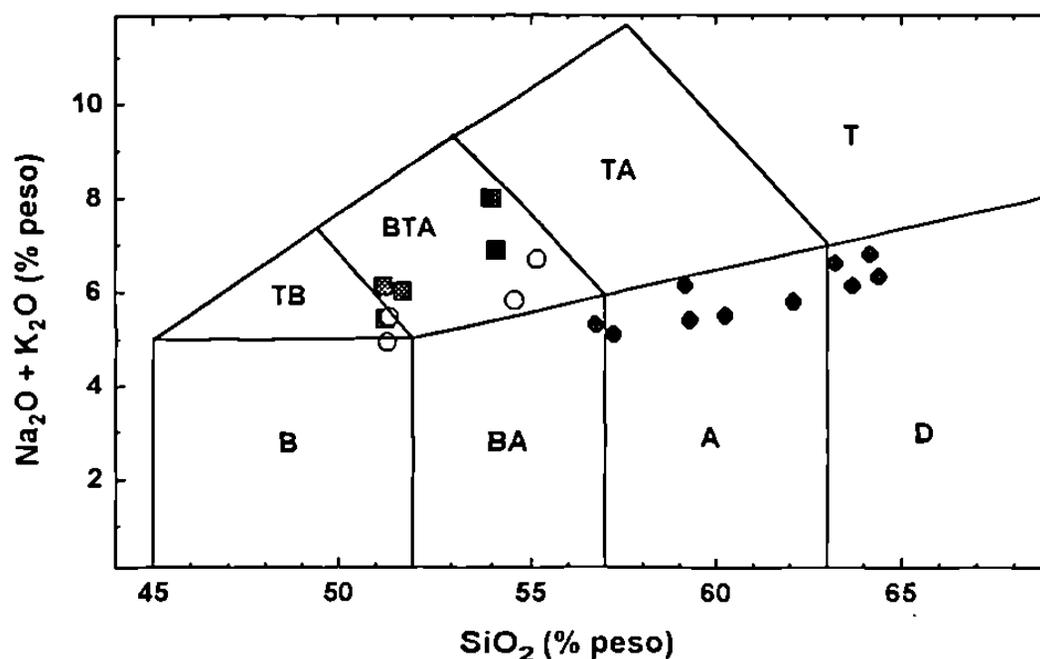


Figura 6.3 : Clasificación química de las rocas de la SCN, en base a una sección del diagrama TAS (Le Bas *et al.*, 1986; 1992). Claves: B = basalto, TB = traqui-basalto, BTA = andesita traqui-basáltica, BA = andesita basáltica, A = andesita y D = dacita; ■ = roca normativa en Ne + Ol, ○ = roca normativa 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 % $\text{SiO}_2$ ) 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. %  $\text{SiO}_2$  (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.

