



Universidad Autónoma de San  
Luis Potosí, S. L. P.

ESCUELA DE CIENCIAS QUÍMICAS

LA COLORIMETRIA APLICADA A LA  
EXPLORACION GEOQUIMICA

QUE PRESENTAN:

*Mra. Guadalupe Jiménez Ceballos*

*Zaida Valenzuela Jurado*

PARA OBTENER SU TITULO DE QUIMICO

---

SAN LUIS POTOSÍ, S. L. P.

ENERO DE 1977

T

TN270

.A2

J5

c.1



1080077108



Universidad Autónoma de San  
Luis Potosí, S. L. P.

ESCUELA DE CIENCIAS QUÍMICAS

**LA COLORIMETRIA APLICADA A LA  
EXPLORACION GEOQUIMICA**

QUE PRESENTAN:

*Ma. Guadalupe Jiménez Ceballos*  
*Zaida Valenzuela Jurado*

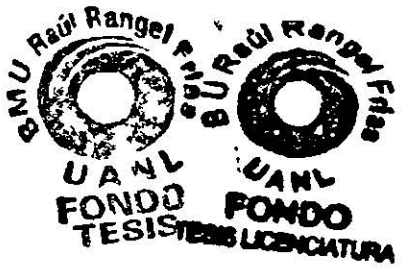
PARA OBTENER SU TITULO DE QUIMICO

---

SAN LUIS POTOSÍ, S. L. P.

ENERO DE 1977

T  
TN 270  
1. X 25



Con cariño y gratitud

A Mis Papás:

PROFR: JOSE MA. JIMENEZ CAMPILLO

SRA: SILVIA CEBALLOS DE JIMENEZ

Por sus explicaciones , apoyo y estímulo durante mis estudios , por sus desvelos, consejos e impulso para continuar siempre adelante.

A Mi Hermanito:

JOSE ALFREDO

A las personas con quienes he convivido.

A mis compañeras de equipo:

ZAIDA

LUCY

JUANIS

A:

ARTURO

Por su apoyo, comprensión,  
paciencia y cariño a:  
Mi Mamá:

SRA. AMPARO JURADO MENDOZA

A Mis Hermanos:

DAVID

ANTONIO

ANGEL

MOISES

FRANCISCO y

ZORAYDA

A Mi Tía:

SRA. EVA JURADO DE ABAME

( q.e.p.d. )

A todos con quienes compartí mis  
experiencias estudiantiles.



Agradecemos al Dr. JOSE LUIS LEE MORENO  
Jefe del Depto. de Geoquímica del C.R.N.N.R.  
la autorización para la elaboración de este  
trabajo.

Al Ing. GUILLERMO PEREZ I. su colaboración  
durante el desarrollo del mismo.

En forma especial expresamos nuestro agradecimiento:

Por su ayuda eficaz y desinteresada a:

Q.I. VALENTIN MAINOU MIER

ING. LUIS JIMENEZ LOPEZ

Q.F. RICARDO GUTIERREZ

M. en C. RAUL GRANDE LOPEZ

Q.I. MA. de los ANGELES NAVARRO

Y por su valiosa colaboración, indicaciones,  
sugerencias e impulso brindado para la culmi-  
nación del presente trabajo al:

ING. ARTURO GOMEZ C.

A:

ROBERTO B. COURTADE D.  
( q. e. p. d. )

" LA COLORIMETRIA APLICADA A LA EXPLORACION  
GEOQUIMICA "

## ABSTRACTO

1.	INTRODUCCION .....	1
	Objeto del Estudio	
	Método de Trabajo	
2.	GEOQUIMICA DE EXPLORACION .....	4
	Principios. Definiciones	
	Dispersión Geoquímica	
	Movilidad Geoquímica	
	Asociación de Elementos	
	Proyecto de Exploración	
	Tipos de Levantamiento Geoquímico.	
	Levantamiento de Orientación	
	Levantamiento de Detalle	
3.	GENERALIDADES SOBRE METODOS DE ANALISIS .....	21
	Antecedentes	
	Selección del Método	
	Confiabilidad del Método.	
	Sensibilidad	
	Precisión	
	Exactitud	
	La Colorimetría como Método de Prospección.	
	Fundamentos y Aplicación de la Colorimetría	
	Fundamentos Generales de dos Métodos más exactos	
4.	METODOS COLORIMETRICOS .....	33
	Preparación de Muestras	
	Métodos. Ensaye para Plomo con Ditizona	
	Ensaye para Cobre con Biquinolina	
	Ensaye para Zinc con Ditizona	
	Ensaye para Antimonio con Verde Brillante	

5. ABSORCIÓN ATÓMICA Y VOLUMETRÍA ..... 48  
( MÉTODOS )

Material

Métodos de Espectrofotometría de Absorción Atómica.

Análisis para Cu, Pb, Zn en Sedimentos de Arroyo

Análisis para Cu, Pb y Zn en Suelos

Análisis para Sb en Suelos

Métodos por Volumetría

Determinación para Plomo

Determinación para Zinc

Determinación para Cobre

Determinación de Antimonio

6. GEOQUÍMICA ESTADÍSTICA ..... 62

Sumario

Fundamentos de Geoquímica Estadística.

Proceso Estadístico

Distribución de Frecuencias

Parámetros Geoquímicos

Método Gráfico - Analítico.

Histograma

Curva de Distribución de Frecuencias

Identificación del Tipo de Distribución

Significado de la Desviación Estándar

Método de las Gráficas de Probabilidad.

Gráfica de Probabilidad

Separación de Distribuciones Pclimadales

Elección de Parámetros

Secuela de Operaciones del Método de Gráficas  
de Probabilidad

Ejemplos del Proceso Estadístico

7. CONCLUSIONES ..... 79

8. BIBLIOGRAFÍA ..... 81

## ABSTRACTO

La posición de la Colorimetría como método de análisis Geoquímico se analiza en el presente estudio en relación a otros métodos analíticos.

La importancia de cada uno de los métodos es relativa según los requerimientos de cada proyecto, es decir, un método que en determinadas circunstancias es el más apropiado, puede resultar completamente inadecuado en otras.

La Colorimetría es indudablemente el método más eficaz en áreas aisladas donde el transporte a la zona de trabajo significa la erogación más fuerte. Aquí este tipo de método permite el análisis químico mediante laboratorios móviles que no requieren equipos complejos, corriente eléctrica, ..., etc.

Además, en igualdad de condiciones con otros métodos, ofrece algunas ventajas que en ciertos casos puede hacer a este método preferible a aquéllos.

El enfoque bajo el cual se llevó el estudio es estrictamente en relación a la Geoquímica, por lo que se hizo necesario hacer referencia aquí a los métodos geoquímicos de exploración.

## INTRODUCCION

## 1-1. OBJETIVO DEL ESTUDIO

Actualmente existen varios estudios sobre Geoquímica, sin embargo solo tratan los métodos analíticos de manera descriptiva; en este estudio se efectúan análisis comparativos de los métodos más usuales a fin de establecer la capacidad analítica de la Colorimetría respecto a otros métodos.

Un análisis geoquímico, según la terminología de los laboratorios químicos, es aquél realizado del modo más rutinario, rápido y económico posible, a diferencia del ensaye, que es un análisis de mayor precisión y exactitud, que suele llevarse a cabo por un método más lento, realizandolo por duplicado, lo que conduce a que el costo de este sea más elevado.

La Colorimetría ocupa un importante papel dentro de la prospección geoquímica por las características particulares en el análisis de las muestras de elementos trazadores que acusen la presencia de menas. Tales características son la economía, precisión, alto número de determinaciones por hombre-día, sencillez de operación y equipo muy simple; proporcionando los datos de concentración de los elementos empleados como indicadores — en este caso Pb, Cu y Zn — ya que cuenta con procedimientos analíticos capaces de detectar estos elementos aún en pequeñas concentraciones.

Generalmente las muestras con elementos de marcada concentración son analizadas por vía húmeda según técnicas convencionales; las que solo presentan trazas son analizadas

por Colorimetría, Espectrofotometría de Absorción Atómica y Espectrometría de Emisión.

La precisión de un método se define como la capacidad de reproducir mediciones similares en análisis sucesivos de una muestra. La exactitud es la aproximación con que se estima el contenido absoluto de un elemento en la muestra.

En el análisis geoquímico , a diferencia del análisis químico convencional , la precisión es de mayor importancia que la exactitud. Esto es debido a que la finalidad perseguida es detectar la variación entre los contenidos de las muestras — contraste — , y no los valores exactos de éstas.

Por lo mismo , la principal intención de este trabajo es dar una idea de la efectividad práctica de la colorimetría al ser aplicada en la prospección de yacimientos minerales , por lo cual se muestra la secuencia completa de un estudio de exploración.

Teniendo en consideración el amplio uso de la Geoquímica en el descubrimiento de nuevas zonas mineralizadas, nuestro propósito final es que lo expuesto en este escrito sirva de base a estudiantes de esta técnica.

## 1 -- 2. METODO DE TRABAJO

El actual trabajo trata en forma general , el procedimiento seguido en una exploración geoquímica ; los factores implicados en el desarrollo de ésta, así como los conceptos básicos en que se funda.



Después de la Introducción donde se explica brevemente la aplicación de la Colorimetría en este campo , se presentan generalidades de Geoquímica, así como el sistema seguido en el muestreo de la zona a prospectar.

En el trabajo de laboratorio , nos limitamos a exponer los métodos colorimétricos para el análisis de Pb, Cu, ZN y Sb. Dado que la colorimetría aquí empleada se basa en series tipo, tiene variaciones en apreciación visual, por lo cual, en un capítulo se intenta determinar la exactitud de los valores logrados por colorimetría , comparándolos con otros obtenidos por diferentes métodos analíticos.

Por último, y para una más fácil interpretación de los resultados, se hace un estudio estadístico de los datos proporcionados por el laboratorio — actividad que generalmente no es realizada por el geólogo de campo —. Los métodos estadísticos utilizados se basan en gráficas que permiten conocer los contenidos normales , límites de normalidad, y las anomalías existentes en la zona.

## GEOQUIMICA DE EXPLORACION

## 2- 1. PRINCIPIOS

## 2 - 1.1 Definiciones

Al darsele una orientación de tipo práctico a la Geoquímica , surgió una técnica de gran utilidad a la que se llamó " Prospección Geoquímica " .

La prospección geoquímica se define como : " cualquier método de exploración mineral basado en la medición sistemática de una o más propiedades químicas de un material natural " ( Hawkes y Webb , 1962 , p. 1 ). La propiedad química medida comúnmente es el contenido de trazas de un elemento o de un grupo de éstos , y tiene el propósito de descubrir patrones químicos anormales o " anomalías geoquímicas " relacionadas a la mineralización.

Una anomalía geoquímica , se define como un área donde las propiedades químicas del material natural indican la posible existencia de un depósito mineral.

La mayor parte de las anomalías son determinadas por la interpretación de los datos analíticos obtenidos; por lo tanto , una anomalía geoquímica es considerada también como una desviación de la abundancia normal de un elemento en un área dada , esta abundancia es conocida como concentración de fondo o background.

Las anomalías utilizadas como guías en prospección son aquéllas que están relacionadas con un yacimiento, presentan

do concentraciones anormales de algunos elementos, y se denominan anomalías significativas. Sin embargo existen otras superficialmente similares a éstas, pero producidas por diferentes factores, que son conocidas como anomalías falsas o no significativas, y no tienen uso práctico en prospección.

## 2- 1.2 Dispersión Geoquímica

Como se mencionó en párrafos anteriores, la principal aplicación de la prospección geoquímica es en la búsqueda de yacimientos minerales, por lo cual, se basa en la detección de las variaciones que con respecto a la concentración normal de la zona se presentan en las rocas, suelos, sedimentos, agua y vegetación, en sus respectivas composiciones químicas. Estas variaciones, conocidas como anomalías geoquímicas, son el resultado del proceso natural de repartición y asociación de elementos químicos llamado Dispersión.

En Geoquímica las dispersiones se clasifican en primarias y secundarias; las primeras son el resultado de fenómenos hipogénéticos que suceden durante la mineralización, siendo de carácter puramente geológico. En ocasiones este tipo de dispersión tiene difusión reducida provocando halos demasiado cercanos a sus depósitos originales, y en otras puede formar halos de grandes extensiones conocidas como provincias geoquímicas —o metalogenéticas cuando en ellas abunda un tipo de mineral o metal en particular—. Algunas de las condiciones que determinan el tamaño y forma de ésta dispersión son: la viscosidad de los fluidos —hidrotermales y neumatolíticos—, microfracturas en las rocas, movilidad y volatilidad de los elementos y la naturaleza de la roca encajonante.

Las dispersiones secundarias provienen de la destrucción de las asociaciones minerales primarias debido a la acción de los agentes físicos, químicos y bioquímicos generalmente combinados. Los productos de esta destrucción permanecerán más tiempo en movimiento — mecánico o en solución — , dependiendo esto de las condiciones del medio y la estabilidad del mineral. Sin embargo , son la presión y la temperatura las que influyen primordialmente en los procesos de dispersión que tienen lugar tanto en el ambiente primario como en el secundario.

En la dispersión primaria , los conductos y sitios de depositación son las fisuras y espacios intergranulares de rocas profundas . La dispersión secundaria , por su parte, tiene lugar en o cerca de la superficie donde los patrones se forman en las fisuras de las rocas, en los espacios porosos de los suelos o aún al aire abierto.

De los dos tipos de dispersión geoquímica ya mencionados, la secundaria es la más importante para nuestros propósitos pues forma halos más extensos dependiendo de la naturaleza de las rocas, el clima, la topografía, etc.

### 2- 1.3 Movilidad Geoquímica

La capacidad de dispersión de un elemento está regulada por su movilidad; ésta es la facilidad con la que puede desplazarse en un medio ambiente determinado. Los factores que controlan la movilidad son primordialmente las propiedades químicas del elemento y las características físico-químicas del medio en que se encuentra, el que constituye generalmente la fase móvil, pudiendo ser un gas o un líquido.

Algunas de estas características son la presión , la temperatura, el pH — importante por influir grandemente en la capacidad solvente de las soluciones, en el transporte y depósito de los elementos presentes en ellas —, la viscosidad en el caso de magmas y fluídos ; y el tamaño , forma y densidad de los clásticos transportados por corrientes de agua.

Generalmente la migración de un elemento implica varias etapas , correspondiendo a cada una de ellas determinadas condiciones, al cambiar las condiciones bajo las que se encuentra el elemento tenderán a formarse minerales estables bajo esas condiciones y la movilidad del elemento dependerá ahora de las características del nuevo mineral en que se encuentra.

Los elementos se incorporan a los minerales por sustitución atómica — diadoquía — ocupando un lugar en la red cristalina , el grado de sustitución está regulado por la naturaleza de la estructura, la temperatura de formación del mineral y el tamaño iónico, puesto que el ión sustituyente debe ocupar la misma posición reticular sin deformar el cristal. Si bién, en la sustitución atómica no es esencial que los iones que se reemplazan sean de igual valencia , es extraño que se efectúe la sustitución cuando la diferencia de cargas es mayor que la unidad, por ser difícil el equilibrio de cargas por medio de otras sustituciones.

La capacidad de intercambio de cationes en la estructura cristalina está relacionada con la energía de enlace de la misma, la que se conoce como índice de reemplazamiento iónico, que es función de la valencia , el radio iónico, el número de coordinación y de la configuración electrónica del catión.

En algunas ocasiones es difícil, en la práctica, explicar el reemplazamiento por diadoquía, es entonces cuando la teoría de Lindgren (1933) es más apropiada, en esta teoría sostiene que el reemplazamiento se efectúa volumen por volumen.

Como se puede apreciar, en la movilidad de un elemento intervienen diversos factores, y cada uno de ellos requiere una exposición completa de su influencia, cosa que pertenece a la Geoquímica por lo mismo nos limitamos solamente a mencionar dichos factores; para un mayor conocimiento de los fenómenos fisicoquímicos que gobiernan la distribución de los elementos en la naturaleza recomendamos consultar a Rankama y Sahama (1950), Goldschmidt (1954), Ahrens (1956), Mason (1958).

## 2 - 1.4 Asociaciones de Elementos

Una manifestación de la movilidad relativa de los elementos es su tendencia a formar asociaciones químicas caracterizadas por agrupar elementos con movilidad similar. Tales asociaciones han conducido al concepto de "Elementos trazadores", definidos por Warren y Delavault como "elementos relativamente móviles que ocurren en estrecha asociación con el elemento prospectado pero pueden ser encontrados más fácilmente debido a que forman un halo más amplio, o por que pueden ser más fácilmente detectados por los métodos analíticos presentes".

Esta es la base para que en prospección geoquímica, la presencia de un elemento sin interés práctico pueda ser usada como guía en la investigación de yacimientos minerales.

Tabla I.- Elementos Empleados como Indicadores  
de Yacimientos Metálicos

Elementos Trazadores	Tipos de Depósitos
As .....	Au,Ag; Tipo veta
As .....	Ag- Au-Cu-Co-Zn; Menas de sulfuros complejos
B .....	W-Be-Zn-Mo-Co-Pb; Skarns
B .....	Sn-W-Be; Vetas
Hg .....	Pb-Zn-Ag; Depósitos de sulfuros complejos
Mo .....	W-Sn; Depósitos metamórficos de contacto
Mn .....	Ba-Ag; Depósitos de vetas; Cobre porfídico
Se,V,Mo .....	U; Tipo arenisca
Cu,Bi,As,Co,Mo,Ni ..	U; Tipo veta
Mo,Te,Au .....	Cobre porfídico
Pd,Cr,Cu,Ni,Co .....	Platino en rocas ultramáficas
Zn .....	Ag-Pb-Zn; Depósitos de sulfuros en general
Zn,Cu .....	Cu,Pb,Zn; Depósitos de sulfuros en general
Rn .....	U; Todos los tipos de ocurrencias
SO <sub>4</sub> .....	Depósitos de sulfuros de todos tipos

66

NOTA: En la mayoría de los casos pueden muestrearse los diversos tipos de material (roca, suelos, sedimentos, agua, y vegetación), en algunos casos como en el Rn, solo agua y gas de suelos son prácticos, en el caso del SO<sub>4</sub> solo el agua es adecuada, (Levinson, 1974, p.54).

Dependiendo de las condiciones que presente la región estudiada se selecciona el elemento trazador — también conocido como indicador — que se considere adecuado al tipo de muestreo , pues como generalmente se encuentran varios de estos elementos en un mismo depósito ( Tabla I ) , se elige el apropiado para efectuar un rastreo conveniente, que nos conduzca a establecer un programa de exploración correctamente orientado.

Los elementos indicadores ayudan a definir en ciertos casos los factores que intervienen en la formación de un depósito mineral y también permiten inferir la posible existencia de otros diferentes tipos de depósitos en el área, por lo que es conveniente utilizarlos en todas las fases de la exploración geoquímica.

## 2-2. PROYECTO DE EXPLORACION

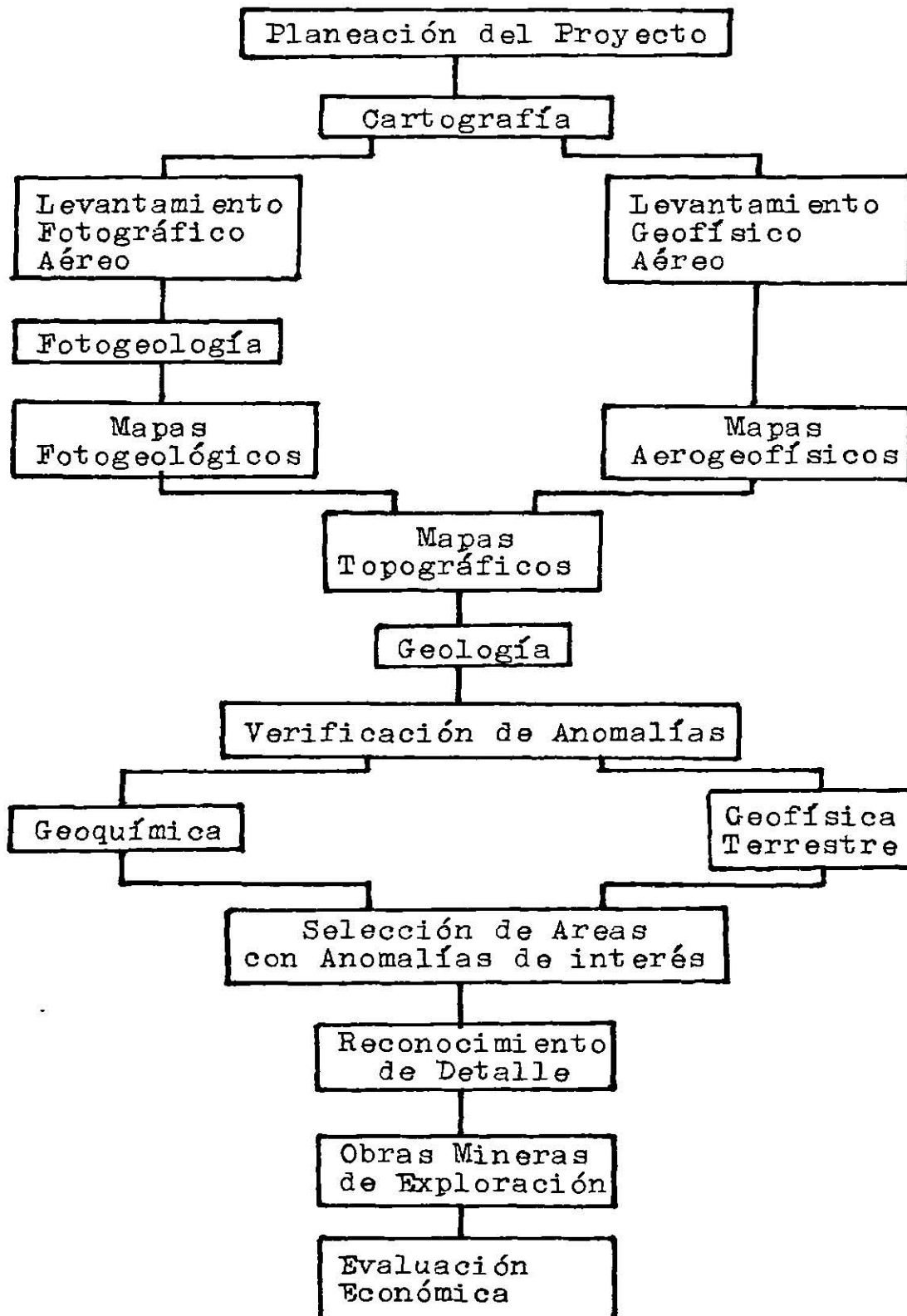
El sistema que se utiliza en la localización de depósitos implica el desarrollo de varias etapas proyectadas según los requerimientos de cada zona; generalmente se programa el trabajo de la forma indicada en el diagrama de operaciones.