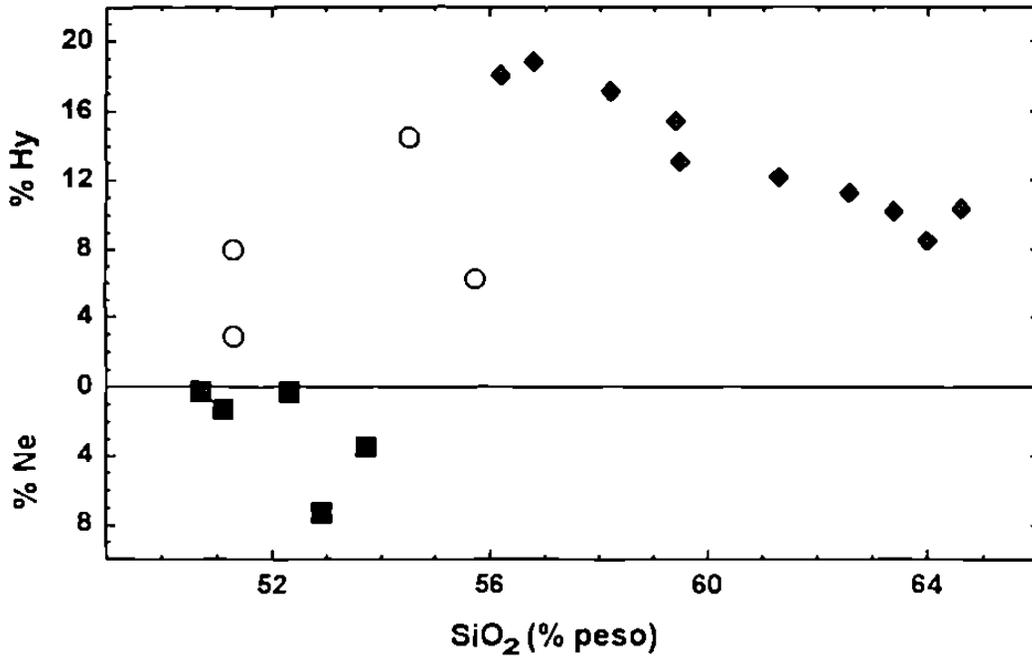


Figura 6.4: Diagrama %Hy-%Ne vs. %SiO<sub>2</sub>, para las muestras colectadas en la SCN. Las claves asignadas a las rocas pueden consultarse en la Figura 6.3.

### 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 %SiO<sub>2</sub> 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 K<sub>2</sub>O y Na<sub>2</sub>O. 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).

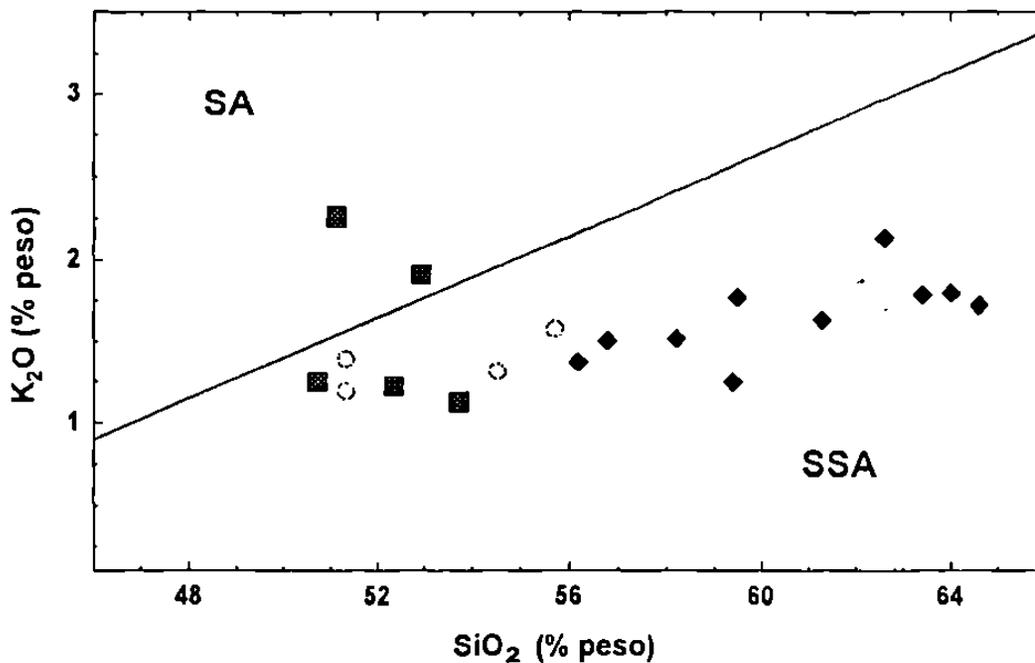


Figura 6.5: Diagrama de variación  $\%K_2O$  vs.  $\%SiO_2$ , para las muestras colectadas en la SCN. La línea frontera entre las series magmáticas son tomados de Middlemost (1975). Claves: SA = Serie alcalina y SSA = Serie subalcalina. Las claves asignadas a las rocas pueden ser consultadas en la Figura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

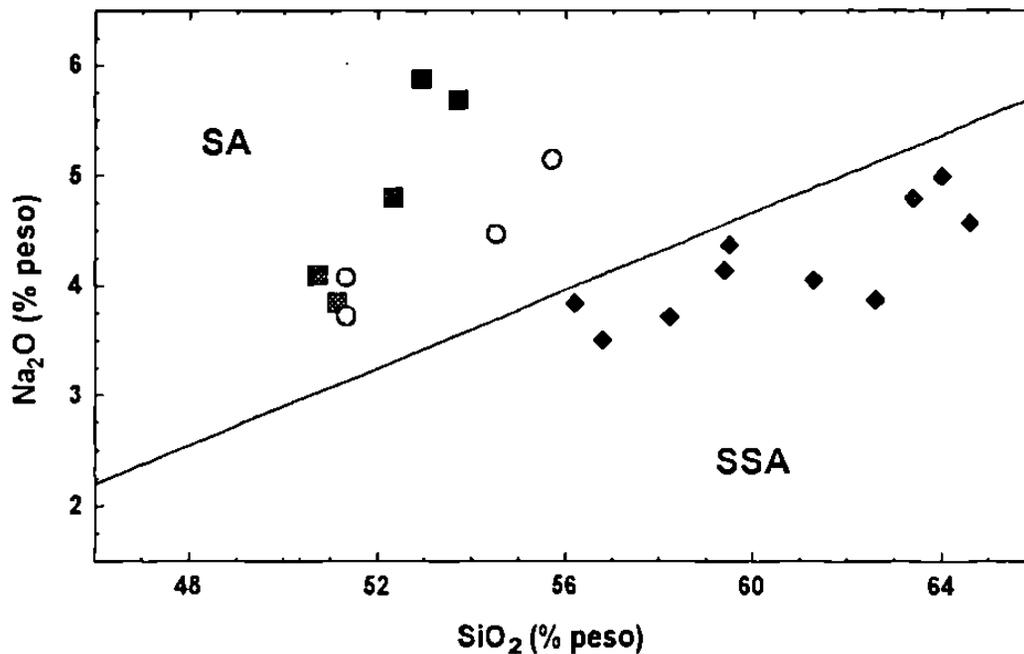


Figura 6.6: Diagrama de variación %Na<sub>2</sub>O vs. %SiO<sub>2</sub>, para las muestras colectadas en la SCN. Las líneas frontera entre las series magmáticas son tomadas de Middlemost (1975). Las claves de las series magmáticas pueden ser consultadas en la Figura 6.5, mientras que las asignadas a las rocas en la Figura 6.3.

Por otro lado, en la Figura 6.7 se presenta una variante del diagrama %K<sub>2</sub>O vs. %SiO<sub>2</sub>, 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 (Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O), F = hierro total (FeO<sup>l</sup>) 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).

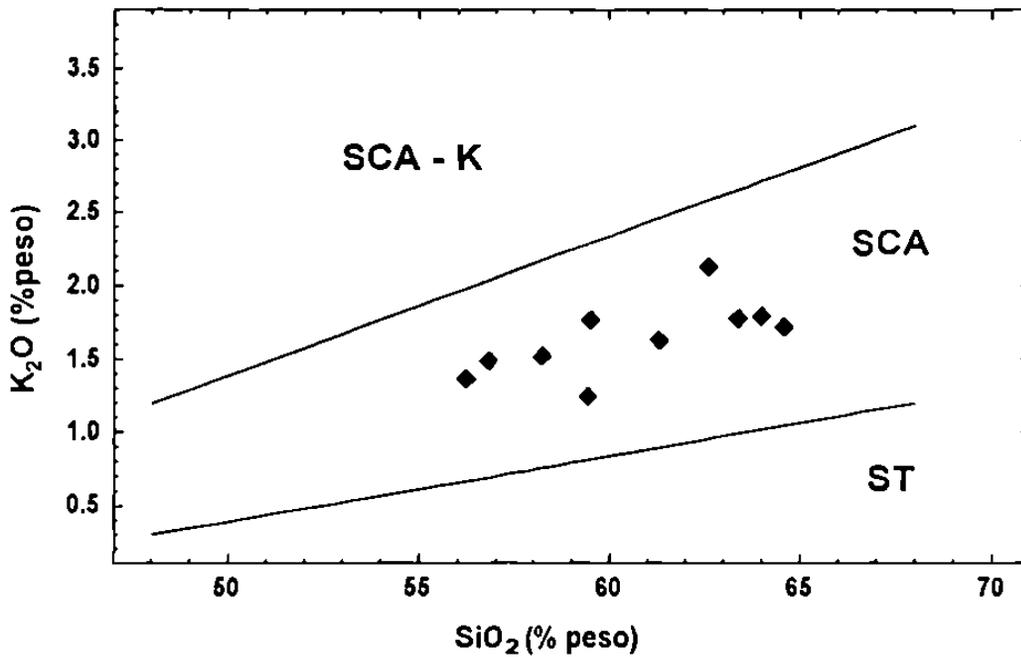


Figura 6.7 : Diagrama de clasificación de series magmáticas ( $\%K_2O$  vs.  $\%SiO_2$ ) para las muestras de la SCN. Las líneas frontera son tomadas de Le Maitre *et al.* (1989) y Rickwood (1989). Claves: ST = Serie toleítica, SCA = Serie calcoalcalina y SCA-K = Serie calcoalcalina-K. Las claves asignadas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