La cartografía se puede considerar básica pues señala los rasgos geológicos, que es uno de los principales factores que se toman en cuenta para la selección de algunas zonas, ya que muestran características favorables para la existencia de diversos tipos de yacimientos.

La etapa inicial del programa es la elaboración de mapas basados en levantamientos aerofotográficos y aerogeofísicos, que complementados con mapas topográficos ya existen



## Diagrama de Operaciones



tes se emplearán para colocar la información de carácter regional que se obtiene durante el desarrollo del proyecto.

El siguiente paso consiste en un reconocimiento geológico que permite la selección de áreas favorables para encontrar depósitos minerales en donde posteriormente se efectuarán estudios complementarios ya sea geofísicos o geoquímicos — o ambos — para verificar la existencia de yacimientos.

En ocasiones para determinar las zonas en que se puede iniciar la prospección se hacen ensayos preliminares de campo que consisten en analizar en frío las muestras extraídas; los valores obtenidos proporcionan un medio para distinguir la abundancia normal de un elemento de una anomalía geoquímica.

Una vez realizado esto, se seleccionan las anomalías clasificandolas según su importancia ya q' serán motivo de un reconocimiento más detallado con fines de determinar las posibilidades de implantar trabajos mineros.

Basandose en estos resultados se realizan investigaciones, estudios y trabajos que tienden al reconocimiento del yacimiento, determinación de reservas y su evaluación.

## 2 - 3. TIPOS DE LEVANTAMIENTO GEOQUIMICO

### 2 - 3.1 Levantamiento de Orientación

Como la finalidad de la exploración geoquímica es el reconocimiento de los modelos de dispersión — primarios y secundarios — , debe efectuarse un estudio preparatorio

denominado de orientación, el cual consiste en una serie de pruebas dirigidas a determinar la existencia de anomalías asociadas a una mineralización, proporcionando la información necesaria para seleccionar la técnica adecuada de prospección y el criterio a seguir en la interpretación de los datos geoquímicos, determinando los factores que influyen en éstos.

Las características a determinar de cada área han sido sumariadas por Levinson ( 1974, p. 199 ), de la siguiente manera:

- 1) El tipo de dispersión geoquímica existente en el área.
- 2) El mejor material de muestreo.
- 3) Intervalo óptimo entre muestras.
- 4) El nivel de suelos, en su caso, y profundidad a la cual deben colectarse las muestras.
- 5) El tamaño de la fracción a analizarse.
- 6) Elemento o elementos que deben analizarse, y la técnica analítica correspondiente.
- 7) Los efectos de la topografía, hidrología, drenaje, clima régimen pluviométrico, vegetación, materia orgánica, y de los oxidos de Fe-Mn en la dispersión de los metales.
- 8) Límites de normalidad superior de los valores de fondo en el material muestreado.
- 9) La manera más eficiente de colección y análisis de muestras.
- 10) El que sean o no adecuados los métodos geoquímicos.
- 11) Contaminación.

El estudio de orientación se debe efectuar en zonas que por información geológica se consideren promisorias, así,

los datos obtenidos permiten determinar satisfactoriamente las áreas mineralizadas para allí iniciar un trabajo más preciso.

## 2- 3.2 Levantamiento de Detalle

Este proceso se realiza cuando el levantamiento de orientación revela valores mayores a la concentración normal, utilizándose además en la comprobación de anomalías geofísicas y de características geológicas sobre la investigación del potencial minero de áreas muy grandes.

Sus resultados aportan un grado de precisión mayor, requiriendo un alto índice de muestras por lo que se restringe su aplicación a áreas previamente limitadas. Este se lleva a cabo en función del material accesible en dicha área.

### Muestreo de Sedimentos de Arroyo

Este tipo de muestreo se aplica en reconocimiento regional para localizar yacimientos individuales o distritos mineralizados, esto se logra a partir del análisis de sedimentos de corriente de los drenajes que corresponden a las corrientes principales de una área.

El agua tiene un papel especial como mineralizador actuando como solvente de los cuerpos mineralizados, y cediendo los iones metálicos usados como trazadores a las partículas finas que son transportadas por la corriente ( arenas, limos, etc. ), además sirve como medio de transporte de los fragmentos de los yacimientos, originados por la desintegración mecánica, los que ocurren en la fracción de minerales pesados de los sedimentos de arroyo.

La técnica de muestreo consiste en coleccionar la parte fina de la parte superior de sedimentos activos formada generalmente por limos y arcillas, en el caso en que la prospección se dirija hacia minerales inmóviles — Au , Sn, etc. — debe tomarse la muestra lo más profundo que sea posible pudiendo necesitarse hacer un pequeño pozo , ya que generalmente se encuentran en la fracción de minerales pesados.

Los elementos inmóviles deberán determinarse por análisis de extracción total; en elementos móviles y semimóviles es conveniente el análisis total y el análisis en frío ya que su relación constituye una guía útil del origen de los elementos ; una relación alta del metal extraído en frío al metal de extracción total, sugiere precipitación química en el lecho del río o en los sedimentos en las corrientes del área de drenaje ; una relación baja señala que la anomalía es originada por fragmentos derivados de erosión mecánica de suelos residuales mineralizados.

### Muestreo de Suelos

Una vez limitadas las áreas anómalas en la región, se efectúan los muestreos de suelo, considerados de detalle ya que ofrecen la posibilidad de determinar el origen de las anomalías; las extracciones son generalmente efectuadas a profundidades que varían dependiendo de las características del terreno de recubrimiento y en algunas ocasiones de la época en que se tome la muestra.

Mediante muestreos experimentales de varios estratos verticales se ha demostrado que al límite del lecho de humus ( horizonte B ), es la profundidad favorable para efectuar este muestreo. Estos estratos — agrupados en tres horizon

tes denominados A, B y C — aunque están genéticamente relacionados entre sí, difieren en sus propiedades y composición mineralógica (Fig. I), color, textura y espesor; y son el resultado de la descomposición de la roca madre por la acción del intemperismo — agua, aire, clima, etc. —. A este conjunto de horizontes se ha denominado perfil de suelos (Fig.2).

La localización de los puntos de extracción se hace en mapas geológicos, fotos aéreas o cartas topográficas siguiendo mallas cuadradas o rectangulares, y las distancias entre los muestreos estarán entonces en función de las condiciones topográficas y de los factores de migración o dispersión del elemento investigado.

En el muestreo es de suma importancia determinar la naturaleza del material, es decir, es necesario diferenciar entre suelos residuales y transportados, lo que contribuye en la interpretación a la determinación de la fuente de origen.

Los suelos residuales están formados por material producto de la alteración y fragmentación de las rocas existentes que ha sufrido poco o ningún transporte. Los segundos son aquéllos cuyos componentes más o menos solubles fueron arrastrados en solución y depositados posteriormente, conservando frecuentemente algún rasgo característico de su material de origen, ya sea químico o mineralógico, que permite el encuentro de los yacimientos.

El muestreo en suelos residuales tiene más aplicación en prospección por proporcionar datos más seguros, no obstante, se puede efectuar en suelos transportados si se hacen

a mayor profundidad para incrementar la confiabilidad de los datos. Con los valores obtenidos del análisis químico de estas muestras se trazan los mapas que permiten localizar en extensión y dirección la anomalía geoquímica.

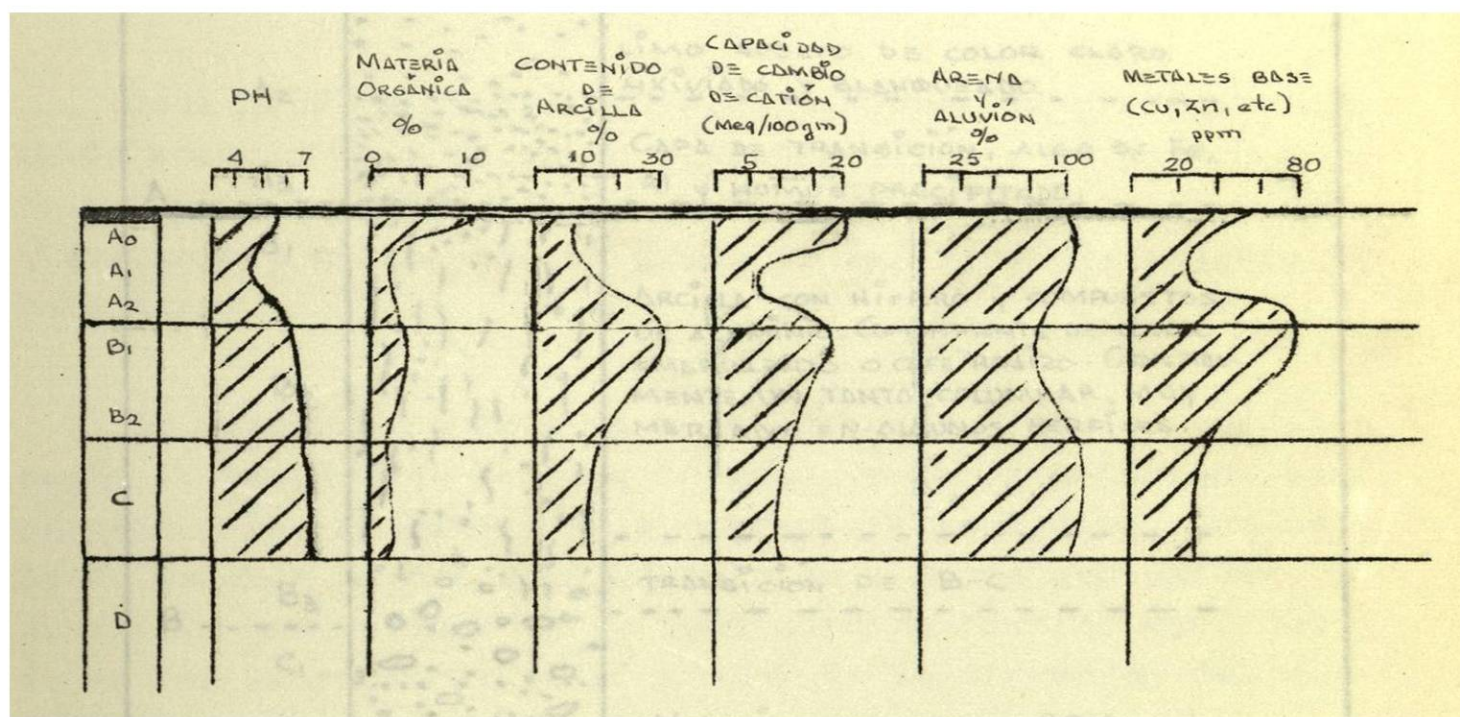


Fig. I- Variaciones en propiedades químicas y físicas en diferentes horizontes de un perfil de suelos.

### Muestreo de Rocas

Por lo general este muestreo se realiza para investigar ciertas características del depósito que no alcanzan a distinguirse en muestreos anteriores.

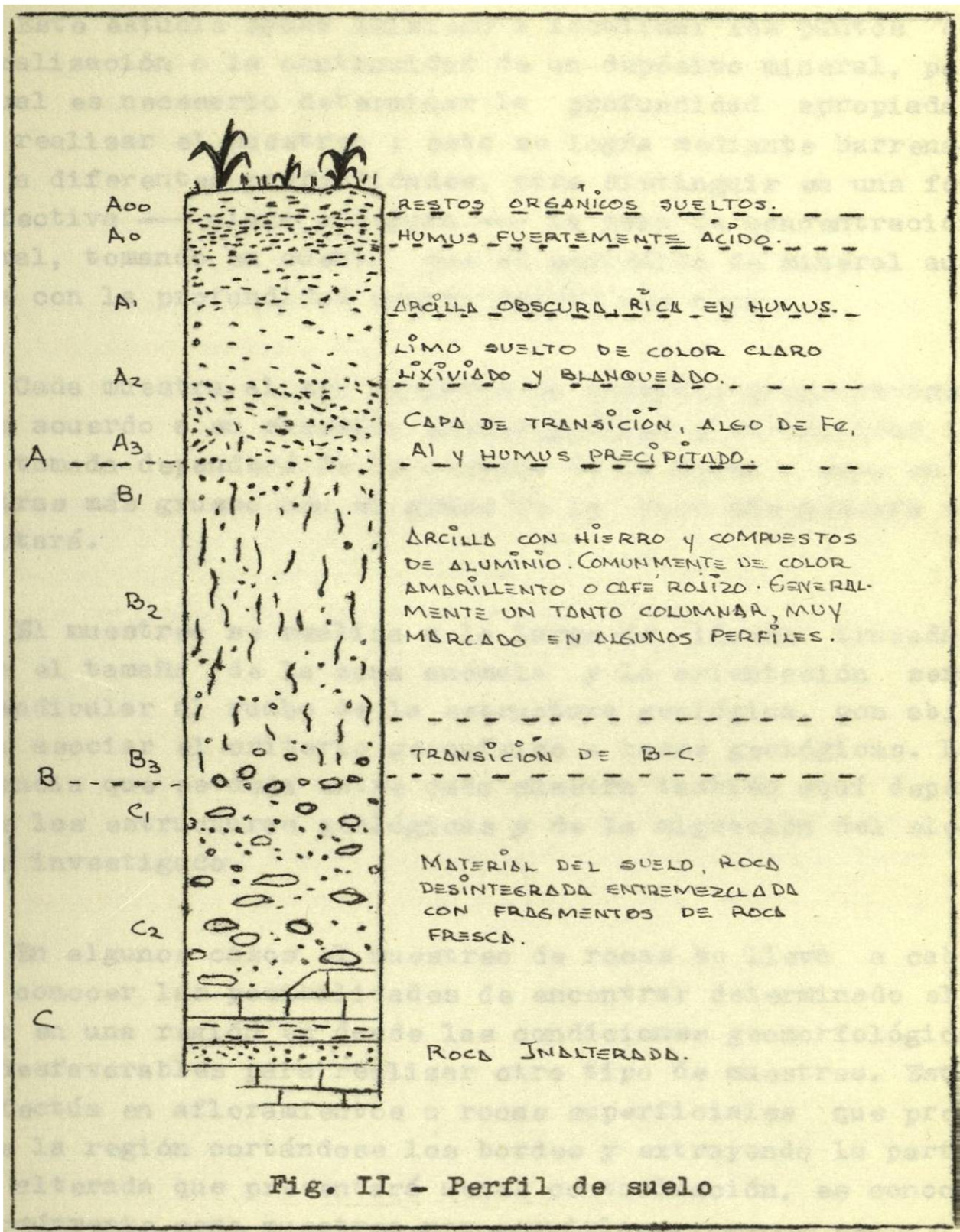


Fig. II - Perfil de suelo



Este estudio ayuda asimismo a localizar los puntos de mineralización o la continuidad de un depósito mineral, por lo cual es necesario determinar la profundidad apropiada para realizar el muestreo ; esto se logra mediante barrenación a diferentes profundidades, para distinguir en una forma efectiva — clara o segura — la zona de concentración anormal, tomando en cuenta que el contenido de mineral aumenta con la profundidad cuando existe una mena.

Cada muestra al ser extraída es numerada progresivamente de acuerdo a su sucesión estratigráfica y la cantidad de roca tomada dependerá de la textura de la misma , esto es , mientras más grueso sea el grano de la roca más muestra se colectará.

El muestreo se realiza a lo largo de líneas trazadas según el tamaño de la zona anómala y la orientación será perpendicular al rumbo de la estructura geológica, con objeto de asociar el criterio geoquímico a bases geológicas. La distancia que se deja entre cada muestra también aquí depende de las estructuras geológicas y de la migración del elemento investigado.

En algunos casos el muestreo de rocas se lleva a cabo para conocer las posibilidades de encontrar determinado elemento en una región en donde las condiciones geomorfológicas son desfavorables para realizar otro tipo de muestreo. Este se efectúa en afloramientos o rocas superficiales que presente la región cortándose los bordes y extrayendo la parte poco alterada que presentará menos contaminación, es conocido comúnmente como muestreo por esquirlas.

En ocasiones el detectar una zona anómala no indica la existencia de un depósito mineral cercano , sinó que puede

ser causada por errores en el muestreo o contaminación. Las anomalías relativas a errores en el muestreo puede que sean debidas a colección en depósitos de arena o sedimentos fuera de corriente , en suelos ricos en materia orgánica o en zonas donde la adsorción de elementos por los oxidos de Fe, Mn sea marcada.

La contaminación la pueden causar los productos químicos utilizados en agricultura , los desechos industriales, la condensación de humos de alguna fundición cercana, trabajos mineros antiguos en el área, o bien por fallas en la manipulación de las muestras. Para evitar ésto último al ser extraídas las muestras son guardadas en bolsas de polietileno por ser resistentes, en esta forma pueden ser trasladadas sin peligro de romperse y mezclarse con otras; en las bolsas deben ir anotados los datos correspondientes al proyecto al que pertenecen las muestras, el tipo de material y su número de serie.

Independientemente del tipo de muestreo que se realice en prospección , se ha de tomar en cuenta que la extracción debe tener validéz tanto geológica como estadística, para lo cual se requiere una estrecha colaboración entre geólogo y químico.

## GENERALIDADES SOBRE METODOS DE ANALISIS

## 3- 1. ANTECEDENTES

Al iniciarse los métodos geoquímicos de exploración, la recolección sistemática de muestras requirió determinar los incrementos en la concentración de los elementos presentes en el material a través del análisis químico.

Así, después de experimentar en este campo, Fersman, geólogo del Instituto de Prospección de Moscú, emprende el primer muestreo geoquímico de suelos en 1932 usando espectrógrafos.

El desarrollo progresivo de métodos efectivos más económicos continúa con Hawkes y Lakin del U.S. Geological Survey, quienes marcan en occidente el principio de este tipo de trabajos, utilizando técnicas colorimétricas.

Las investigaciones son efectuadas además de en suelos en sedimentos de arroyo, rocas, vegetación y aguas, describiéndose los procedimientos — en artículos específicos — en función del elemento buscado y del material en que se encuentra.

Se adoptan técnicas analíticas de estimación, tanto instrumentales como por vía húmeda, contándose entre las principales por su efectividad: la Espectrofotometría de Absorción Atómica, la Colorimetría, Espectrografía de Emisión, etc.

Los métodos de prospección geoquímica se encuentran ampliamente difundidos. Al igual que otros países, el nuestro se inició en este campo con un programa en coordinación con técnicos especializados de las Naciones Unidas la década pasada.

### 3-2. SELECCION DEL METODO

Los métodos analíticos utilizados para determinar los elementos son numerosos y variados, debiendo ser lo suficientemente sensibles, precisos y económicos para alcanzar la efectividad necesaria en los proyectos.

La selección del sistema analítico más conveniente implica consideraciones sobre diversos factores tanto químicos como técnicos, entre los que se encuentran:

- 1) La naturaleza intrínseca del elemento y la forma en que se presente en la muestra — sulfuro, sulfato, óxido o carbonato —, pues esto determina la técnica seguida para el ataque químico.
- 2) El tipo de material a analizar — agua, rocas, etc. — ya que su preparación será distinta.
- 3) Las interferencias probables, debidas a la presencia de elementos con propiedades físicas o químicas similares que ocasionan variaciones en la cantidad reportada.
- 4) El rango en la concentración, pues está relacionado directamente con el límite de detección que presente cada elemento en cada método.
- 5) El número de análisis requeridos por muestra. La estimación de los elementos puede hacerse de manera individual o por métodos que determinen varios simultáneamente.

- 6) La rapidéz con que se necesiten los resultados, ésta pue de enfocarse desde diferentes puntos, en los que el número de muestras remitido y los análisis para cada una deberán tenerse en cuenta.

Generalmente después de que las muestras han sido recolectadas, son remitidas a laboratorios comerciales o a los de la empresa o institución que lleva a cabo el proyecto, evitando que el geólogo se relacione con los aspectos analíticos de la operación. Sin embargo, cuando en la interpretación se encuentran algunos valores erráticos estos pueden no provenir del muestreo sino de un ensaye mal efectuado, de ahí que las consideraciones anteriormente expuestas sirvan para aclarar si la manera de analizar fué la correcta.

### 3- 3. CONFIABILIDAD DEL METODO

Es tan importante conocer los valores reportados por una medición, como establecer si están libres de errores. El grado de seguridad que presenta cada resultado se relaciona con la validéz, exactitud y precisión del método empleado.

La validéz comprende los aspectos relacionados con la capacidad de un método para proporcionar los datos deseados, la sensibilidad cabe mencionarse entre ellos.

Los errores de medición pueden considerarse como determinados y casuales; los primeros son variaciones sistemáticas, que en alguna forma específica desvían los resultados del valor verdadero afectando la exactitud del método, su efecto se puede reducir por la calibración y el uso de testigos y controles.

Los errores casuales son errores que provienen de no controlar todos los factores técnicos de las operaciones que se llevan a cabo, produciendo disminuciones en la precisión. Sensibilidad y precisión son términos fundamentales en los proyectos geoquímicos.

### 3 - 3.1 Sensibilidad

El límite de detección — sensibilidad — está establecido de una manera general como : " La menor cantidad de un elemento que se puede detectar a través de un método analítico específico ".

Los límites de detección usados en el trabajo rutinario son diferentes a los establecidos por las casas comerciales, ya que estos últimos son alcanzados solamente en condiciones óptimas; así, en la práctica cuando un elemento no es detectado se recurre a una concentración previa o a una pesada mayor de muestra.