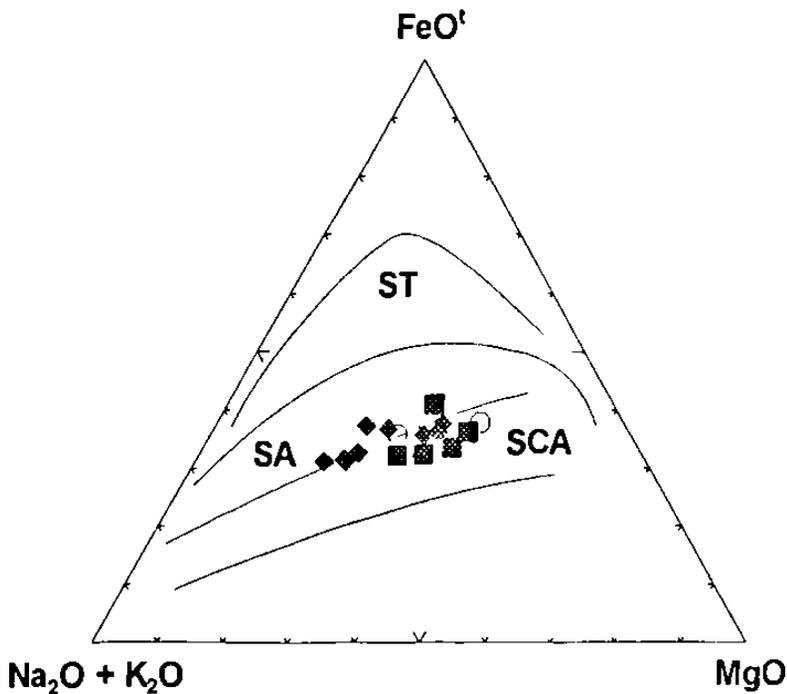


Figura 6.8 : Diagrama AFM (Irvine y Baragar, 1971) para las muestras de la SCN. Las líneas frontera entre las series magmáticas tomadas de Wimmenauer (1985). Las claves de las series magmáticas pueden ser consultadas en la Figura 6.7, mientras que las asignadas a las rocas pueden ser consultadas en la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

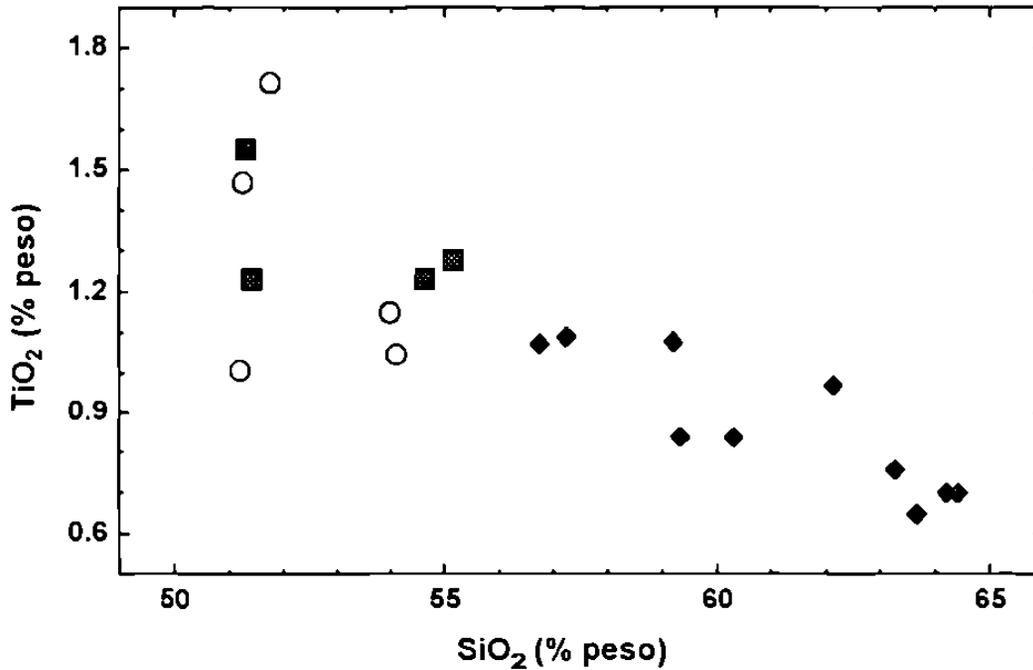


Figura 6.9 : Diagrama de variación % $TiO_2$  vs. % $SiO_2$ , para las muestras colectadas en la SCN. Las claves asignadas a las rocas pueden ser consultadas en la Figura 6.3.

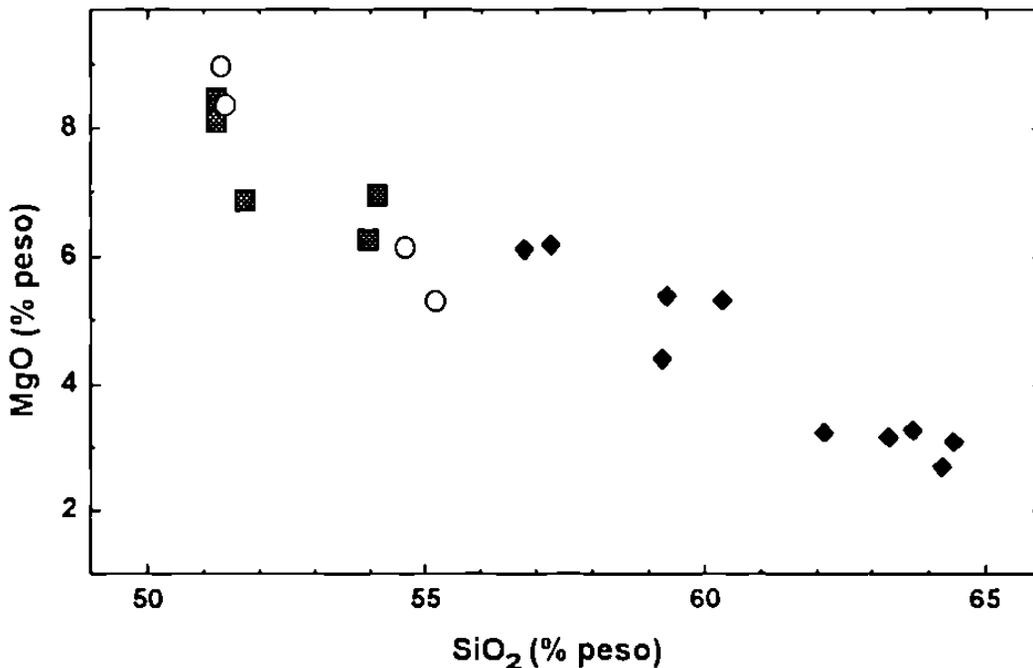


Figura 6.10 : Diagrama de variación % $MgO$  vs. % $SiO_2$ , para las muestras colectadas en la SCN. Las claves asignadas a las rocas pueden ser consultadas en la Figura 6.3.