La sensibilidad deseable en cada caso varía de acuerdo a la concentración normal del elemento en el área estudiada, siendo necesario excluir en casos particulares los métodos con sensibilidad insuficiente para detectar los límites inferiores de concentración.

### 3 - 3.2 Precisión

La repetibilidad de un resultado — precisión — se puede definir estadísticamente por medio de la desviación media, la desviación estandar o la desviación más probable;

calculadas con los resultados de los análisis sucesivos de cada muestra , efectuados en lotes provenientes de un mismo proyecto y analizadas en un mismo laboratorio. También se puede determinar comparando los resultados obtenidos al analizar muestras de concentración conocida.

### 3- 3.3 Exactitud

La exactitud de un método depende entre otras cosas de la manera en la cual se efectúan las diferentes etapas de preparación de la muestra , así como los cambios físicos o químicos que involucran la separación y estimación del elemento ; como se describe para cada método en capítulos subsiguientes. Ejemplificando: en el ataque de la muestra y la separación del elemento — en los métodos por vía húmeda — se presentan interferencias químicas; y en la estimación interferencias espectrales utilizando métodos instrumentales. En ambos casos ocasionando variaciones en los resultados, alejándolos del valor del contenido real del elemento en la muestra.

El aumentar la rapidéz supone disminuir la exactitud. En rutina de prospección la rapidéz es de fundamental importancia — dado el gran número de muestras por analizar —, aceptándose que la exactitud relativa de la determinación sea la suficiente para diferenciar las muestras anómalas.

## 3- 4. LA COLORIMETRIA COMO METODO DE PROSPECCION

### 3- 4.1 Fundamentos y Aplicación de la Colorimetría

La Colorimetría es un método óptico de análisis , que

trabajando en la región visible del espectro, utiliza la in tensidad del color de una solución para determinar su con centración.

Está basada en la absorción relativa de luz — o trans mitancia — característica del compuesto que se desea cuant tear.

Matemáticamente la transmitancia  $T$  se define como la relación entre la intensidad de la luz emergente  $I$  de una solución, sobre la intensidad de luz incidente  $I_0$  en esa solución.

$$T = \frac{I}{I_0}$$

El rayo de luz incidente es disminuído al atravesar la solución debido a pérdidas por dispersión, reflexión y absorción propia de la solución (Fig. 3), esta última pérdida está relacionada con la concentración del soluto en la solu ción por medio de la ley de Beer, quien expone: " La inten sidad de un haz de radiación monocromática paralela disminu ye exponencialmente a medida que la concentración del ión o material absorbente aumenta ".

La colorimetría proporciona métodos para el análisis geoquímico de numerosos elementos ( Tabla II ) simples o en grupo, basados en la comparación visual o fotoeléctrica de un complejo coloreado desarrollado en la muestra problema y en una serie de estándares de concentración conocida.

La sensibilidad de sus técnicas es apropiada para el análisis de trazas y, con moderada precisión aporta datos convenientes para detectar anomalías.



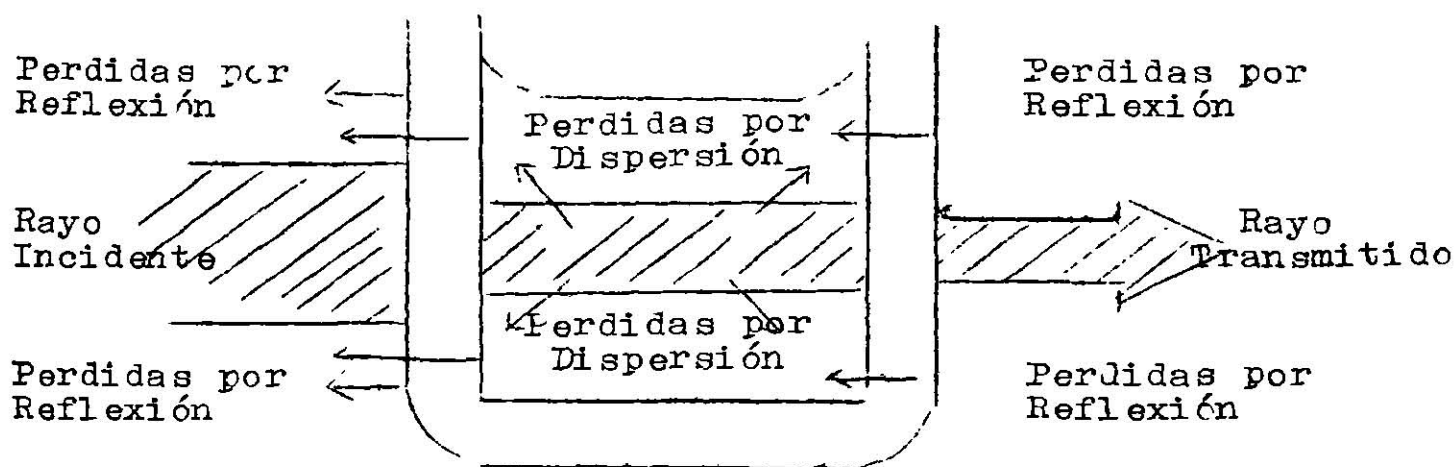


Fig. 3

La exactitud variará dependiendo de la complejidad de los sistemas utilizados para el cuanteo. Si este se realiza directamente sobre la energía luminosa absorbida por la solución, los resultados se aproximarán más al valor verdadero; disminuyendo, si se efectúa comparando visualmente la intensidad de la coloración de la luz transmitida. Es a los sistemas de esta última, a los que aquí nos referimos.

El rango en que se trabaja es de p.p.m.. La productividad de sus métodos varía con las operaciones implicadas, y el entrenamiento de los analistas. Un estudio hecho por J.S. Tooms (1956) propone 6 horas para el análisis de 90 muestras de cobre y 100 de zinc.

La manera en que se lleve a efecto el ataque en la muestra determinará la cantidad de metal extraído; la extrac

ción puede ser en caliente — fundiendo y llevando a digestión la muestra —, o bien en frío, como en los ensayos colorimétricos de campo. En el primer caso la cantidad disuelta será representativa de algo más de la mitad del contenido real; en el segundo caso será solamente alrededor de un 5 % de éste.

En consecuencia la exactitud de estos métodos — que es aceptable para los prospectos geoquímicos — es baja cuando se compara con otros trabajos analíticos; por lo que a continuación se presentan los fundamentos generales de otros métodos — Absorción Atómica y Volumetría — y en capítulos posteriores los detalles de cada uno.

Tabla II.- Métodos Colorimétricos comúnmente usados en Prospección

Elemento	Reactivos	Sensibilidad (ppm)	Rango (ppm)	Promedio de Productividad
Sb	Verde Brillante	1	4-220	50
As	Pruebas Spot	10	0-200	75
Cu	Biquinolina 2,2'	10	2-2000	100
Pb	Ditizona	10	10-350	100
Mo	Ditiol	4	0-700	50
Sn	Galeína	2 - 3	4-400	50
Zn	Ditizona	10	5-350	100

### 3 - 4.2 Fundamentos Generales de Dos Métodos más exactos

#### Absorción Atómica

La espectrofotometría de absorción atómica es actualmente una de las técnicas más importantes que se aplican para medir la concentración de elementos metálicos en diversos materiales.

El principio básico que la caracteriza como método cuantitativo de análisis es que al vaporizar una muestra en solución y quemarla al calor de una flama, se rompen los enlaces químicos presentes y los elementos en el vapor quedan como átomos neutrales sueltos, capaces de absorber radiaciones visibles o ultravioleta. Para lograr sus propósitos no necesita que el elemento de interés este previamente excitado, basta con que estando disociado sea capaz de absorber las radiaciones de su propia longitud de onda, proporcionadas por un haz luminoso monocromático.

La luz absorbida será la propiedad que esté en proporción directa con la concentración de los átomos presentes en la solución. Para que esto se cumpla la respuesta del aparato debe ser lineal, es decir, que los valores obtenidos se encuentren en la sección de una gráfica de concentración vs. absorbancia, que represente una línea recta. La cifra proporcionada por el aparato será del % de absorción, que debe ser convertido en absorbancia para relacionarlo con la concentración.

Los principales sistemas que comprende un aparato de absorción atómica (Fig. 4) son: el sistema de emisión, el de absorción, el de selección y el de medida.

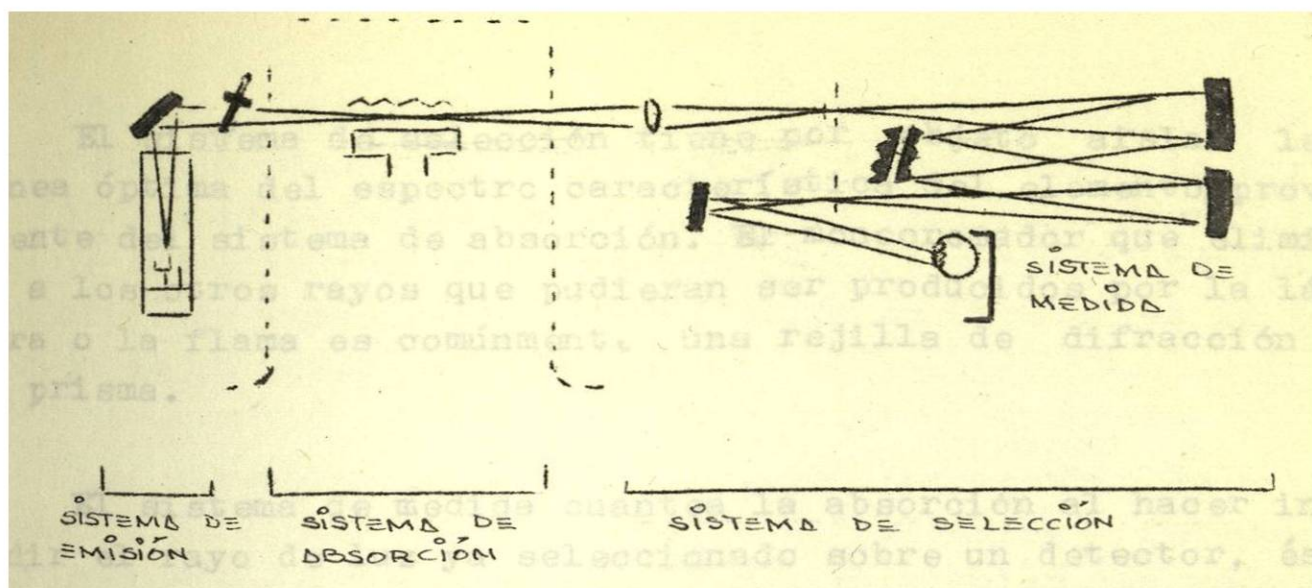


Fig. 4.- Esquema de los componentes de un aparato de absorción atómica.

El sistema de emisión proporciona el rayo de luz de longitud de onda específica, que se obtiene al producir una descarga eléctrica cuando se usa como fuente de emisión una lámpara de cátodo hueco, formada por un cilindro de vidrio que contiene: un gas raro a baja presión, un ánodo de tungsteno o níquel, y un cátodo del metal que se desea cuantear.

El sistema de absorción es indispensable para generar el vapor atómico; consta de un quemador con una cámara de premezclado donde la muestra en solución es aspirada por un tubo capilar, combinada con los gases combustibles y transformada en rocío por un nebulizador. Los gases combustibles más usados son mezclas de aire-acetileno en flamas de baja temperatura, y de óxido nítrico-acetileno cuando ésta debe ser superior.

El sistema de selección tiene por objeto aislar la línea óptima del espectro característica del elemento, proveniente del sistema de absorción. El monocromador que elimina a los otros rayos que pudieran ser producidos por la lámpara o la flama es comúnmente una rejilla de difracción o un prisma.

El sistema de medida cuantea la absorción al hacer incidir el rayo de luz ya seleccionado sobre un detector, éste amplificará la señal y la transmitirá a un galvanómetro.

La preparación y ataque de la muestra es la clave para lograr una mayor extracción del elemento. Su límite de detección alcanza aún más bajos niveles que la colorimetría. El rango en que se desarrolla hace de la absorción atómica una técnica especialmente aplicable a la determinación de trazas de elementos.

### Volumetría

El análisis volumétrico se basa en reacciones cuantitativas verificadas entre la sustancia problema y un reactivo de concentración previamente determinada. Ambos, problema y reactivo se presentan en forma de solución ; el volumen de este último está relacionado directamente con el peso del elemento investigado.

La volumetría se divide en cuatro grupos: por neutralización, por precipitación, por formación de complejos y por intercambio iónico.

De estos citaremos: La volumetría por precipitación y las determinaciones por intercambio de electrones. La primera también llamada Argentometría, por ser los iones plata uno de sus principales representantes, comprende métodos que utilizan reacciones de sustitución que presentan la formación de un compuesto insoluble.

Las determinaciones que implican intercambio de electrones, se fundan en el principio de oxidación - reducción — empleando sustancias oxidantes para titular las reductoras y viceversa —, con el consiguiente cambio de valencia en algunos de los elementos presentes. Este método se subdivide según el reactivo que se emplee en: Permanganimetría, Yodometría, etc.

Durante el curso de los análisis de trazas en prospección geoquímica es necesario tener una idea de la confiabilidad de los resultados obtenidos por los métodos colorimétricos, por lo que es útil e interesante compararlos con técnicas clásicas de macroanálisis como la volumetría.

## METODOS COLORIMETRICOS

## 4-1. PREPARACION DE MUESTRAS

Considerando que en Geoquímica la mayoría de los análisis son de trazas de elementos — ppm — , la preparación de la muestra es sumamente importante, debiendo tomarse una serie de precauciones para evitar en la medida de lo posible datos erráticos en el análisis por contaminación provocada por fallas en la preparación, puesto que el estudio de estos datos proporcionará ciertas normas sobre el mecanismo de migración y distribución de los elementos en la región estudiada.

Los procesos seguidos en la preparación de una muestra son: eliminación de agua, pulverización y separación granulométrica, tomándose en cuenta que la pequeña cantidad que se procesa es representativa de una área considerable.

Eliminación de Agua

Las muestras húmedas tanto de suelos como de sedimentos de arroyo son comúnmente secadas al sol en el campo, o bien en el laboratorio, donde se colocan en recipientes individuales en un secador eléctrico durante varias horas a baja temperatura con objeto de solo evaporar el agua sin perder los elementos que a bajas temperaturas son fácilmente volatilizados, tales como Hg, As, Sb y Pb.

El agua debe eliminarse por interferir en la preparación de la muestra pues un material húmedo no puede ser pulverizado o tamizado con rapidéz , además la pesada para el análisis se hace en función de material seco.

### Pulverización

El hecho de reducir el tamaño de los fragmentos tiene por objeto el hacer más rápido el ataque químico del mineral así como homogeneizar en parte el material. Cuando la muestra es de suelos o sedimentos de arroyo, la pulverización se logra moliendo los fragmentos en mortero de porcelana o ágata; en caso de ser rocas primero son cuarteadas y trituradas para después llevarlas a un pulverizador mecánico, generalmente un molino de discos, para reducir al tamaño más pequeño posible.

### Separación Granulométrica

El clasificar las partículas por tamaños tiene por objeto determinar el tamaño del grano que proporcione la información más precisa, ya que éste varía de acuerdo a las características de la muestra y del elemento buscado.

Para seleccionar el tamaño se utilizan las mallas, las más usadas son generalmente de acero inoxidable por tener una gran resistencia a la corrosión y a la abrasión — desgaste por rozamiento —, o bien, de filamentos plásticos como nylon o polietileno. El uso de estos materiales ayuda a eliminar las contaminaciones por adición de elementos metálicos.

El tamaño más empleado para un análisis geoquímico es el de - 180 mallas para sedimentos y suelos, y de - 80 para rocas, pues facilitan más la separación del elemento a pesar del débil ataque permitiendo apreciar las muestras anómalas, por ser el metal más rico el que es retenido en el grano fino.



Las muestras son guardadas en bolsas más pequeñas que facilitan su manipulación, y enviadas al laboratorio en donde se registran — en hojas elaboradas para este fin — de acuerdo a la clave y número de serie que llevan, siendo archivadas después de anotar sus respectivos resultados analíticos para la posterior interpretación de los valores obtenidos.

#### 4 - 2. METODOS

El método analítico utilizado es la colorimetría basada en series tipo, es decir, las determinaciones de los contenidos son hechas por comparación visual de los tintes obtenidos con una gama de estandares; el procedimiento es checado con un patrón preparado bajo las mismas condiciones del ensaye.

En la elaboración de los métodos colorimétricos se ha tratado de establecer una forma de operación simple, de manera que puedan ser efectuados con un máximo de rapidéz, y con una precisión moderadamente buena.

Estos principian con el ataque químico con objeto de liberar el elemento de manera más reactiva; una fórmula efectiva es la fusión de la muestra con alguna sal inorgánica — acida, alcalina u oxidante según el caso — a una temperatura que permita un ataque efectivo; o bien con un acido mineral, que al calentarse reaccione fácilmente descomponiendo la muestra ya sea por su alta concentración de iones hidrógeno como el HCl, o por sus propiedades corrosivas como el HNO<sub>3</sub> que es oxidante.

Una vez descompuesta la muestra se separa el elemento de los que conjuntamente fueron liberados y que pueden interferir en su estimación cuantitativa. Normalmente se requiere que el elemento esté como componente iónico de una solución acuosa.

La separación y estimación se lleva a cabo mediante el uso de solventes orgánicos, en los cuales el elemento forma con un reactivo apropiado un complejo coloreado. La cantidad del metal presente está indicada por la intensidad del color. La eliminación de los elementos no deseados — presentes en la solución acuosa — comúnmente es efectuada por la inhibición con una sal compleja que no tome parte en la reacción. La formación y extracción — por agitación — de los complejos coloreados es mecánica, por lo mismo es importante estandarizar el tiempo de agitación, puesto que la extracción varía en proporción directa a ésta dando valores más altos.

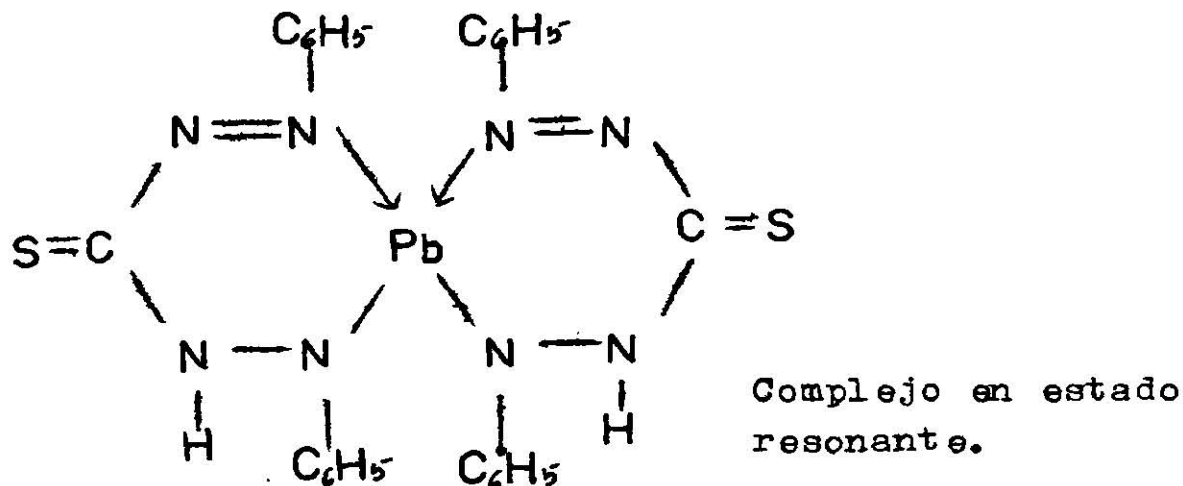
El rango de concentración de las muestras generalmente es de ppm por ello es indispensable que el agua involucrada en el proceso y en la limpieza de la cristalería sea desmineralizada previamente, pues por la sensibilidad de los métodos es posible producir altas contaminaciones.

A continuación se presentan los fundamentos y modo operacional para el análisis de Pb, Cu, Zn y Sb.

## ENSAYE PARA PLOMO CON DITIZONA

### Fundamento

Este método se basa en la formación del Ditizonato de Plomo en presencia de cianuro de potasio — para eliminar las interferencias debidas al Zn — a un pH de 9.0 a 9.5.



La apreciación de los contenidos se efectúa por comparación de los tintes de los complejos obtenidos con una serie de estándares; el complejo es extraído con una solución de ditizona en benceno.

### Procedimiento

- Pesar 0.1 g de muestra e introducirlo en un tubo pyrex (16 - 160), aforado a 10 ml, añadir 3 ml de  $\text{HNO}_3$  4M y digerir por una hora a baño maría para efectuar el ataque.
- Una vez terminado el ataque, sacar los tubos del baño maría, dejar enfriar y añadir hasta aforo agua y homogeneizar por una rápida agitación. Dejar reposar un mínimo de dos horas.
- Pipetear 2 ml de alícuota a un tubo de ensaye que contenga 10 ml de solución buffer previamente cianurada.
- Añadir 5 ml de ditizona al 0.0008 % en benceno, tapar el tubo y agitarlo durante 15 seg. Reposar unos minutos.

- Comparar las coloraciones obtenidas con los estandares.
- Si la intensidad de la coloración obtenida es mayor que el más alto de los estandares, repetir el procedimiento tomando una alícuota menor y completando el volumen a 2 ml con  $\text{HNO}_3$  1.2M.

$$\text{Pb ppm} = \frac{100 \times \text{ug de estandar semejante}}{\text{ml de alícuota}}$$

### Estandares

Doce testigos conteniendo 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0; son preparados en la misma forma de operación a partir de una solución de 5 ug/ml de Pb.

### Soluciones y Reactivos Utilizados

- Acido Nitrico G.T. 1.42 con 71 %  $\text{HNO}_3$
- Acido Nitrico 4M.- Mezclar 125 ml del acido concentrado con 275 ml de agua.
- Acido Nitrico 1.2M.- Diluir 150 ml de acido nitrico 4M a 500 ml con agua, o bien, 37.5 ml del acido concentrado con 462.5 ml de agua
- Solución Stock de Ditizona (0.01%)  
Disolver 40 mg del reactivo en 400 ml de benceno.
- Solución de trabajo de Ditizona (0.0008%)  
Mezclar en 368 ml de benceno, 32 ml de solución stock.
- Solución de Azul de Thymol al 0.04 %.

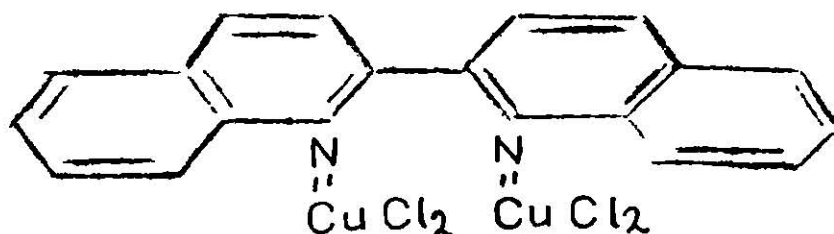
- Solución Buffer.— Disolver en 800 ml de agua , 100 g de ácido cítrico, 20 g de clorhidrato de hidroxilamina y neutralizar con amoníaco usando como indicador azul de thymol al 0.04 %. La cianuración se lleva a cabo agregando 100 ml de solución de KCN por cada 900 ml de esta solución. El pH debe estar de 9.0 a 9.5.
- Solución de Cianuro de Potasio.— Disolver 90 g de KCN en agua y diluir a 500 ml.
- Solución Estándar de Plomo.—
- 100 ug/ml.— Disolver en  $\text{HNO}_3$  1.2M, 80 mg de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  y diluir a 500 ml con el mismo.
- 5 ug/ml.— En  $\text{HNO}_3$  1.2M, diluir 5 ml de la solución de 100 ug/ml, aforar a 100 ml.

## ENSAYE PARA COBRE CON BIQUINOLINA

### Fundamento

Este método está basado en la formación de un complejo rosa entre la biquinolina 2,2' y el cobre a un pH de  $6.0 \pm 0.15$ , este complejo puede ser extraído por varios solventes orgánicos siendo comúnmente escogido el alcohol isoamílico.

El compuesto formado es el siguiente:



y es estable por varios días estando disuelto en alcohol isoamílico. La concentración se calcula comparando el color desarrollado con una serie de estándares que varían de una solución incolora a morado intenso a través de intensidades incrementadas de rosa.

### Procedimiento

- Pesar e introducir en un tubo pyrex , 0.1 g de muestra, añadir a cada tubo 0.5 g de Piro sulfato de Potasio, mezclar y fundir homogéneamente por rotación hasta obtener una mezcla quieta.
- Lixiviar con 5 ml de HCl 1M, llevar a baño maría.
- Enfriar los tubos de ensaye y añadir 5 ml de agua y mezclar por agitación, dejar reposar.
- Extraer una alícuota de 2 ml e introducirla en un tubo que contenga 10 ml de solución buffer.
- Añadir 2 ml de una solución de biquinolina al 0.02 % . Tapar el tubo con un corcho y agitar vigorosamente 30 segundos, reposar unos minutos.
- Determinar los contenidos comparándolos con una serie de estándares.
- Si la intensidad del color de la fase solvente es mayor que el máximo estandar, se agregan 2 ml de biquinolina y se agita otros 30 segundos.
- Si la intensidad de la fase solvente aún excede al más alto estandar se pipetea una alícuota de 0.1 ml y se repite el procedimiento.

$$\text{Cu ppm} = \frac{100 \times \text{ug de estandar semejante} \times \text{ml fase solvente}}{\text{ml de alícuota}}$$

## Estandares

De igual forma que las muestras se preparan veinte tubos que contengan 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0, 10.0, 12.0, 14.0, 16.0, 18.0 y 20.0 ug/ml de Cu, a partir de soluciones estandar de 1 y 10 ug/ml de Cu. Esta serie de estandares es estable una semana.

## Soluciones y Reactivos Utilizados

— Piro sulfato de Potasio

— Acido Clorhídrico G.E. 1.185 con 36.5 % HCl

Acido Clorhídrico 0.5 M.— Mezclar 21 ml del acido concentrado con 479 ml de agua.

Acido Clorhídrico 1 M.— Mezclar 42 ml del acido concentrado con 458 ml de agua.

— Biquinolina al 0.02 %.— Pesar 100 mg y disolver en 100 ml de alcohol isoamílico, calentar a baño maría hasta disolución completa y diluir a 500 ml.

— Solución Buffer.— Disolver en agua y aforar a un litro: 200 g de acetato de sodio trihidratado, 100 g de tartrato de sodio y potasio pentahidratado, 20 g de acido ascórbico.

Purificar esta solución por agitación mecánica con ditiona en tetracloruro de carbono al 0.01 % (40 mg en 400 ml de  $\text{CCl}_4$ ), sifonar la fase orgánica, repetir la operación hasta verificar pureza. El pH debe estar a 6.0.

— Solución Estandar de Cobre.—

100 ug/ml.— Pesar y disolver en HCl 0.5 M, 200 g de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  y aforar a 500 ml.

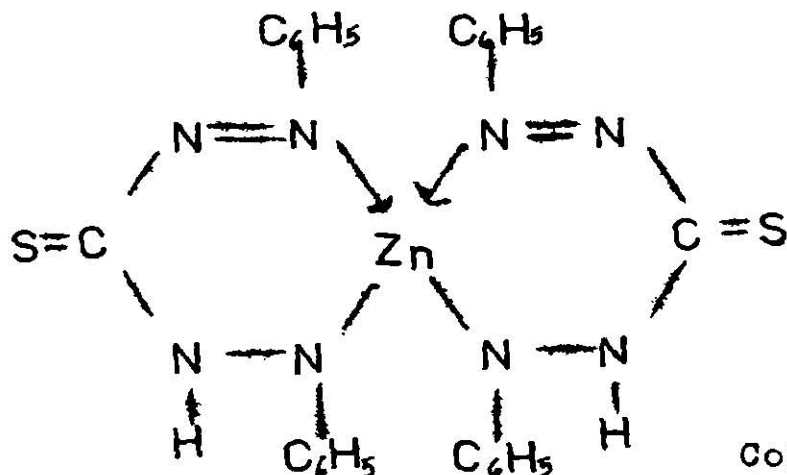
10  $\mu\text{g/ml.}$ — Diluir en 100 ml de HCl 0.5 M, 10 ml de la solución de 100  $\mu\text{g/ml.}$

1  $\mu\text{g/ml.}$ — Diluir en 100 ml de HCl 0.5 M, 10 ml de la solución de 10  $\mu\text{g/ml.}$

## ENSAYE PARA ZINC CON DITIZONA

### Fundamento

Este método se basa en la formación del Ditizonato de Zinc a un pH de 5.5 a 6.0 en presencia de Tiosulfato de Sodio — para eliminar las interferencias debidas al Cu y Pb —.



Complejo en estado resonante.

Este complejo es extractado cuantitativamente de una solución acuosa en benceno. La apreciación del contenido se lleva a cabo por comparación de los tintes obtenidos con una serie de estándares que varían su coloración de verde a rosa.

### Procedimiento



- Pesar 0.1 g de muestra e introducirlo en un tubo pyrex, añadir 0.5 g de bisulfato de potasio a cada tubo, mezclar y fundir homogéneamente por rotación hasta obtener una mezcla quieta.
- Lixiviar con 5 ml de HCl 1 M y llevar a baño maría más o menos dos horas.
- Dejar enfriar y añadir 5 ml de agua, homogeneizar con una rápida agitación y dejar reposar.
- Extraer una alícuota de 1 ml e introducirla en un tubo de ensaye que contenga 5 ml de solución buffer.
- Añadir 5 ml de solución de ditizona al 0.001%, tapar con un corcho y agitar durante un minuto.
- Después de algunos minutos determinar los contenidos por comparación con una serie de estándares.
- Si el color de la fase solvente en la solución analizada da un color rosa más intenso que el estándar más alto, repítase el proceso extrayendo una alícuota de 0.1 a 0.2 ml según el contenido supuesto.

$$\text{Zn ppm} = \frac{100 \times \text{ug de estandar semejante}}{\text{ml de alícuota}}$$

### Estandares

Los estándares se preparan en nueve tubos conteniendo cada uno 5 ml de solución buffer, posteriormente se añade la solución estandar conveniente para obtener concentraciones de 0.0, 0.25, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0 y 3.5 ug de Zn, continuandose de igual forma que en las muestras. La concentración de la solución estandar de Zn es de 5 ug/ml. Esta serie de estándares es estable unas seis horas si se tiene la precaución de no exponerla directamente a la luz solar.

Soluciones y Reactivos Utilizados.

— Bisulfato de Potasio

— Benceno Puro

— Acido Clorhídrico G.E. 1.185 con 36.5 % HCl

Acido Clorhídrico 0.5 M.— Mezclar 21 ml del acido concen-  
trado con 479 ml de agua.

Acido Clorhídrico 1 M.— Mezclar 42 ml del acido concen-  
trado con 458 ml de agua.

— Solución Stock de Ditizona (0.01%).— Disolver 40 mg del  
reactivo en 400 ml de benceno.

— Solución de trabajo de Ditizona (0.001%).— Diluír en 360  
ml de benceno 40 ml de la solución stock.

Para la rápida preparación de la ditizona se recomienda  
disolverla en 10 ml de acetona y diluír a los ml señala-  
dos con el solvente; en la rutina es preferible no hacer  
lo por perder intensidad el reactivo a la luz del sol, y  
aún conservandose en la obscuridad este cambia su tonali-  
dad.

— Solución Buffer.— Disolver en un litro de agua, 5 g de  
fluoruro de sodio, en esta solución disolver 500 g de  
acetato de sodio, 125 g de tiosulfato de sodio y añadir  
15 ml de acido acético glacial. Purificar con ditizona  
al 0.01 % en tetracloruro de carbono. Finalmente diluír  
con agua a dos litros. El pH debe ser de 5.5 a 6.0.

— Solución Estandar de Zinc.—

100 ug/ml.— Disolver 220 mg de  $ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$  en HCl 0.5M  
diluír a 500 ml con el mismo acido.

5 ug/ml.— Diluír en 100 ml de HCl 0.5M, 5 ml de la so-  
lución de 100 ug/ml.

NOTA: El benceno se purifica agitando un litro del mismo, con 10 ml de una solución de dicromato de potasio al 5 % en agua en un embudo de separación. Se descarta la fase acuosa y se lava el benceno tres veces sucesivas con volúmenes de 500 ml de agua en cada ocasión desechando la fase acuosa. Finalmente se filtra removiendo el agua y se almacena.

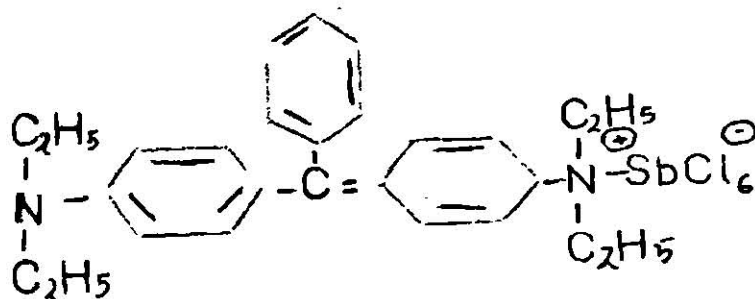
## ENSAYE PARA ANTIMONIO CON VERDE BRILLANTE

### Fundamento

Este método se basa en la obtención de un complejo formado por la reacción de los iones cloroantimoniato con el verde brillante en presencia de hexametáfosfato de sodio, que suprime la reacción del Fe.

Este complejo da una coloración azul cuando se emplea como solvente tolueno. El rango de los estándares va de una solución incolora, a una azul intenso. Esta serie generalmente tiene poca estabilidad, debiendo conservarse en la obscuridad, pues a la luz del sol pierde intensidad en su coloración.

El complejo formado es el siguiente:



### Procedimiento

- Pesar 0.5 g de muestra, en un tubo de ensaye mezclar con 1 g de cloruro de amonio y calentar por rotación hasta que todo el cloruro este sublimado.
- Cuando este frío, añadir 10 ml de HCl 6M y llevar a baño maría para disolver completamente el sublimado.
- Enfriar, mezclar bien y dejar reposar.
- Una vez clara la solución , sacar una alícuota de 2 ml a un tubo de ensaye calibrado a 3, 10, 17 y 21 ml.
- Diluír a 3 ml con HCl 6 M , añadir 0.1 ml de nitrito de sodio y mezclar.
- Diluír a 10 ml con solución de hexametafosfato de sodio.
- Añadir 1 ml de solución de verde brillante al 0.05 % y agitar durante 90 segundos.
- Comparar con la serie de estandares y si el contenido de Sb en la muestra es mayor que el más alto estandar, diluír con tolueno hasta que la intensidad del color este dentro del rango que esta serie comprende.

Sb ppm = 10 x ug de estandar semejante x ml fase solvente

### Estandares

A once tubos calibrados a 3 y 10 ml se agregan: 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9 y 1.0 ml de solución estandar de antimonio que contenga 2 ug/ml obteniéndose la concentración correspondiente , continuandose a partir de la alícuota, la misma forma de operación.

Soluciones y Reactivos Utilizados

- Cloruro de Amonio
- Tolueno Puro
- Acido Clorhídrico G.E. 1.185 con 36.5 % HCl  
Acido Clorhídrico 6 M.— Mezclar 269.6 ml de acido concentrado con 230.4 ml de agua.
- Solución de Dicromato de Potasio al 5 %
- Solución de Nitrito de Sodio al 5 %
- Solución de Hexametafosfato de Sodio al 8 %
- Solución Stock de Verde Brillante (1%).— Disolver 1 g del reactivo en 100 ml de alcohol etilico.
- Solución de trabajo de Verde Brillante (0.05%).— Diluír en 100 ml de tolueno 5 ml de la solución stock.
- Solución Estandar de Antimonio.—  
100 ug/ml.— Disolver 59 mg de  $SbO_3$  en 500 ml de HCl 6M  
2 ug/ml.— Diluír 2 ml de la solución de 100 ug/ml a 100 ml con HCl 6 M.

NOTA: El tolueno se purifica agitando en un embudo de separación un litro del mismo con 10 ml de dicromato de potasio al 5 % por 2 o 3 minutos descartando la fase acuosa , si el dicromato esta notoriamente reducido se repite la operación se lava el tolueno 4 veces con 500 ml de agua. Se filtra y almacena.

Tabla de resultados del análisis colorimétrico de las muestras correspondientes a las áreas Ojo de Agua (E), y Cañón de Totrerillos (E); pertenecientes al proyecto Sierra de Catorce S.L.P., del C.R.N.N.R.

ppm					ppm				
No. de Muestra	Cu	Zn	Pb	Sb	No. de Muestra	Cu	Zn	Pb	Sb
C1 - 1	40	50	25	240	C3 - 7	20	100	25	1760
C1 - 2	40	50	25	240	C3 - 8	40	100	25	480
C1 - 3	20	50	0	240	C3 - 9	40	100	25	420
C1 - 4	20	50	0	220	C3 - 10	60	150	25	220
C1 - 5	40	50	25	240	C3 - 11	40	150	25	220
C1 - 6	40	50	0	280	C3 - 12	60	100	25	300
C1 - 7	20	50	25	240	C3 - 13	60	100	25	220
C1 - 8	40	50	0	560	C3 - 14	60	100	125	220
C1 - 9	40	50	0	220	C3 - 15	40	100	50	220
C1 - 10	20	50	0	240	C3 - 16	60	100	25	220
C2 - 0	40	100	0	300	C3 - 17	60	50	25	220
C2 - 1	40	50	25	220	C4 - 0	60	100	25	480
C2 - 3	20	25	25	300	C4 - 1	60	50	25	220
C2 - 4	40	100	25	300	C4 - 2	40	100	25	980
C2 - 5	40	100	25	1540	C4 - 3	20	100	25	1540
C2 - 6	60	50	25	220	C4 - 4	40	100	25	2200
C2 - 7	60	100	25	300	C4 - 5	20	100	25	420
C2 - 8	40	100	25	220	C4 - 6	40	100	25	840
C2 - 9	40	100	25	600	C4 - 7	40	100	25	560
C2 - 10	40	100	25	220	C4 - 8	40	100	25	560
C2 - 11	40	100	25	16	C4 - 9	40	150	25	880
C2 - 12	60	150	200	20	C4 - 10	40	200	25	700
C3 - 0	40	100	0	98	C4 - 11	40	200	25	220
C3 - 1	40	150	25	840	C4 - 12	40	150	25	420
C3 - 2	40	100	25	1120	C4 - 13	80	200	50	980
C3 - 3	20	100	25	2200	C4 - 14	40	200	25	2200
C3 - 4	20	150	25	2200	C4 - 15	40	200	50	2200
C3 - 5	40	100	25	1760	C4 - 16	40	150	25	2200
C3 - 6	20	150	25	2200	C4 - 17	20	300	25	880

No. de Muestra	ppm			
	Cu	Zn	Pb	Sb
C4 - 10	40	200	25	880
C4 - 19	40	200	25	560
C4 - 20	0	150	25	280
C4 - 21	20	150	25	6
C4 - 22	20	150	50	6
C5 - 0	0	100	25	24
C5 - 1	20	25	0	8
C5 - 2	20	150	25	420
C5 - 3	20	200	25	24
C5 - 4	20	200	25	2200
C5 - 5	0	100	50	300
C5 - 6	20	100	50	240
C5 - 7	20	150	25	600
C5 - 8	40	250	50	30
C5 - 9	40	150	50	36
C5 - 10	40	200	25	14
C5 - 11	40	150	25	12
C5 - 12	40	200	25	14
C5 - 13	40	150	25	10
C5 - 14	40	100	25	1130
C5 - 15	40	100	50	840
C5 - 16	40	200	25	1130
C5 - 17	40	150	50	1100
C5 - 18	40	100	25	2200
C5 - 19	20	150	25	2200
C5 - 20	40	100	25	2200
C5 - 21	20	150	0	280
C5 - 22	20	150	25	280
C5 - 23	40	100	25	280
C5 - 24	40	200	50	2
C5 - 25	20	150	25	4
C5 - 26	40	200	25	2
C5 - 27	40	150	50	4

No. de Muestra	ppm			
	Cu	Zn	Pb	Sb
C5 - 28	60	150	75	220
C6 - 0	40	150	50	200
C6 - 1	40	100	25	24
C6 - 2	40	100	25	20
C6 - 3	20	150	25	20
C6 - 4	40	50	0	220
C6 - 5	20	100	25	220
C6 - 6	20	25	25	220
C6 - 7	40	100	25	220
C6 - 8	40	50	25	240
C6 - 9	40	50	25	220
C6 - 10	40	100	25	360
C6 - 11	40	150	50	220
C6 - 12	20	100	25	220
C6 - 13	20	100	25	220
C6 - 14	40	50	25	240
C6 - 15	40	50	25	240
C6 - 16	40	150	25	560
C6 - 17	40	100	25	300
C6 - 18	40	100	75	1260
C6 - 19	40	150	25	2200
C6 - 20	60	200	25	560
C6 - 21	40	200	25	220
C6 - 22	60	250	25	240
C6 - 23	60	100	25	240
C6 - 24	60	200	25	2200
C6 - 25	40	150	25	700
C6 - 26	60	50	25	360
C6 - 27	60	100	25	420
C6 - 28	80	350	100	220
C6 - 29	60	350	300	240
C6 - 30	40	250	25	220

No. de					No. de				
Muestra					Muestra				
ppm					ppm				
Cu	Zn	Pb	Sb	Cu	Zn	Pb	Sb		
Z1 - 0	40	1500	350	220	Z2 - 2	40	150	75	70
Z1 - 1	40	1000	1000	300	Z2 - 3	20	50	25	360
Z1 - 2	40	150	25	70	Z2 - 4	20	150	150	420
Z1 - 3	40	150	50	300	Z2 - 5	40	100	25	240
Z1 - 4	40	200	25	360	Z2 - 6	20	100	25	240
Z1 - 5	20	200	25	300	Z2 - 7	20	50	25	220
Z1 - 6	20	150	25	240	Z2 - 8	20	100	25	300
Z1 - 7	20	150	25	176	Z2 - 9	20	250	50	70
Z1 - 8	40	150	50	700	Z2 - 10	60	150	50	300
Z1 - 9	20	100	25	300	Z2 - 12	20	150	0	700
Z1 - 10	20	200	25	600	Z2 - 13	40	100	25	300
Z1 - 11	20	200	25	480	Z2 - 14	40	100	25	240
Z1 - 12	20	150	25	240	Z2 - 15	60	100	25	360
Z1 - 13	20	150	25	240	Z2 - 16	40	100	25	360
Z1 - 14	200	150	25	56	Z2 - 17	20	100	25	600
Z1 - 15	40	150	25	154	Z2 - 18	20	100	25	300
Z1 - 16	40	100	0	240	Z2 - 19	20	100	50	300
Z1 - 17	40	200	25	700	Z2 - 20	20	50	25	158
Z1 - 18	60	150	25	700	Z2 - 21	40	100	50	140
Z1 - 19	60	150	25	158	Z2 - 22	40	100	50	140
Z1 - 20	40	100	25	176	Z2 - 23	20	100	25	540
Z1 - 21	40	100	25	198	Z2 - 24	20	100	25	540
Z1 - 22	40	100	25	300	Z2 - 25	20	100	50	300
Z1 - 23	40	150	25	240	Z2 - 26	20	50	50	58
Z1 - 24	40	100	50	240	Z2 - 27	20	50	25	360
Z1 - 25	20	100	50	300	Z2 - 28	20	100	50	300
Z1 - 26	20	50	25	560	Z2 - 29	40	100	75	360
Z1 - 27	40	100	75	180	Z2 - 30	40	25	25	420
Z1 - 28	40	150	50	240	Z3 - 0	40	1000	75	300
Z1 - 29	20	100	25	240	Z3 - 1	60	150	50	70
Z1 - 30	20	100	50	560	Z3 - 2	60	100	75	360
Z2 - 0	20	150	75	220	Z3 - 3	60	200	125	70
Z2 - 1	20	100	75	70	Z3 - 4	60	1500	125	300