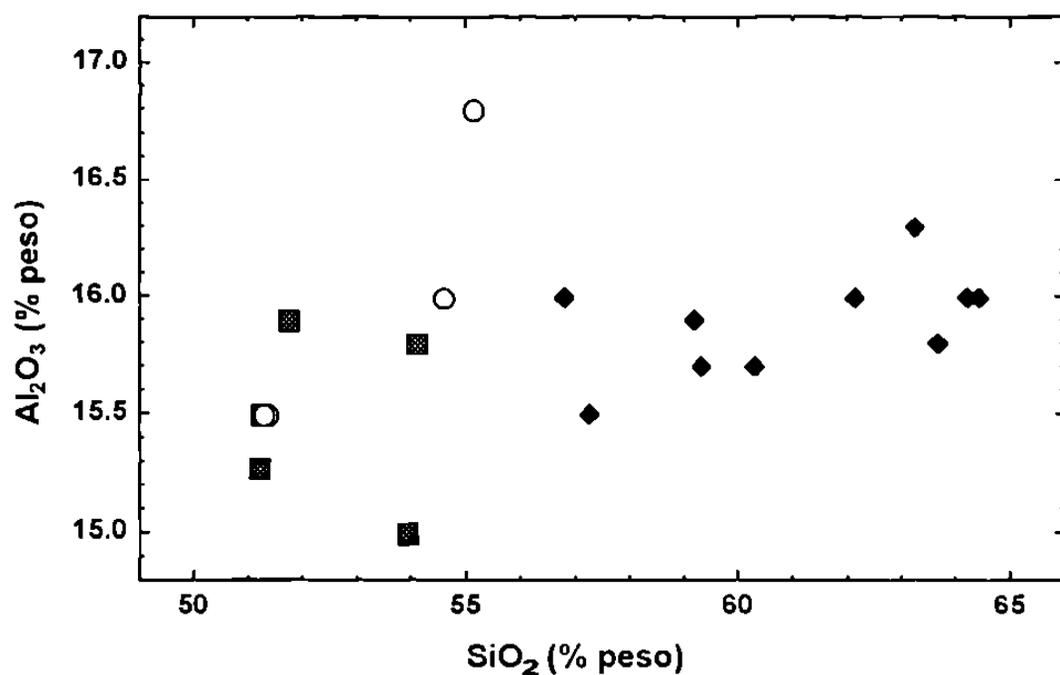


Figura 6.11 : Diagrama de variación %Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vs. %SiO<sub>2</sub>, para las muestras colectadas en la SCN. Las claves asignadas a las rocas pueden ser consultadas en la Figura 6.3.

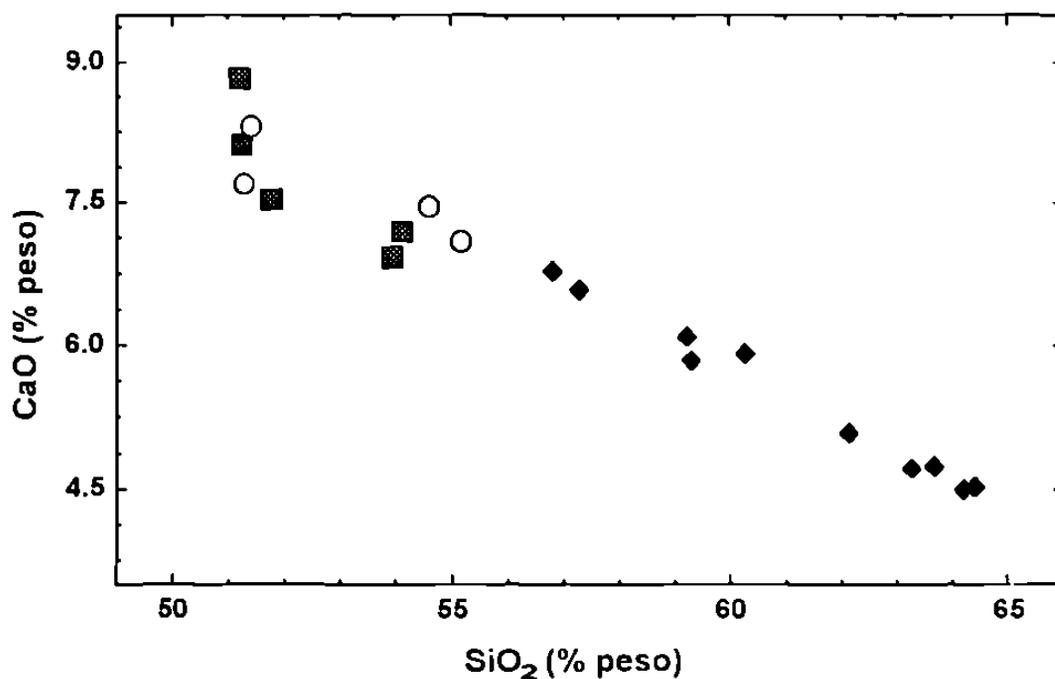


Figura 6.12 : Diagrama de variación %CaO vs. %SiO<sub>2</sub>, para las muestras colectadas en la SCN. Las claves asignadas a las rocas pueden ser consultadas en la Figura 6.3.