No. de		ppm				No. de		ppm			
Muestra	Cu	Zn	Pb	Sb	Muestra	Cu	Zn	Pb	Sb		
Z3 - 5	60	300	350	420	Z4 - 7	20	25	0	60		
Z3 - 6	60	250	500	300	Z4 - 8	40	25	25	88		
Z3 - 7	40	200	200	300	Z4 - 9	20	100	25	2200		
Z3 - 8	40	150	175	540	Z4 - 10	80	150	350	360		
Z3 - 9	40	100	25	540	Z4 - 11	40	100	25	300		
Z3 - 10	40	100	25	480	Z4 - 12	40	100	50	700		
Z3 - 11	40	50	25	126	Z4 - 13	40	150	25	220		
Z3 - 12	40	50	25	480	Z4 - 14	40	150	25	540		
Z3 - 13	40	100	25	126	Z4 - 15	40	100	50	60		
Z3 - 14	40	100	25	70	Z4 - 16	20	100	25	300		
Z3 - 15	60	50	25	240	Z4 - 17	40	150	50	360		
Z3 - 16	40	150	25	2200	Z4 - 18	20	50	25	300		
Z3 - 17	200	100	0	300	Z4 - 19	20	150	25	360		
Z3 - 18	40	100	0	1260	Z4 - 20	20	300	50	220		
Z3 - 19	40	50	25	126	Z4 - 21	40	100	25	126		
Z3 - 20	100	50	25	84	Z4 - 22	40	150	25	2200		
Z3 - 21	60	50	25	220	Z4 - 23	40	100	25	1400		
Z3 - 22	40	100	25	54	Z4 - 24	60	100	25	220		
Z3 - 23	40	100	25	1400	Z4 - 25	40	100	25	540		
Z3 - 24	40	100	25	540	Z4 - 26	40	100	25	600		
Z3 - 25	20	100	25	1120	Z4 - 27	60	100	50	700		
Z3 - 26	40	100	25	2200	Z4 - 28	20	50	25	300		
Z3 - 27	20	100	25	560	Z4 - 29	40	150	25	700		
Z3 - 28	20	50	25	2200	Z5 - 0	60	150	25	70		
Z3 - 29	40	50	25	700	Z5 - 1	80	150	50	70		
Z3 - 30	40	50	25	1400	Z5 - 2	60	50	50	88		
Z4 - 0	40	50	50	42	Z5 - 3	80	100	100	360		
Z4 - 1	20	25	0	300	Z5 - 4	40	150	50	198		
Z4 - 2	20	50	25	300	Z5 - 5	60	500	125	420		
Z4 - 3	40	100	24	360	Z5 - 6	80	500	50	360		
Z4 - 4	40	50	25	300	Z5 - 7	40	50	25	300		
Z4 - 5	60	1500	750	220	Z5 - 8	60	50	25	600		
Z4 - 6	40	100	50	220	Z5 - 9	40	50	25	540		

No. de Muestra	ppm			
	Cu	Zn	Pb	SI
Z5 - 10	40	100	50	1120
Z5 - 11	40	50	25	540
Z5 - 12	40	100	25	480
Z5 - 13	40	100	50	980
Z5 - 14	20	25	25	420
Z5 - 15	60	50	50	1980
Z5 - 16	60	150	50	1980
Z5 - 17	40	150	50	480
Z5 - 18	40	100	25	300
Z5 - 19	40	50	25	360
Z5 - 20	40	50	50	200
Z5 - 21	20	100	25	420
Z5 - 22	20	25	25	420
Z5 - 23	40	50	50	840
Z5 - 24	40	150	25	700
Z5 - 25	40	50	25	980
Z5 - 26	40	100	25	840
Z5 - 27	40	100	25	980
Z5 - 28	40	150	75	420
Z5 - 29	40	100	50	480
Z5 - 30	20	100	50	600
Z6 - 0	200	2000	350	420
Z6 - 1	200	250	50	220
Z6 - 2	100	250	75	220
Z6 - 3	40	100	25	240
Z6 - 4	40	150	75	240
Z6 - 5	60	150	100	240
Z6 - 6	40	500	100	420
Z6 - 7	60	100	75	420
Z6 - 8	40	100	75	480
Z6 - 9	20	150	75	460
Z6 - 10	40	100	50	2200
Z6 - 11	60	150	75	1250

No. de Muestra	ppm			
	Cu	Zn	Pb	Sb
Z6 - 12	40	150	50	2200
Z6 - 13	40	200	50	560
Z6 - 14	40	150	50	560
Z6 - 15	40	150	50	560
Z6 - 16	20	50	50	240
Z6 - 17	60	150	75	420
Z6 - 18	40	150	75	480
Z6 - 19	40	100	75	198
Z6 - 20	40	150	75	420
Z6 - 21	100	300	100	300
Z6 - 22	60	3000	300	198
Z6 - 23	40	150	25	220
Z6 - 24	40	50	50	198
Z6 - 25	40	100	25	240
Z6 - 26	20	50	25	198
Z6 - 27	40	150	25	220
Z6 - 28	40	150	25	198
Z6 - 29	40	100	25	840
Z6 - 30	40	50	25	360
Z7 - 0	60	100	25	36
Z7 - 1	60	50	25	140
Z7 - 2	40	25	25	480
Z7 - 3	40	100	25	300
Z7 - 4	60	150	50	560
Z7 - 5	80	150	50	360
Z7 - 6	30	150	75	240
Z7 - 7	40	50	25	360
Z7 - 8	40	100	25	240
Z7 - 9	40	100	25	240
Z7 - 10	40	100	25	360
Z7 - 11	40	150	25	198
Z7 - 12	40	150	25	360
Z7 - 13	20	100	25	360

No. de Muestra	ppm				No. de Muestra	ppm			
	Cu	Zn	Pb	Sb		Cu	Zn	Pb	Sb
Z7 - 14	40	100	25	560	Z8 - 16	40	50	25	420
Z7 - 15	40	150	25	560	Z8 - 17	80	250	25	980
Z7 - 16	40	50	25	240	Z8 - 18	80	200	0	480
Z7 - 17	40	50	25	220	Z8 - 19	60	150	25	480
Z7 - 18	20	50	25	240	Z8 - 20	80	250	25	360
Z7 - 19	40	150	25	360	Z8 - 21	40	250	25	420
Z7 - 20	40	50	25	420	Z8 - 22	40	150	25	300
Z7 - 21	40	50	0	420	Z8 - 23	60	250	0	360
Z7 - 22	40	50	0	480	Z8 - 24	40	150	25	420
Z7 - 23	40	50	0	126	Z8 - 25	40	150	0	190
Z7 - 24	40	100	50	170	Z8 - 26	40	150	0	420
Z7 - 25	20	100	25	98	Z8 - 27	60	150	25	480
Z7 - 26	40	100	25	112	Z8 - 28	40	150	25	540
Z7 - 27	60	150	50	420	Z8 - 29	40	100	25	420
Z7 - 28	40	50	25	480	Z8 - 30	20	250	50	600
Z7 - 29	40	50	25	430	Z9 - 0	80	350	25	840
Z7 - 30	40	50	25	540	Z9 - 1	80	150	25	220
Z8 - 0	60	100	25	176	Z9 - 2	80	1500	100	560
Z8 - 1	40	150	50	540	Z9 - 3	80	300	100	560
Z8 - 2	60	150	50	300	Z9 - 4	60	300	100	1120
Z8 - 3	20	100	25	98	Z9 - 5	100	250	0	840
Z8 - 4	40	200	75	126	Z9 - 6	100	300	75	840
Z8 - 5	60	150	75	110	Z9 - 7	60	200	25	840
Z8 - 6	60	100	25	540	Z9 - 8	80	150	25	840
Z8 - 7	60	100	25	540	Z9 - 9	80	150	25	560
Z8 - 8	80	100	50	540	Z9 - 10	100	300	25	112
Z8 - 9	40	50	25	980	Z9 - 11	100	300	25	300
Z8 - 10	80	200	50	480	Z9 - 12	60	200	25	240
Z8 - 11	40	25	0	126	Z9 - 13	60	150	25	240
Z8 - 12	100	150	25	480	Z9 - 14	40	150	50	112
Z8 - 13	60	150	0	480	Z9 - 15	60	150	25	98
Z8 - 14	40	150	25	2200	Z9 - 16	60	300	25	140
Z8 - 15	40	100	0	132	Z9 - 17	80	150	50	112

No. de Muestra	ppm			
	Cu	Zn	Pb	Sb
Z9 - 18	40	50	50	54
Z9 - 19	40	150	25	20
Z9 - 20	80	200	0	60
Z9 - 21	200	300	0	600
Z9 - 22	100	300	125	480
Z9 - 23	80	100	0	240
Z9 - 24	80	100	0	360

No. de Muestra	ppm			
	Cu	Zn	Pb	Sb
Z9 - 25	100	150	25	300
Z9 - 26	40	50	0	240
Z9 - 27	40	100	0	200
Z9 - 28	40	200	25	240
Z9 - 29	60	300	25	4
Z9 - 30	80	250	25	2

## ABSORCION ATOMICA Y VOLUMETRIA ( METODOS )

### 5-1. MATERIAL

Se utilizaron 10 muestras de sedimentos de arroyo del proyecto Norte de Coah., y 9 muestras de suelos del proyecto Sierra de Catorce, S.L.P. del C.R.N.N.R.

Todas las muestras habían sido ya analizadas por colorimetría por lo que su preparación es la descrita en el capítulo anterior.

### 5-2. METODOS DE ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA

#### 5-2.1 Análisis para Cu, Pb, Zn en Sedimentos de Arroyo

##### Ataque Químico

Se consideró que los elementos en la muestra estaban como óxidos y sulfuros por lo que se efectuó como sigue:

- Pesar 0.1 g de muestra y colocarlo en un vaso de precipitado de 250 ml.
- Añadir 10 ml de  $\text{HNO}_3$  y llevar casi a sequedad.
- Agregar 10 ml de  $\text{HCl}$  y llevar casi a sequedad también.
- Recuperar con 10 ml de  $\text{HCl}$  y hervir durante 2 o 3 minutos
- Diluir hasta 50 ml con agua y calentar nuevamente.
- Enfriar y filtrar lavando el filtro varias veces.

- El filtrado se recibe en matraces volumétricos de 100 ml
- Finalmente se afora a 100 ml, se tapan y agitan.

### Análisis Instrumental

En la solución resultante se determinaron Cu, Zn y Pb, en un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin - Elmer 403.

#### Condiciones de Operación

Elemento	Cu	Zn	Pb
Longitud de onda (nm)	325	214	283
Lámpara	Cátodo Hueco	Cátodo Hueco	Cátodo Hueco
Rango	Ultra Violeta	Ultra Violeta	Ultra Violeta
Slit	4	4	4
Oxidante	Aire	Aire	Aire
Combustible	Acetileno	Acetileno	Acetileno
Presión de Acetileno	8 psig	8 psig	8 psig
Presión de Aire	30 psig	30 psig	30 psig
Flama	Oxidante	Oxidante	Oxidante
Flujo	9	9	9

### Calibración del Instrumento

Para la determinación de cobre se calibró a 5 ppm con un estándar conteniendo 5 ug/ml de Cu en solución acuosa usando como testigo agua destilada.

Para la determinación de zinc se calibró a 3 ppm con un estandar conteniendo 3 ug/ml de Zn en solución acuosa, usando como testigo agua destilada.

Para la determinación de plomo se calibró a 10 ppm con un estandar conteniendo 10 ug/ml de Pb en solución acuosa, usando como testigo nuevamente agua destilada.

## 5-2.2 Análisis para Cu, Zn y Pb en Suelos

### Ataque Químico

Se considera que las muestras contienen materia orgánica y sílice, por lo que se procede de la siguiente manera:

- Pesar 0.1 g de suelo y colocarlo en un crisol de platino de 30 ml.
- Humedecer con unas gotas de agua destilada, añada 5 ml de HF y 0.5 ml de  $\text{HClO}_4$ .
- Tapar los crisoles y llevar a sequedad sobre una charola de arena a 200 o 250 °C.
- Enfrie, si el suelo es orgánico añada 3 ml de  $\text{HNO}_3$ , 1 ml de  $\text{HClO}_4$  y 5 ml de HF.
- Evaporar hasta sequedad en el baño de arena.
- Enfrie y añada 2 ml de agua y unas gotas de  $\text{HClO}_4$ .
- Coloque el crisol en la arena y lleve nuevamente a sequedad.
- Enfrie y añada 5 ml de HCl 6 N y 5 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  desmineralizada.
- Hervir suavemente hasta disolución completa.

- Enfriar y filtrar , recibiendo el filtrado en un matríz volumétrico de 100 ml.
- Lavar el filtro varias veces y aforar con agua a la marca

### Análisis Instrumental

El análisis se efectuó en un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin - Elmer 303.

### Condiciones de Operación

Las condiciones de operación son las descritas para el modelo 403.

### Calibración del Instrumento

La calibración para las determinaciones de Cu , Zn y Pb se obtiene al graficar los valores de concentración contra absorbancia, dados en la Tabla III.

Para obtener los resultados es necesario transformar el porcentaje de absorción — proporcionado por el aparato — a absorbancia, e interpolar este dato en la gráfica de calibración. Sin embargo, cuando se dificulta la apreciación de los valores buscados , o se desea un grado superior de exactitud, se recurre al uso de un factor que puede considerarse como la pendiente de la gráfica de calibración y representa la proporcionalidad que guardan las absorbancias contra las concentraciones.



Tabla III.- Valores de Conc., % de Absorción y Absorbancia para Cu, Zn y Pb.

Cobre			Zinc			Plomo		
Conc. del Estandar (ppm)	% A	Abs	Conc. del Estandar (ppm)	% A	Abs	Conc. del Estandar (ppm)	% A	Abs
0	0	0	0.0	0	0	0.0	0	0
1	8.0	0.0362	0.2	6.0	0.0269	0.5	7.8	0.0353
2	15.8	0.0747	0.5	14.5	0.0680	1.0	15.5	0.0731
3	23.4	0.1158	0.7	20.2	0.0980	1.5	22.8	0.1124
4	30.8	0.1599	0.9	24.8	0.1238	2.0	30.0	0.1549
5	37.5	0.2041	1.0	30.0	0.1549	-	-	-

El factor es igual a:

$$F = \frac{\text{de las concentraciones de los StJ.}}{\text{de sus absorbancias}}$$

En este caso los factores fueron:

$$\text{Factor de Cu} = \frac{15}{0.5907} = 25.3936$$

$$\text{Factor de Zn} = \frac{3.3}{0.4716} = 6.997$$

$$\text{Factor de Pb} = \frac{5.0}{0.3757} = 13.30$$

Resultado = Factor x Lectura del problema en absorbancia.

El antimonio se presenta en la muestra como óxido o sulfuro procediendo a disolverse en la siguiente forma:

- Pesar 0.1 g de muestra y colocarlo en un matr az erlenmeyer de 300 ml.
- Agregar de 2 a 5 g de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , de 7 a 10 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y la octava parte de un papel filtro.
- Calentar hasta desprendimiento de humos blancos de  $\text{SO}_3$ .
- Retirar el erlenmeyer agitándolo ligeramente en forma circular y enfriarlo.
- Añadir 25 ml de agua caliente, 10 ml de HCl y 3 g de ácido tartárico.
- Hervir hasta disolver la pasta, enfriar y filtrar.
- Lavar con agua caliente y recibir el filtrado en un matr az volumétrico de 100 ml.
- Esperar hasta enfriamiento completo y aforar con agua destilada a 100 ml.

### Análisis Instrumental

El Sb en la solución obtenida es determinado en un espectrofotómetro Perkin - Elmer 403.

Condiciones de Operación	
Longitud de Onda	218 nm
Lámpara	Cátodo Hueco
Rango	Ultra - Violeta
Slit	3

Combustible	Acetileno
Flama	Oxidante
Flujo	9

---

### Calibración del Instrumento

Para la determinación de antimonio, se calibró a 20 ppm con un estandar conteniendo 20 ug/ml usando como testigo agua destilada. Los resultados los proporciona el instrumento por lectura directa en ppm.

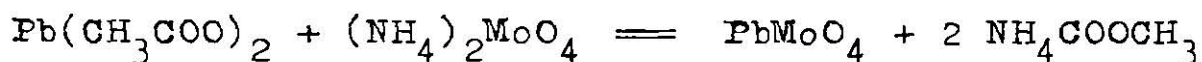
### 5-3. METODOS POR VOLUMETRIA

En este caso las determinaciones efectuadas implicaron volumetría por precipitación para el análisis de zinc y plomo, y de intercambio de electrones para cobre y antimonio.

#### 5-3.1 Determinaciones para Plomo

##### Fundamento

Se basa en la formación del molibdato de plomo según la siguiente reacción:



El punto final lo marca el ácido tánico — indicador externo — cuando al colocar una gota de la solución a cuantear sobre una gota de indicador se produzca una coloración ligeramente amarilla.

### Modo de Operar

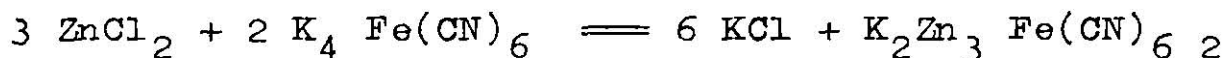
- Pesar 0.5 g de muestra y colocarlos en un vaso de 250 ml
- Añadir 20 ml de HCl y 10 ml de HNO<sub>3</sub> y llevar a sequedad
- Agregar 10 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y calentar hasta humos blancos
- Hervir para eliminar la materia orgánica presente
- Enfriar , lavar y diluír hasta un volumen de 75 ml con agua
- Hervir durante 3 minutos aproximadamente , enfriar y filtrar
- Lavar el precipitado con agua fría varias veces y colocar el precipitado con todo y filtro en el vaso en que se efectuó el ataque
- Agregar 20 ml de NH<sub>4</sub>C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub> y hervir por 10 minutos
- Diluír a 200 ml con agua y titular en caliente con solución valorada de molibdato de amonio, usando como indicador externo ácido tánico.

### Soluciones

- Solución de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> .- Disolver 4.26 g de esta sal en agua destilada y aforar a 1 lt. , esta solución se titula pesando 200 mg de Pb q.p. y siguiendo la marcha anterior hasta obtener PbSO<sub>4</sub>.
- Solución de NH<sub>4</sub>C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub> al 50 %.
- Solución de Ácido Tánico .- Disolver 0.3 g en 100 ml de agua destilada fría.

### Fundamento

En su valoración se utiliza ferrocianuro de potasio según la siguiente reacción:



El punto final lo marca el indicador externo molibdato de amonio con la coloración aperlada que aparece al colocar una gota de indicador en una placa de porcelana conteniendo gotas del problema.

### Modo de Operar

- Al filtrado de la determinación anterior se le añade amoníaco y se hierve durante 10 minutos
- Se filtra y lava varias veces con agua caliente
- El filtrado se acidula con HCl usando como indicador rojo de metilo
- Agregar 2 g aproximadamente de Pb granulado y hervir hasta decoloración
- Añadir 5 ml de HCl y titular con ferrocianuro de potasio usando como indicador externo molibdato de amonio.

### Soluciones

- Solución de  $\text{K}_4 \text{Fe}(\text{CN})_6$  .- Disolver 21.54 g de esta sal en agua destilada y aforar a 1 lt. Esta solución se titula con 100 mg de Zn q.p. en polvo disueltos en 20 ml de HCl, calentando suavemente. Se le agregan 5 g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$

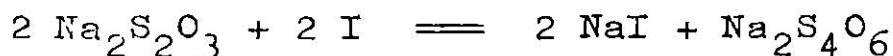
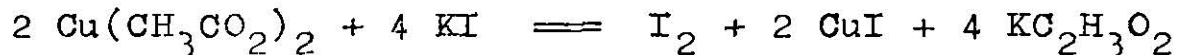
por 200 ml de agua y unas gotas de rojo de metilo; se le añade amoniaco hasta alcalinizar y luego se hace ligeramente acida por adición de HCl, se le agrega Pb granulado, se hierve y se titula con solución de ferrocianuro.

— Solución de  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ .— Se puede utilizar la descrita para titular Pb.

### 5-3.3 Determinación de Cobre

#### Fundamento

El cuanteo de cobre se efectúa indirectamente por el método Yodométrico basado en las siguientes reacciones:



El punto final de la reacción lo marca el indicador interno — engrudo de almidón — con la desaparición de una coloración azul obscuro.

#### Modo de Operar

Del filtrado de la determinación de Pb se pueden seguir indistintamente los cuanteos de Zn o Cu presente en la muestra. En el caso del Cu se continúa como sigue:

— Se hierve el filtrado conteniendo una placa de aluminio q.p. hasta que el Cu metálico se haya depositado en la placa y la solución quede completamente incolora.

- Se filtra y lava el precipitado primero con agua fría y después con  $\text{HNO}_3$  1:1 desprendiendo todo el Cu depositado
- Se lava nuevamente con agua caliente varias veces
- Agregar 0.1 g de  $\text{KClO}_3$  al filtrado
- Llevar a sequedad evitando que se queme la pasta formada
- Enfriar y diluir hasta 50 ml con agua
- Añadir NaOH al 10 % y hervir dos minutos
- Agregar 10 ml de ácido acético y hervir
- Enfriar y añadir suficiente cantidad de KI
- Titular con solución valorada de tiosulfato de sodio usando como indicador interno engrudo de almidón.