En concordancia con los resultados de la CIPW, los diagramas de Harker para  $\text{TiO}_2$  (Figura 6.9) y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Figura 6.10) no presentan correlaciones bien definidas. En forma similar, este comportamiento se puede observar para  $\text{K}_2\text{O}$  y  $\text{Na}_2\text{O}$  (Figuras 6.3 y 6.4). La aparente correlación en los diagramas de Harker para  $\text{MgO}$  y  $\text{CaO}$  (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  $\text{SiO}_2$  pueden ser discriminadas, en base a su contenido de  $\text{MnO}$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 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.

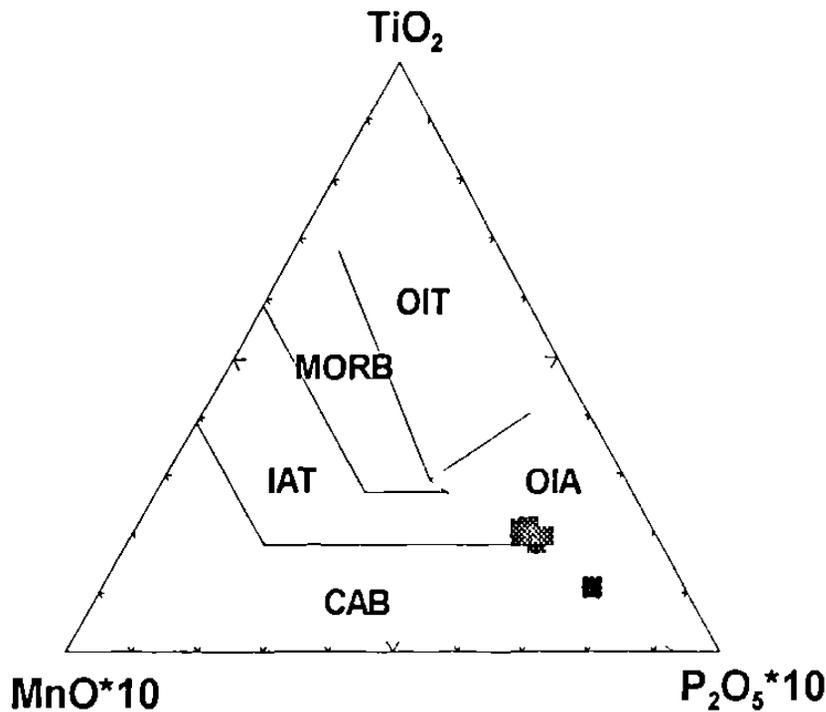


Figura 6.13: Diagrama de Mullen (1983) para las muestras colectadas en la SCN, con 45-54% en SiO<sub>2</sub>. Claves: OIT = toleitas de isla oceánica, MORB = basaltos de dorsal oceánica, IAT = toleitas de arco, CAB = basaltos calcoalcalinos de zonas de subducción y OIA = basaltos alcalinos de isla oceánica.

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 venticuatro 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-evaluada. 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 ( $\leq 1$  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 Martín 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. Newslett.*, **6**: 207-216.
- Engels, J.C. y Ingamells, C.O. 1977. Geostandards: a new approach to their production and use. *Geostand. Newslett.*, **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. *Geoffs. 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/TiO<sub>2</sub>/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: 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.

### ANEXO 1: Composición química de MIRG

Valores de concentración para elementos mayores, propuestos por Govindaraju (1989), en las veinticuatro MIRG utilizadas en los tratamientos estadísticos<sup>1</sup>.

MIRG	%SiO <sub>2</sub>	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> t <sup>2</sup>	%MnO	%MgO	%CaO	%Na <sub>2</sub> O	%K <sub>2</sub> O	%TiO <sub>2</sub>	%P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
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

<sup>1</sup> En esta tabla no se incluyen datos de concentración de especies volátiles: H<sub>2</sub>O+, H<sub>2</sub>O- y CO<sub>2</sub>

<sup>2</sup> %Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>t = %Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + %FeO (expresado como %Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

**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 mas 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 esta 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) <sup>a</sup>	Haskin <i>et al.</i> (1968) <sup>b</sup>
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	.....

<sup>a</sup>Lantánidos medidos por MS, en su variante de dilución isotópica.

<sup>b</sup>Lantánidos medidos por NM, en su variante de activación de neutrones instrumental.