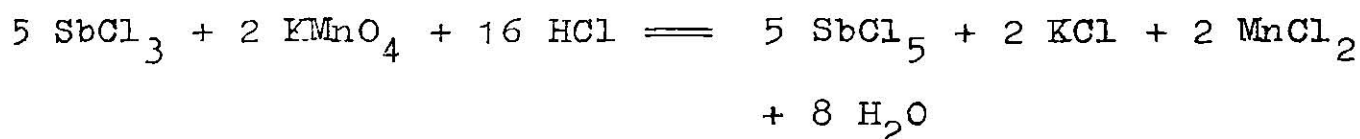
### Soluciones

- Solución de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  .- Disolver 19.5 g de esta sal en agua destilada y aforar a 1 lt. Se valora la solución pesando 10 mg de Cu electrolítico de pureza conocida, disolviéndolo con 3 ml de  $\text{HNO}_3$  calentando a sequedad. A continuación se diluye a 50 ml con agua destilada hirviéndose nuevamente; se agregan 7 ml de  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ , se enfría y añaden 10 ml de KI al 50 % y unas gotas de almidón. Titulándose con solución de tiosulfato hasta la desaparición del azul oscuro.
- Solución de almidón al 1 %.

## 5- 3.4 Determinación de Antimonio

### Fundamento

Este método emplea el permanganato de potasio para efectuar la oxidación del Sb según la siguiente reacción:



La aparición del primer tinte rosado que permanezca unos cuantos minutos indicará el punto final de la titulación.

### Modo de Operar

- Pesar 0.5 g de muestra y colocarlos en un matríz erlenmeyer de 300 ml.
- Añadir de 2 a 5 g de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y de 7 a 10 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y una cucharada de pulpa de papel filtro.
- Calentar hasta desprendimiento de humos blancos de  $\text{SO}_3$ .
- Retirar el erlenmeyer agitándolo ligeramente en forma circular y enfriarlo.
- Añadir 25 ml de agua caliente, 10 ml de HCl y 3 g de ácido tartárico.
- Hervir hasta disolver la pasta, enfriar y filtrar.
- Lavar con agua caliente, recibir el filtrado en un matríz erlenmeyer de 500 ml.
- Secar el filtro con el residuo, desprender este último con un pincel.
- Fundirlo con 5 g de NaOH.
- Disolver la pasta formada en 30 ml de HCl, 50 ml de agua y 5 g de ácido tartárico.



- Pasar este líquido al matraz donde se recibió el filtrado, diluir hasta un volumen aproximado de 300ml.
- Calentar suavemente y pasar corriente de  $H_2S$  hasta precipitación completa de  $Sb_2S_3$ .
- Dejar sedimentar, filtrar y lavar con agua fría.
- Disolver el precipitado en  $NaOH$  al 5 % caliente, lavar con agua caliente hasta que todo el  $NaSbO_2$  formado haya pasado al filtrado, recibiendo en el matraz de 500 ml en que se efectuó la precipitación.
- Agregar 2 g de  $Na_2SO_4$  y 7 ml de  $H_2SO_4$ .
- Evaporar hasta desprendimiento de humos blancos.
- Enfriar y añadir 5 g de ácido tartárico, 50 ml de agua y 10 ml de  $HCl$ .
- Titulándose con solución valorada de  $KMnO_4$  hasta ligera coloración rosa permanente.

#### Soluciones

- Solución de  $KMnO_4$  .- 3.18 g de  $KMnO_4$  q.p. se disuelven en agua y se aforan a 1 lt. Esta solución se titula con 100 mg de  $Sb_2O_3$  colocada en un matraz de 300 ml que se disuelven añadiéndoles 10 ml de  $HCl$ , 3 g de ácido tartárico diluyéndolos con agua destilada hasta 150 ml. Se le añaden 10 ml de  $HCl$  titulándose con la solución de  $KMnO_4$  hasta el primer tinte rosado.

#### 5-4. RESULTADOS

A continuación se presentan los cálculos efectuados

así como los valores obtenidos por los métodos colorimétricos, de absorción atómica y volumetría; agrupados de manera convencional en tablas y gráficas.

### Colorimetría

#### Plomo

$$\text{Pb ppm} = \frac{100 \times \text{ug de estándar semejante}}{\text{ml de alícuota}}$$

BU - 170	100 x 0.0	ug de std/2 ml = 0 ppm
BU - 171	100 x 0.5	ug de std/2 ml = 25 ppm
BU - 172	100 x 0.5	ug de std/2 ml = 25 ppm
BU - 173	100 x 0.5	ug de std/2 ml = 25 ppm
BU - 174	100 x 0.5	ug de std/2 ml = 25 ppm
BU - 175	100 x 0.5	ug de std/2 ml = 25 ppm
BU - 176	100 x 0.5	ug de std/2 ml = 25 ppm
BU - 177	100 x 0.5	ug de std/2 ml = 25 ppm
BU - 178	100 x 0.5	ug de std/2 ml = 25 ppm
BU - 179	100 x 0.0	ug de std/2 ml = 0 ppm
Z3 - 16	100 x 0.5	ug de std/ 2 ml = 25 ppm
Z3 - 26	100 x 0.5	ug de std/2 ml = 25 ppm
Z3 - 28	100 x 0.5	ug de std/2 ml = 25 ppm
Z4 - 22	100 x 0.5	ug de std/2 ml = 25 ppm
Z6 - 10	100 x 1.0	ug de std/2 ml = 50 ppm
Z6 - 12	100 x 1.0	ug de std/2 ml = 50 ppm
Z7 - 19	100 x 0.5	ug de std/2 ml = 25 ppm
Z7 - 20	100 x 0.5	ug de std/2 ml = 25 ppm
Z7 - 24	100 x 1.0	ug de std/2 ml = 50 ppm

Zinc

$$\text{Zn ppm} = \frac{100 \times \text{ug de estandar semejante}}{\text{ml de alícuota}}$$

BU - 170	100 x 0.0	ug de std/1 ml = 0 ppm
BU - 171	100 x 0.5	ug de std/1 ml = 50 ppm
BU - 172	100 x 0.0	ug de std/1 ml = 0 ppm
BU - 173	100 x 1.0	ug de std/1 ml = 100 ppm
BU - 174	100 x 0.5	ug de std/1 ml = 50 ppm
BU - 175	100 x 1.0	ug de std/1ml = 100 ppm
BU - 176	100 x 1.0	ug de std/1 ml = 100 ppm
BU - 177	100 x 0.0	ug de std/1 ml = 0 ppm
BU - 178	100 x 0.5	ug de std/1 ml = 50 ppm
BU - 179	100 x 0.0	ug de std/1 ml = 0 ppm

Z3 - 16	100 x 1.5	ug de std/1 ml = 150 ppm
Z3 - 26	100 x 1.0	ug de std/1 ml = 100 ppm
Z3 - 28	100 x 0.5	ug de std/1 ml = 50 ppm
Z4 - 22	100 x 1.5	ug de std/1 ml = 150 ppm
Z6 - 10	100 x 1.0	ug de std/1 ml = 100 ppm
Z6 - 12	100 x 1.5	ug de std/1 ml = 150 ppm
Z7 - 19	100 x 1.5	ug de std/1 ml = 150 ppm
Z7 - 20	100 x 0.5	ug de std/1 ml = 50 ppm
Z7 - 24	100 x 1.0	ug de std/1 ml = 100 ppm

Cobre

$$\text{Cu ppm} = \frac{100 \times \text{ug de std semejante} \times \text{ml fase alícuota}}{\text{ml de alícuota}}$$

BU - 170	100 x 0.2	ug de std x 2 ml/2 ml = 20 ppm
BU - 171	100 x 0.2	ug de std x 2 ml/2 ml = 20 ppm

BU - 172	100 x 0.2	ug de std x 2 ml/2 ml = 20 ppm
BU - 173	100 x 0.4	ug de std x 2 ml/2 ml = 40 ppm
BU - 174	100 x 0.4	ug de std x 2 ml/2 ml = 40 ppm
BU - 175	100 x 0.2	ug de std x 2 ml/2 ml = 20 ppm
BU - 176	100 x 0.2	ug de std x 2 ml/2 ml = 20 ppm
BU - 177	100 x 0.2	ug de std x 2ml/ 2 ml = 20 ppm
BU - 178	100 x 0.2	ug de std x 2 ml/2 ml = 20 ppm
BU - 179	100 x 0.2	ug de std x 2 ml/2 ml = 20 ppm
-		
Z3 - 16	100 x 0.4	ug de std x 2 ml/2 ml = 40 ppm
Z3 - 26	100 x 0.4	ug de std x 2 ml/2 ml = 40 ppm
Z3 - 28	100 x 0.2	ug de std x 2 ml/2 ml = 20 ppm
Z4 - 22	100 x 0.4	ug de std x 2 ml/2 ml = 40 ppm
Z6 - 10	100 x 0.4	ug de std x 2 ml/2 ml = 40 ppm
Z6 - 12	100 x 0.4	ug de std x 2 ml/2 ml = 40 ppm
Z7 - 19	100 x 0.4	ug de std x 2 ml/2 ml = 40 ppm
Z7 - 20	100 x 0.4	ug de std x 2 ml/2 ml = 40 ppm
Z7 - 24	100 x 0.4	ug de std x 2 ml/2 ml = 40 ppm

### Antimonio

Sb ppm = 10 x ug de std semejante x ml fase solvente

Z3 - 16	10 x 2.0	ug de std x 11 ml = 2200 ppm +
Z3 - 26	10 x 2.0	ug de std x 11 ml = 2200 ppm +
Z3 - 28	10 x 2.0	ug de std x 11 ml = 2200 ppm +
Z4 - 22	Coloración superior al más alto std. +	
Z6 - 10	Coloración superior al más alto std. +	
Z6 - 12	Coloración superior al más alto std. +	
Z7 - 19	10 x 1.2	ug de std x 3 ml = 360 ppm +
Z7 - 20	10 x 0.6	ug de std x 7 ml = 420 ppm +
Z7 - 24	10 x 1.6	ug de std x 11 ml = 176 ppm

+ En esta muestra la alícuota fué de 0.2 ml.

Absorción Atómica

## Sedimentos de Arcoyo

Leídos en instrumento de lectura directa

Muestra	<u>Plomo</u>		<u>Cobre</u>		<u>Zinc</u>	
	L	Conc.	L	Conc.	L	Conc.
BU - 170	0.2	200 ppm	0.0	0 ppm	0.18	180 ppm
BU - 171	0.1	100 ppm	0.1	100 ppm	0.20	200 ppm
BU - 172	0.3	300 ppm	0.0	0 ppm	0.30	300 ppm
BU - 173	0.2	200 ppm	0.0	0 ppm	0.30	300 ppm
BU - 174	0.3	300 ppm	0.0	0 ppm	0.46	460 ppm
BU - 175	0.2	200 ppm	0.0	0 ppm	0.24	240 ppm
BU - 176	0.2	200 ppm	0.0	0 ppm	0.24	240 ppm
BU - 177	0.2	200 ppm	0.1	100 ppm	0.20	200 ppm
BU - 178	0.2	200 ppm	0.0	0 ppm	0.18	180 ppm
BU - 179	0.1	100 ppm	0.0	0 ppm	0.15	150 ppm

## Suelos

Plomo

Factor de Pb = 13.30

Concentración = Factor x Lectura del problema en absorbancia

Muestra	% de Absorción	Absorbancia	Concentración
Z3 - 16	0.5	0.0022	29.26 ppm
Z3 - 26	0.7	0.0031	41.23 ppm
Z3 - 28	0.6	0.0026	34.58 ppm
Z4 - 22	1.1	0.0048	63.84 ppm
Z6 - 10	0.9	0.0039	51.87 ppm
Z6 - 12	0.6	0.0026	34.58 ppm
Z7 - 19	0.7	0.0031	41.23 ppm
Z7 - 20	0.9	0.0039	51.87 ppm
Z7 - 24	0.8	0.0035	46.55 ppm

Cobre

Factor de Cu = 25.3936

Concentración = Factor x Lectura del problema en absorbancia

Muestra	% de Absorción	Absorbancia	Concentración
Z3 - 16	1.0	0.0044	11.17 ppm
Z3 - 26	1.1	0.0048	12.18 ppm
Z3 - 28	1.0	0.0044	11.17 ppm
Z4 - 22	1.0	0.0044	11.17 ppm
Z6 - 10	0.6	0.0026	6.60 ppm
Z6 - 12	0.6	0.0026	6.60 ppm
Z7 - 19	0.9	0.0039	9.90 ppm
Z7 - 20	1.1	0.0048	12.18 ppm
Z7 - 24	0.7	0.0031	7.87 ppm

Zinc

Factor de Zn = 6.997

Concentración = Factor x Lectura del problema en absorbancia

Muestra	% de Absorción	Absorbancia	Concentración
Z3 - 16	9.8	0.0448	313.46 ppm
Z3 - 26	6.0	0.0269	188.03 ppm
Z3 - 28	4.5	0.0200	139.94 ppm
Z4 - 22	6.7	0.0301	210.06 ppm
Z6 - 10	4.7	0.0209	146.23 ppm
Z6 - 12	6.1	0.0273	191.01 ppm
Z7 - 19	5.1	0.0227	158.83 ppm
Z7 - 20	2.8	0.0123	86.06 ppm
Z7 - 24	4.6	0.0205	143.43 ppm

Antimonio

$$\text{Concentración} = \frac{\text{Factor de dilución} \times \text{Lect.} \times \text{Vol. de muestra}}{\text{peso de la muestra}}$$

Z3 - 16	1 x 2.0 ppm x 50 ml/ 0.2 g =	500 ug/g
Z3 - 26	1 x 8.31 ppm x 50 ml/ 0.2 g =	2077 ug/g
Z3 - 28	1 x 5.89 ppm x 50 ml/ 0.2 g =	1473 ug/g
Z4 - 22	1 x 8.40 ppm x 50 ml/ 0.2 g =	2100 ug/g
Z6 - 10	1 x 1.85 ppm x 50 ml/ 0.2 g =	462 ug/g
Z6 - 12	1 x 3.95 ppm x 50 ml/ 0.2 g =	987 ug/g
Z7 - 19	1 x 0.50 ppm x 50 ml/ 0.2 g =	125 ug/g
Z7 - 20	1 x 0.70 ppm x 50 ml/ 0.2 g =	175 ug/g
Z7 - 24	1 x 1.30 ppm x 50 ml/ 0.2 g =	325 ug/g

Volumetría

Con objeto de obtener un mayor margen de seguridad en la titulación al detectar tan bajas concentraciones, y para facilitar los cálculos en la conversión de % a ppm se diluyó la solución original al 0.1 %; lo que permite además que los mililitros gastados proporcionen directamente las partes por millón.

Plomo

Titulación de la solución de  $(\text{NH}_4)_2 \text{MoO}_4$

Peso de Pb metálico q.p. empleado ..... 0.2 g

Volumen de solución de  $(\text{NH}_4)_2 \text{MoO}_4$  gastada .. 40 ml

Miliequivalente de Pb ..... 0.20709

$$\text{Normalidad} = \frac{\text{gramos/miliequivalente}}{\text{mililitros}} = \frac{0.2/0.20709}{40} = 0.02414$$

La concentración de la solución de  $(\text{NH}_4)_2 \text{MoO}_4$  en gramos por mililitro de Pb es:

$$0.02414 \times 0.20709 = 0.005 \text{ g Pb/ml}$$

y el % de Pb por ml de solución, para pesadas de 0.5 g de muestra:

$$\frac{m \times ml \times N \times 100}{p} = \%$$

$$\frac{0.20709 \times 1 \times 0.02414 \times 100}{0.5} = 1 \% \text{ Pb}$$

Debido a la baja concentración de plomo en las muestras la pesada fué de 2 g por lo que los ml se dividieron entre 4

Muestra	ml gastados	%	rpm
BU - 170	0.50	0.125	125
BU - 171	0.35	0.090	90
BU - 172	0.40	0.100	100
BU - 173	0.15	0.035	35
BU - 174	0.50	0.125	125
BU - 175	0.27	0.075	75
BU - 176	0.20	0.050	50
BU - 177	0.21	0.050	50
BU - 178	0.40	0.100	100
BU - 179	0.20	0.050	50
Z3 - 16	0.12	0.030	30
Z3 - 26	0.15	0.035	35
Z3 - 28	0.25	0.060	60
Z4 - 22	0.32	0.080	80
Z6 - 10	0.17	0.040	40
Z6 - 12	0.12	0.030	30
Z7 - 19	0.21	0.050	50
Z7 - 20	0.21	0.050	50
Z7 - 24	0.12	0.030	30



Zinc

Titulación de la solución de  $K_4 Fe (CN)_6 \cdot 2$

Peso de Zn metálico q.p. wmppleado ..... 0.2 g  
 Volumen de solución de  $K_4 Fe (CN)_6 \cdot 2$  gastada.. 40 ml  
 Miliequivalente de Zn ..... 0.06537

$$\text{Normalidad} = \frac{\text{gramos} / \text{miliequivalente}}{\text{mililitros}}$$

$$= \frac{0.2 / 0.06537}{40} = 0.07645$$

La concentración de la solución de  $K_4 Fe (CN)_6 \cdot 2$  en gramos por mililitro de zinc es:

$$0.07645 \times 0.06537 = 0.005 \text{ g Zn/ml}$$

y el % de Zn por ml de solución, para pesadas de 0.5 g de muestra:

$$\frac{m \times ml \times N \times 100}{p} = \%$$

$$\frac{0.06537 \times 1 \times 0.07645 \times 100}{0.5} = 1 \% \text{ Zn}$$

Se pesaron 2 g de muestra, por lo tanto para hacer el ajuste a la fórmula anterior los mililitros gastados en cada problema se dividieron entre 4.

Muestra	ml gastados	%	ppm
BU - 170	0.90	0.225	225
BU - 171	1.15	0.285	285
BU - 172	1.10	0.270	270
BU - 173	0.80	0.200	200
BU - 174	1.20	0.300	300
BU - 175	1.00	0.250	250

Muestra	ml gastados	%	ppm
BU - 176	0.70	0.175	175
BU - 177	1.00	0.250	250
BU - 178	0.80	0.200	200
BU - 179	0.95	0.230	230
Z3 - 16	1.10	0.270	270
Z3 - 26	0.60	0.150	150
Z3 - 28	0.60	0.150	150
Z4 - 22	0.70	0.180	180
Z6 - 10	0.60	0.150	150
Z6 - 12	0.90	0.225	225
Z7 - 19	0.55	0.135	135
Z7 - 20	0.40	0.100	100
Z7 - 24	0.65	0.170	170

### Cobre

Titulación de la solución de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Peso de Cu metálico q.p. empleado ..... 0.2 g  
 Volumen de solución de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  gastada ..... 40 ml  
 Miliequivalente de cobre ..... 0.06354

Normalidad =  $\frac{\text{gramos} / \text{miliequivalente}}{\text{mililitros}}$

$$= \frac{0.2 / 0.06354}{40} = 0.07867$$

La concentración de la solución de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  en gramos por mililitro de plomo es:

$$0.07867 \times 0.06354 = 0.005 \text{ g Cu/ml}$$

y el% de Cu por ml de solución, para pesada de 0.5 g de muestras:

$$\frac{m \times ml \times N \times 100}{p} = \%$$

$$\frac{0.06354 \times 1 \times 0.07867 \times 100}{0.5} = 1 \% \text{ Cu}$$

Al igual que para los anteriores elementos se pesaron de cada muestra 2 g, haciendose el ajuste correspondiente en los cálculos.

Muestra	ml gastados	%	ppm
BU - 170	0.05	0.012	12
BU - 171	0.05	0.012	12
BU - 172	0.10	0.025	25
BU - 173	0.15	0.035	35
BU - 174	0.05	0.012	12
BU - 175	0.05	0.012	12
BU - 176	0.05	0.012	12
BU - 177	0.15	0.035	35
BU - 178	0.05	0.012	12
BU - 179	0.05	0.012	12
Z3 - 16	0.15	0.035	35
Z3 - 26	0.15	0.035	35
Z3 - 28	0.16	0.040	40
Z4 - 22	0.10	0.025	25
Z6 - 10	0.05	0.012	12
Z6 - 12	0.05	0.012	12
Z7 - 19	0.10	0.025	25
Z7 - 20	0.10	0.025	25
Z7 - 24	0.05	0.012	12

AntimonioTitulación de la solución de  $\text{KMnO}_4$ 

Peso de Sb metálico q.p. empleado ..... 0.2 g  
 Volumen de solución de  $\text{KMnO}_4$  ..... 40 ml  
 Miliequivalente de antimonio ..... 0.12175

$$\text{Normalidad} = \frac{\text{gramos}}{\text{mililitros}} \frac{\text{miliequivalente}}{\text{mililitros}}$$

$$= \frac{0.2}{40} \frac{0.12175}{1} = 0.04105$$

La concentración de la solución de  $\text{KMnO}_4$  en gramos por mililitro de antimonio es:

$$0.04105 \times 0.12175 = 0.005 \text{ g Sb/ml}$$

y el % de Sb por ml de solución, para pesadas de 0.5 g de muestra:

$$\frac{m \times ml \times N \times 100}{p} = \%$$

$$\frac{0.12175 \times 1 \times 0.04105 \times 100}{0.5} = 1 \text{ \% Sb}$$

Muestra	ml gastados	%	ppm
Z3 - 16	4.05	4.05	4050
Z3 - 26	4.05	4.05	4050
Z3 - 28	4.05	4.05	4050
Z4 - 22	4.05	4.05	4050
Z6 - 10	2.40	2.40	2400
Z6 - 12	1.87	1.87	1870
Z7 - 19	1.87	1.87	1870
Z7 - 20	2.92	2.92	2920
Z7 - 24	2.67	2.67	2670

Tabla IV.- Resultados del Análisis de Pb, Zn y Cu en Sedimentos de Arroyo.

## Plomo (ppm)

No. de Muestra	Colorimetría	A. Atómica	Volumetría
BU - 170	0	200	125
BU - 171	25	100	90
BU - 172	25	300	100
BU - 173	25	200	35
BU - 174	25	300	125
BU - 175	25	200	75
BU - 176	25	200	50
BU - 177	25	200	50
BU - 178	25	200	100
BU - 179	0	100	50

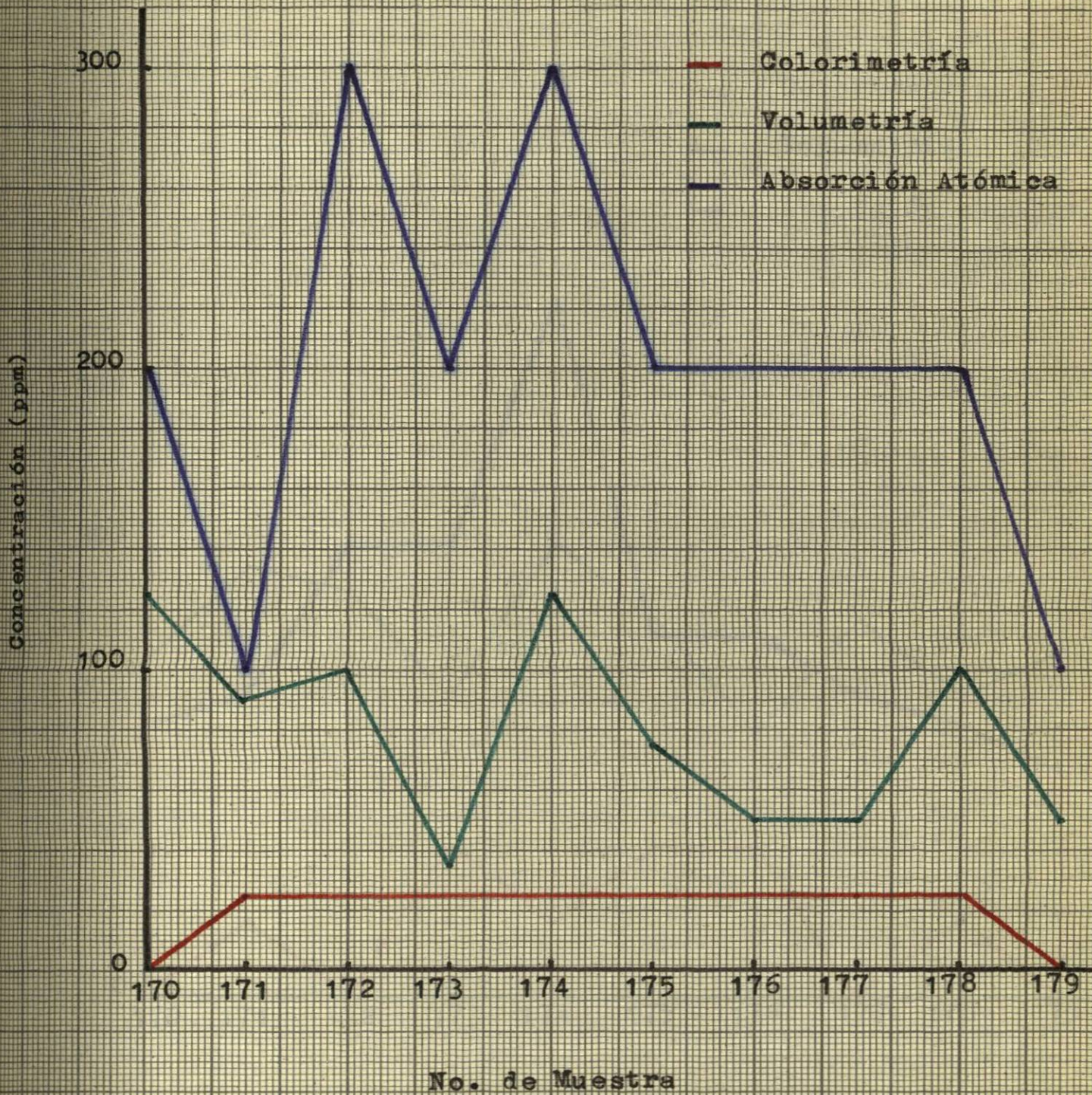
## Zinc (ppm)

No. de Muestra	Colorimetría	A. Atómica	Volumetría
BU - 170	0	180	225
BU - 171	50	200	285
BU - 172	0	300	270
BU - 173	100	300	200
BU - 174	50	460	300
BU - 175	100	240	250
BU - 176	100	240	175
BU - 177	0	200	250
BU - 178	50	180	200
BU - 179	0	150	230

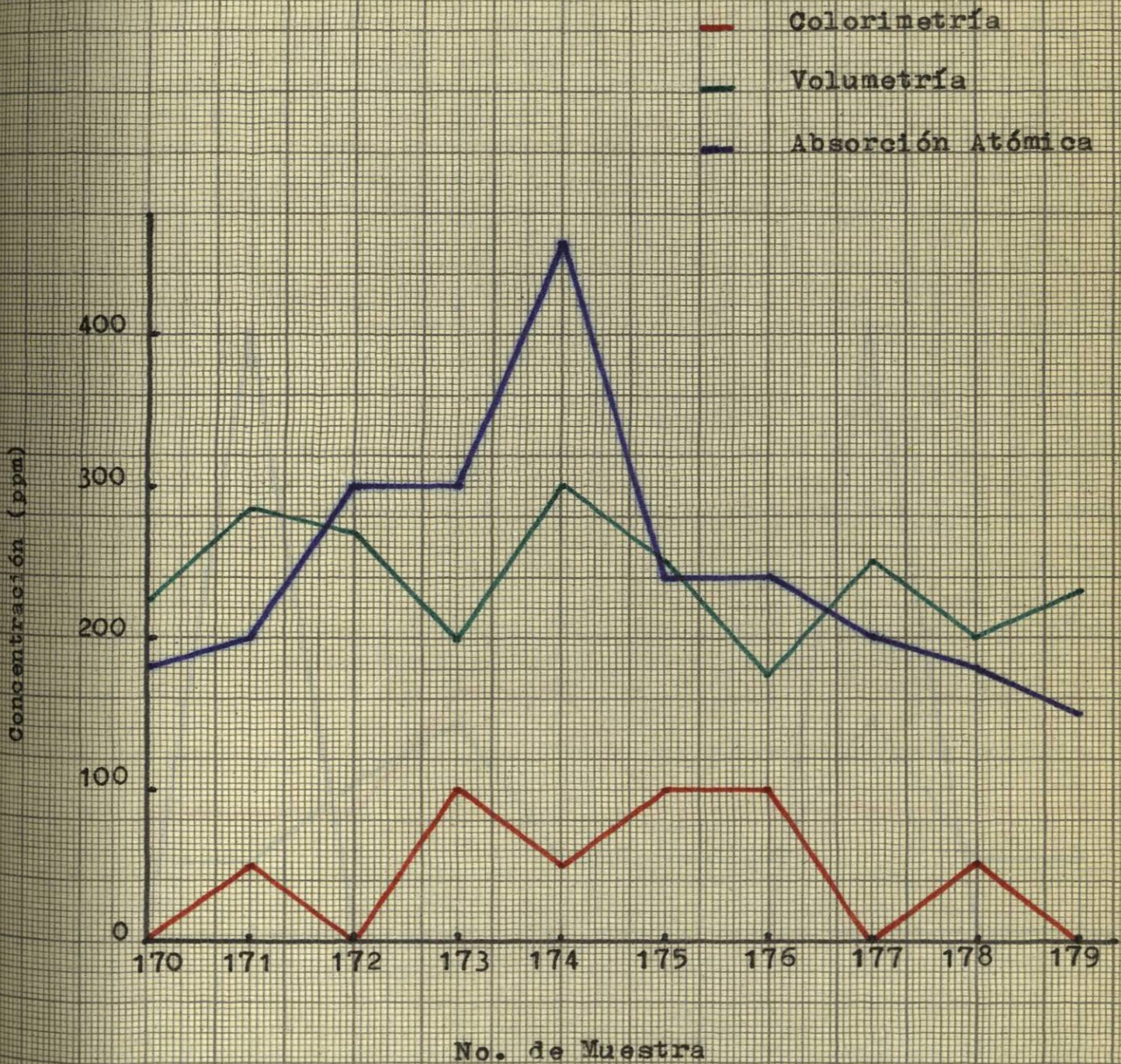
## Cobre (ppm)

No. de Muestra	Colorimetría	A. Atómica	Volumetría
BU - 170	20	0	12
BU - 171	20	100	12
BU - 172	20	0	25
BU - 173	40	0	35
BU - 174	40	0	12
BU - 175	20	0	12
BU - 176	20	0	12
BU - 177	20	100	35
BU - 178	20	0	12
BU - 179	20	0	12

# Plomo en Sedimentos de Arroyo



# Zinc en Sedimentos de Arroyo



# Cobre en Sedimentos de Arroyo

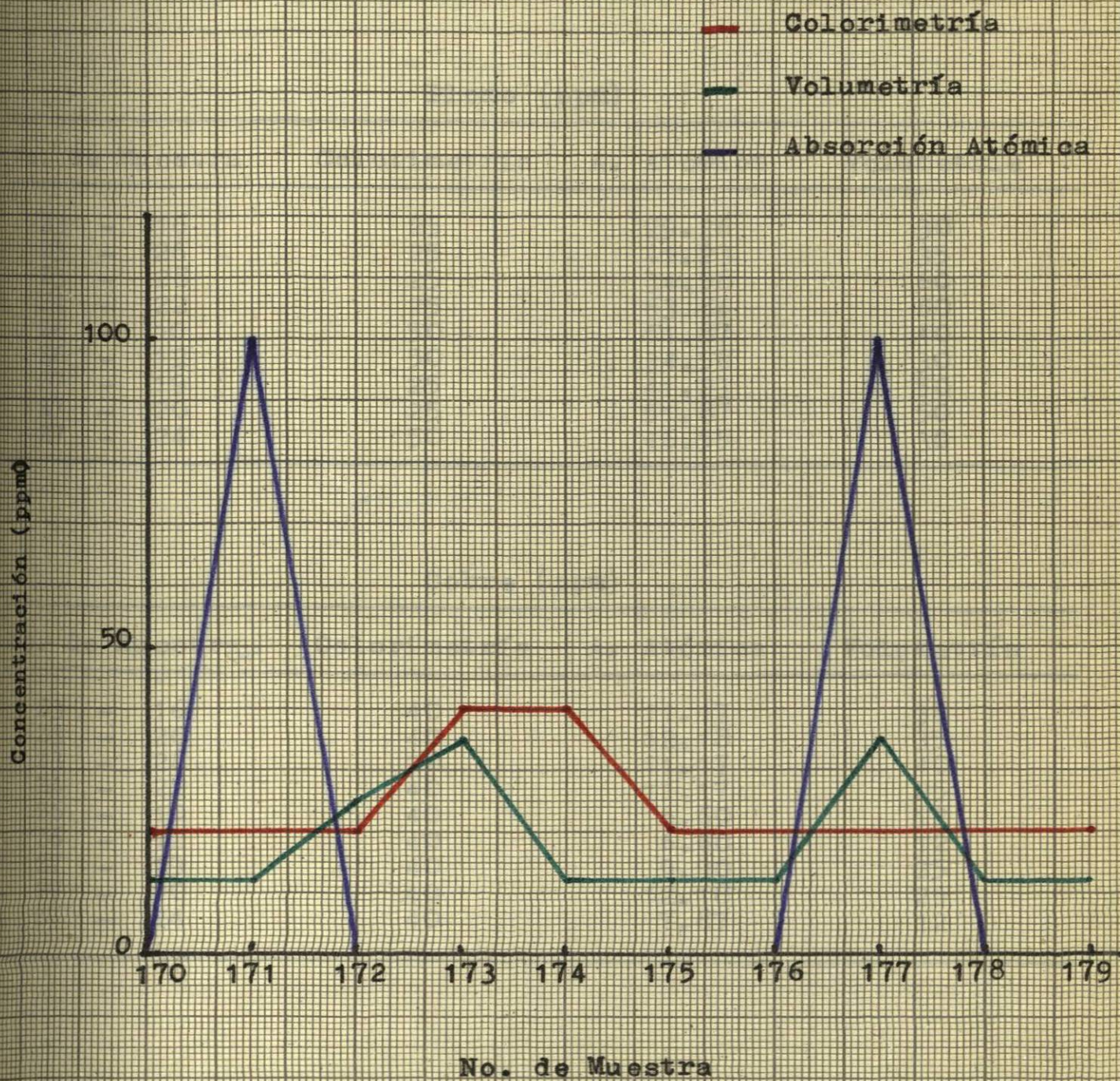




Tabla V.- Resultados del Análisis de Pb y Cu  
en Suelos.

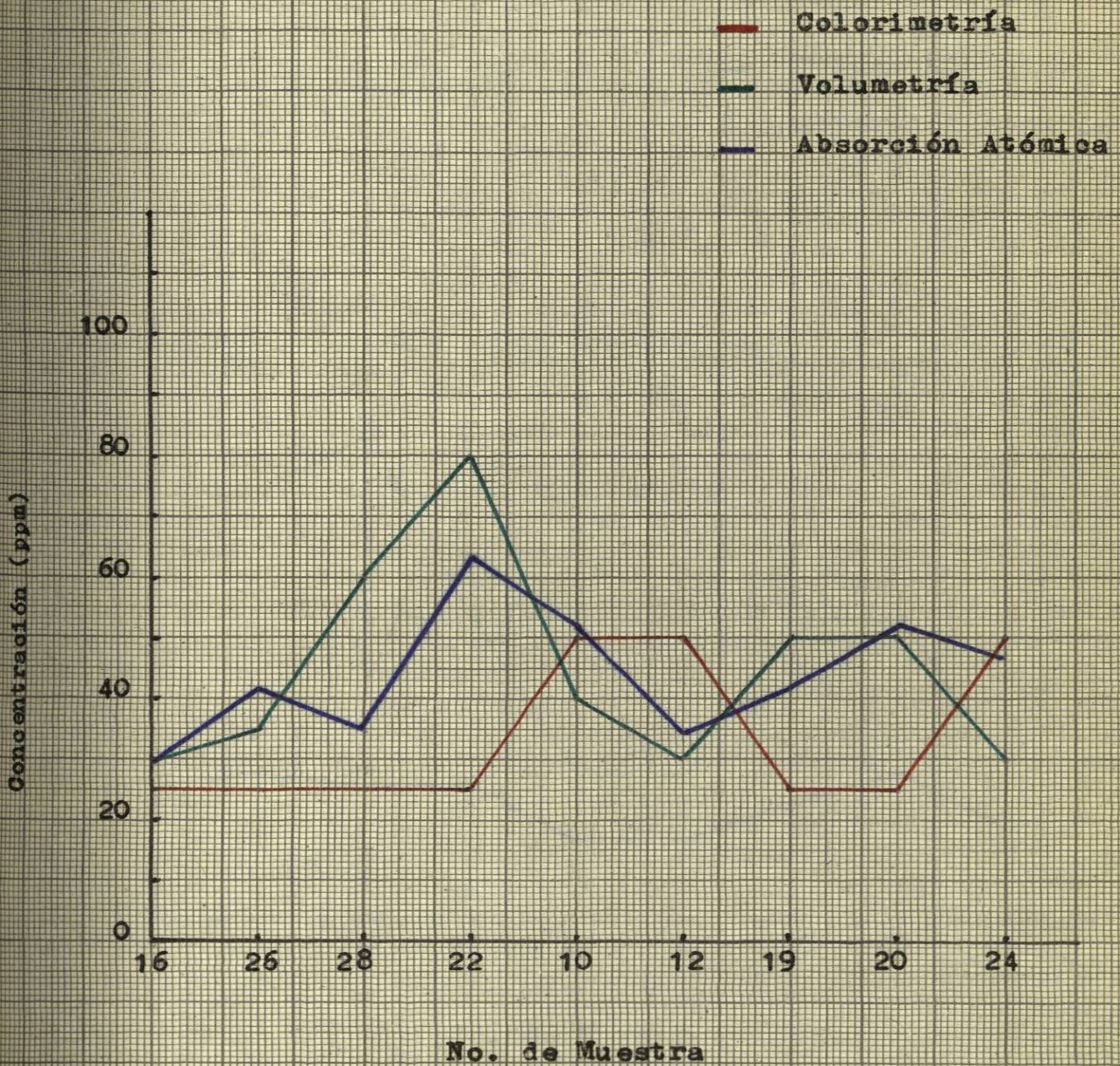
Plomo (ppm)

No. de Muestra	Colorimetría	A. Atómica	Volumetría
Z3 - 16	25	29.26	30
Z3 - 26	25	41.23	35
Z3 - 28	25	34.58	60
Z4 - 22	25	63.84	80
Z6 - 10	50	51.87	40
Z6 - 12	50	34.58	30
Z7 - 19	25	41.23	50
Z7 - 20	25	51.87	50
Z7 - 24	50	46.55	30

Cobre (ppm)

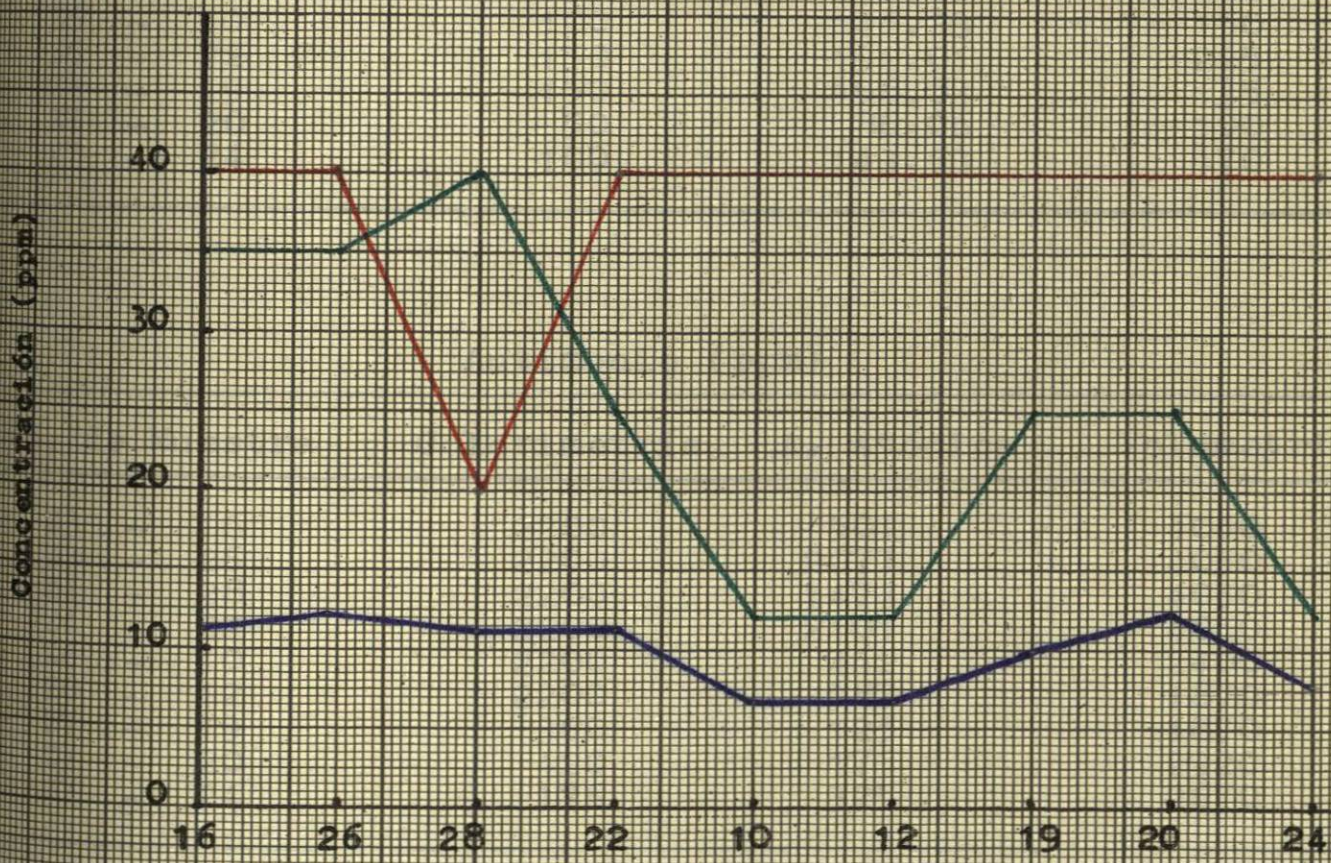
No. de Muestra	Colorimetría	A. Atómica	Volumetría
Z3 - 16	40	11.17	35
Z3 - 26	40	12.18	35
Z3 - 28	20	11.17	40
Z4 - 22	40	11.17	25
Z6 - 10	40	6.60	12
Z6 - 12	40	6.60	12
Z7 - 19	40	9.90	25
Z7 - 20	40	12.18	25
Z7 - 24	40	7.87	12

# Plomo en Suelos



# Cobre en Suelos

- Colorimetría
- Volunetría
- Absorción Atómica



No. de Muestra

Tabla VI.- Resultados del Análisis de Zn y Sb  
en Suelos.

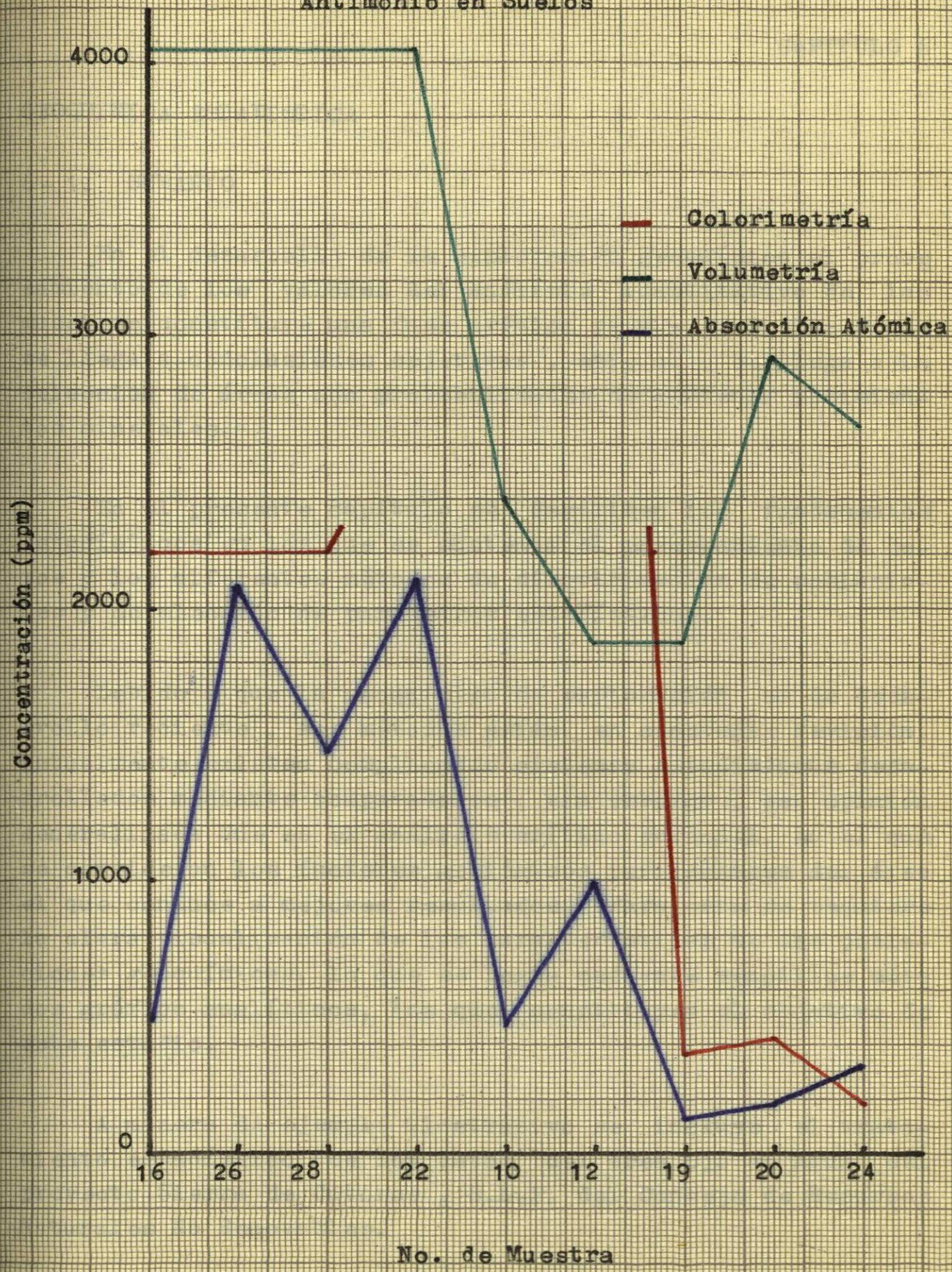
## Zinc (ppm)

No. de Muestra	Colorimetría	A. Atómica	Volumetría
Z3 - 16	150	313.46	270
Z3 - 26	100	188.03	150
Z3 - 28	50	139.94	150
Z4 - 22	150	210.06	180
Z6 - 10	100	146.23	150
Z6 - 12	150	191.01	225
Z7 - 19	150	158.83	135
Z7 - 20	50	86.06	100
Z7 - 24	100	143.43	170

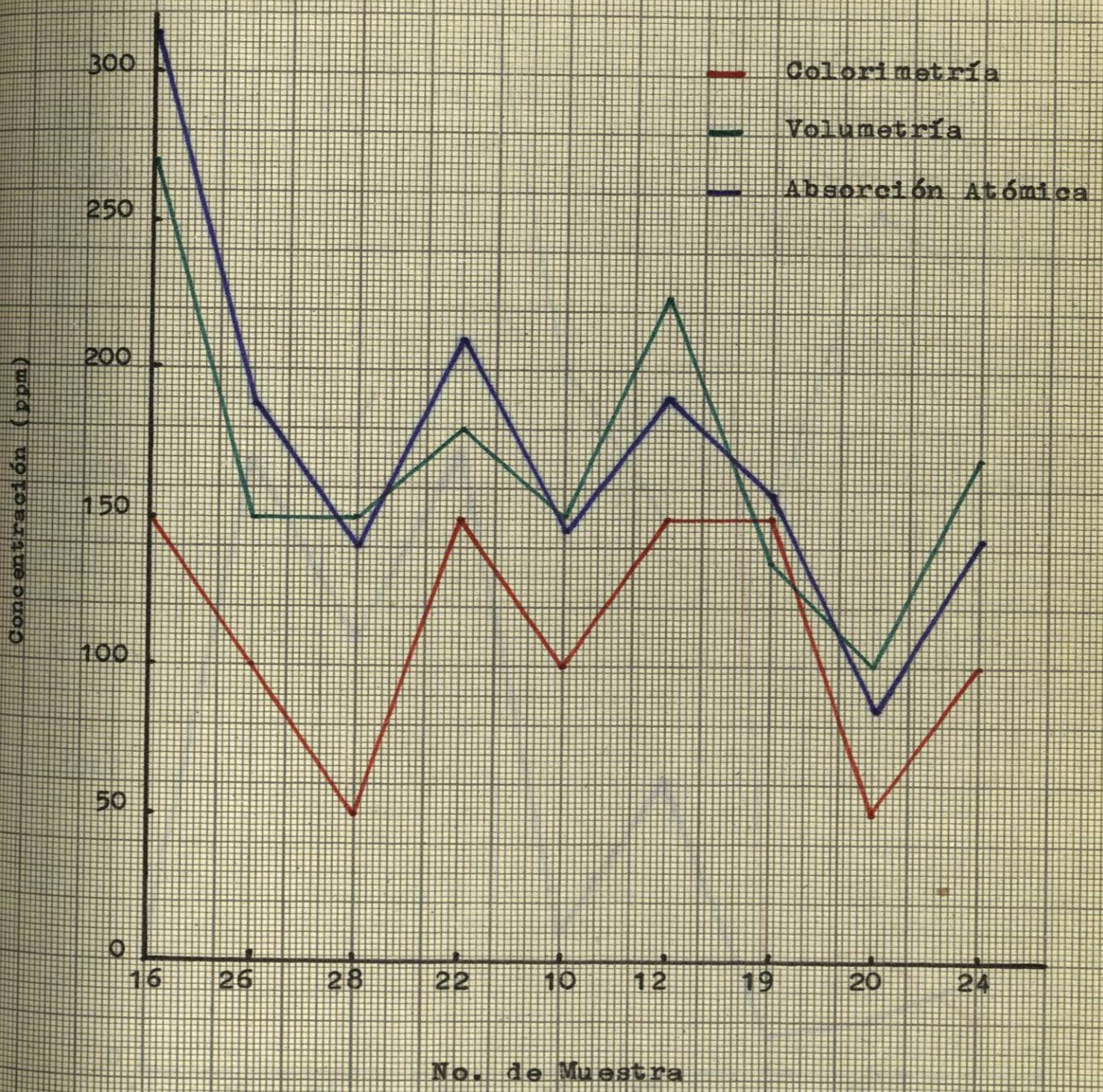
## Antimonio (ppm)

No. de Muestra	Colorimetría	A. Atómica	Volumetría
Z3 - 16	2200	501	4050
Z3 - 26	2200	2077	4050
Z3 - 28	2200	1473	4050
Z4 - 22	2200	2101	4050
Z6 - 10	2200	462	2400
Z6 - 12	2200	987	1870
Z7 - 19	360	125	1870
Z7 - 20	420	175	2920
Z7 - 24	176	325	2670

# Antimonio en Suelos



# Zinc en Suelos



## GEOQUIMICA ESTADISTICA

## 6-1. SUMARIO

En el desarrollo de la exploración geoquímica el procesamiento de los valores del análisis cuantitativo de las muestras constituye una fase crítica ya que es en ella donde se llega a conclusiones objetivas, esto es, se llega a la selección de áreas con probabilidades de contener yacimientos minerales.

En el presente capítulo se describen los fundamentos estadísticos en los que se sustenta el procesamiento de datos y los diferentes métodos de discriminación de poblaciones y de elección de parámetros estadísticos.

Debido a que la geoquímica de exploración es de desarrollo reciente, sus métodos están en constante revisión. Actualmente existen complicados sistemas estadísticos desarrollados mediante computadoras, sin embargo, es opinión generalizada que es el análisis crítico personal, en el que se consideran los factores geológicos particulares del área el que conduce a mejores resultados. Para esto se requiere la clara visualización de las características de las poblaciones geoquímicas, lo que se logra mediante sencillos métodos gráfico analíticos, los que constituyen el objetivo de este estudio.

A manera de ejemplo ilustrativo se incluye el tratamiento estadístico de los datos del área Ojo de Agua del proyecto Sierra de Catorce, S.L.P. del Consejo de Recursos Naturales No Renovables.

## 6-2. FUNDAMENTOS DE GEOQUIMICA ESTADISTICA

### 6-2.1 Proceso Estadístico

El procesamiento estadístico de los datos geoquímicos consiste en la organización, presentación y análisis de tales datos.

Como paso inicial, los datos deben revisarse para verificar que el número de ellos esté completo y que sean de la misma área, que correspondan al mismo tipo de material — suelo, rocas, .. etc. —, y que los valores del análisis químico pertenezcan al mismo elemento, siendo recomendable que el método de análisis sea el mismo.

Por otra parte si en el área existen varias zonas con diferencias litológicas — calizas, lutitas, andecitas, .. etc — deben separarse las muestras localizadas en ellas y tratarse independientemente.

A continuación se procede al ordenamiento de los datos en orden creciente; el que puede llevarse a efecto bajo el sistema que les corresponda de los dos siguientes:

- a) Sistema de datos no agrupados
- b) Sistema de datos agrupados

Estos sistemas se describirán al ver los métodos de procesamiento.

Los datos ordenados permiten el cálculo de la distribución de frecuencias — para datos agrupados — y la elaboración de histogramas y curvas de frecuencia acumulativa que



hacen posible la diferenciación de poblaciones. Del estudio de las gráficas se selecciona el método de procesamiento de los datos, del que se obtienen los parámetros estadísticos "Fondo Geoquímico y Limite de Normalidad" del área en estudio.

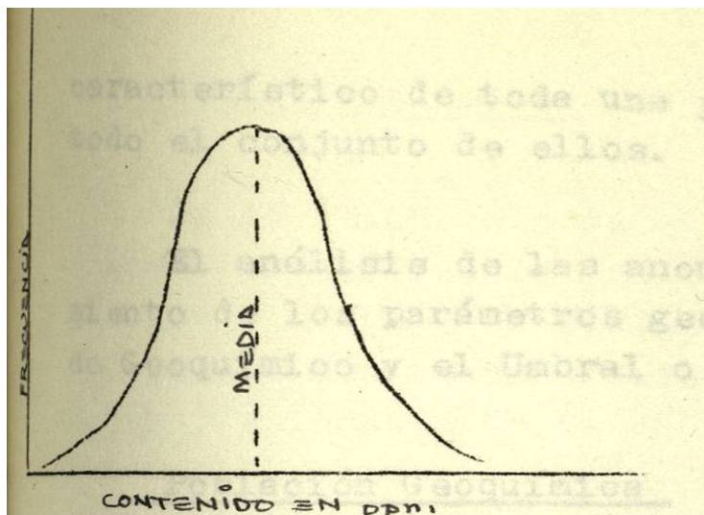
## 6-2.2 Distribución de Frecuencias

La distribución de frecuencias es un arreglo sistemático de datos numéricos de acuerdo a su magnitud en el que se indica el número de datos (frecuencia) correspondiente a cada grupo de valores (intervalo de clase). Comúnmente los datos son presentados en forma gráfica. El tipo de distribución adoptado por un grupo de datos depende del grado de dispersión del elemento en cuestión. De acuerdo a esto, la distribución puede ser normal, lognormal, o asumir otro tipo distinto.

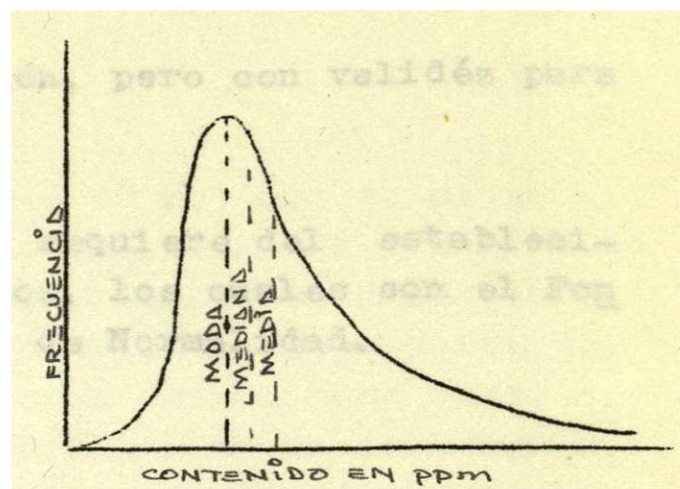
### Distribución Normal

Este tipo de distribución está caracterizado por una curva en forma de campana originada por la tendencia del contenido de un elemento a distribuirse simétricamente respecto a la media aritmética.

Se observa en los terrenos de contenido normal, donde el fondo oscila entre dos valores próximos; la amplitud del rango del fondo depende de la movilidad del elemento, la que está en función del carácter físico-químico — Eh, pH —, del medio ambiente y de las características intrínsecas del elemento. En zonas mineralizadas también puede presentarse correspondiendo a la zona de dispersión primaria.



( A )



( B )

Curvas de distribución de frecuencias normal (A) y lognormal (B).

### Distribución Lognormal

La curva de esta distribución presenta un sesgo a la derecha debido a que los valores del contenido de un elemento se distribuyen asimétricamente respecto de la media geométrica. Su denominación proviene de que el logaritmo de los valores adopta una distribución simétrica, es decir, la curva asume la forma de campana. En la mayor parte de las rocas, en las que se presenta dispersión secundaria, la distribución es de este tipo, aún en áreas de contenido de fondo, pues los fluídos suelen ocasionar concentraciones altas en bajos topográficos, ya por precipitación, ya por adsorción ejercida por sedimentos finos — limos, arcillas —, por materia orgánica o por hidróxidos de hierro y manganeso.

### 6- 2.3 Parámetros Geoquímicos

En estadística un parámetro se define como un valor

característico de toda una población, pero con validéz para todo el conjunto de ellos.

El análisis de las anomalías requiere del establecimiento de los parámetros geoquímicos, los cuales son el Fondo Geoquímico y el Umbral o Límite de Normalidad.

### Población Geoquímica

Una población geoquímica es el conjunto de datos representativos de un área con características geológicas definidas, la que puede indicar un modelo de dispersión.

Estas áreas de naturaleza geológica diferente tienen un valor de fondo que fué obtenido por F.W. Clarke , promediando rocas del mismo tipo de diversas zonas del mundo, en cuyo honor se le llama valor " Clarke " y constituye un primer valor a considerar en el examen de cada población.

La interpretación de los datos geoquímicos generalmente implica una consideración de poblaciones múltiples , en las que un yacimiento mineral representa solo uno de varios factores genéticos, los que integran el patrón geoquímico general o " panorama geoquímico ". Estos factores producen irregularidades tanto en las áreas de contenido de fondo como en las consideradas anómalas. Por lo anterior, se patentiza la necesidad de asociar el aspecto meramente estadístico de las poblaciones con la posición que estas guardan en el medio ambiente geológico, por lo que debe contarse con un plano de localización de las muestras , con base tanto planimétrica como geológica — curvas de nivel y composición litológica de las rocas — para estar en posibilidad de efectuar una interpretación acorde con la realidad.

## Fondo Geoquímico

Es la abundancia de un elemento en un tipo de material natural específico en condiciones normales — no mineralizado —. Para cada elemento en particular el fondo varía de acuerdo con la naturaleza del material en que ocurre, es decir, el contenido de un elemento en determinada clase de material — suelo, rocas, agua, etc. — en un área delimitada estará dentro de un cierto rango, definido por las características de la localidad geográfica — provincia geoquímica —, y factores externos como topografía, clima, etc.

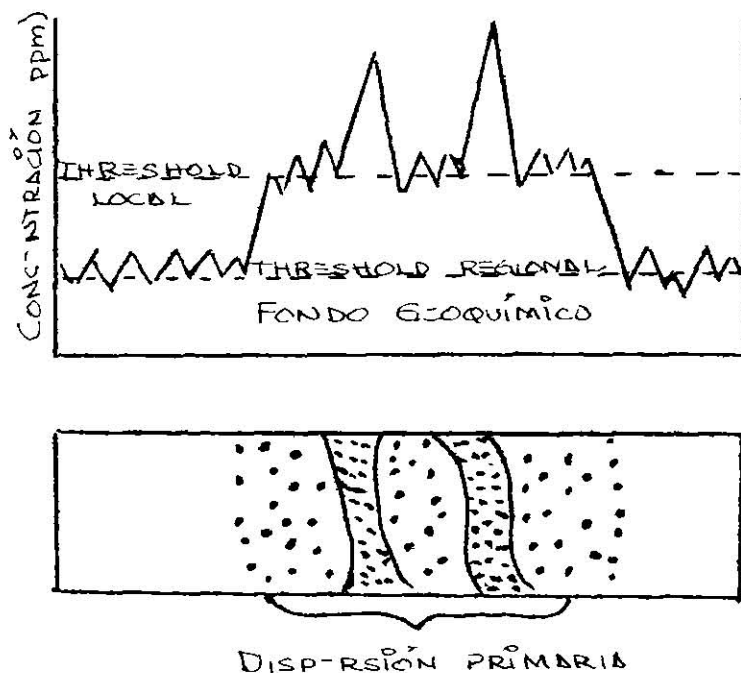


Diagrama que muestra el contraste existente entre el fondo geoquímico local y el regional.

La determinación del fondo geoquímico constituye la primera fase de la interpretación. En áreas mineralizadas es de suma importancia el reconocer dos tipos de fondos. Estos son: el fondo geoquímico regional, el cuál comprende la zona no mineralizada circundante, y el fondo geoquímico local que comprende la zona del halo de dispersión de un depósito mineral; la distinción de ambos fondos es de gran importancia para la localización del depósito, cuya anomalía debe considerarse respecto al fondo geoquímico local.

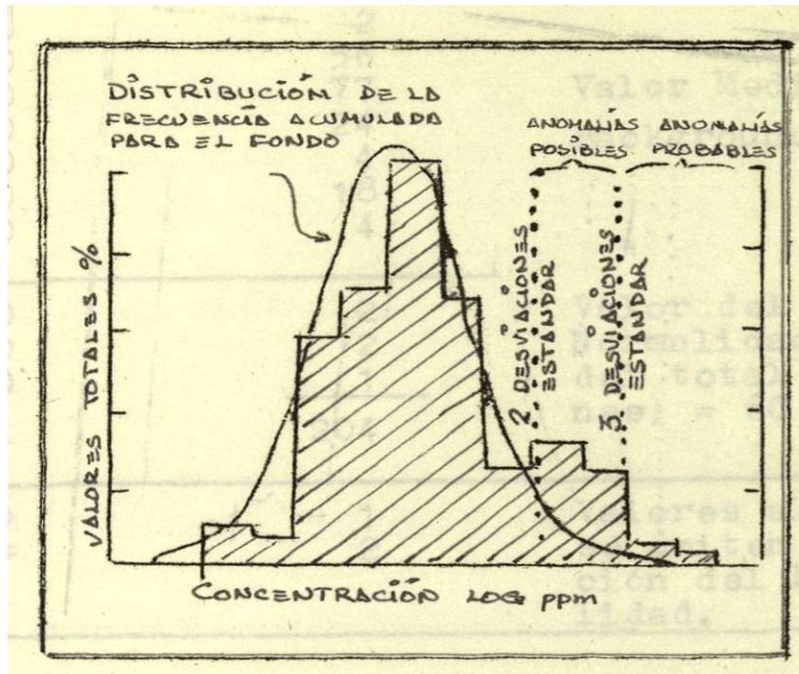
### Límite de Normalidad o Umbral

En última instancia el tratamiento estadístico tiene por objeto el delimitar los valores anómalos de un conjunto de muestras, el valor que los separa es el límite de normalidad, threshold o umbral.

### Métodos

#### Método Gráfico Análítico

Se han establecido varias definiciones del límite de normalidad, la más aceptada es la de Hawkes y Webb (6), que sugiere que para una población — representada por una curva de distribución de frecuencias —, el límite de normalidad puede establecerse como la media más dos veces la desviación estandar ( $M + 2s$ ), es decir, solo una de cada 40 muestras probablemente excederá el límite de normalidad. Es usual tomar como un límite de normalidad más confiable, el valor de  $M + 3s$ , que equivale a decir que solo una de 667 muestras de fondo excederá este valor.



### Método Empírico

Hawkes y Webb ( 6 ) , sugieren que para distribuciones irregulares — por un bajo número de muestras —, la mejor aproximación es tomar la mediana como fondo geoquímico y considerar el 2.5 % más alto como anómalo. Sin embargo, en la discusión anterior se consideran solo poblaciones sencillas, pero en la práctica se encuentran generalmente medios ambientes de poblaciones múltiples y debe prestarse gran atención para reconocer y excluir las muestras ajenas a la población considerada, las que generalmente son valores altos erráticos. Como ilustración presentamos el ejemplo sig:

Metal contenido (ppm)	Número de observaciones	
10	14	
20	2	
30	56	
40	77	Valor Medio
50	24	Background = 40 ppm
60	4	
70	18	
80	4	
<hr/>		
90	2	Valor del Límite de
100	2	Normalidad (excede 2.5 %
150	1	del total de observacio-
total	204	nes) = 80 ppm
<hr/>		
300	1	Valores altos erráticos, se omiten para la estima- ción del Límite de Norma- lidad.
500	2	

### Método de las Gráficas de Probabilidad

En distribuciones irregulares el método de las gráficas de frecuencia acumulativa en papel de probabilidad es más ventajoso, ya que el punto de intersección entre dos rectas muestra el límite entre las poblaciones con más claridad que las curvas de distribución de frecuencias. El límite de normalidad se localiza en este punto, considerando la primera población perteneciente a valores sin mineralización y la segunda a valores de muestras mineralizadas.

Generalmente se toman dos límites de normalidad, que en el proceso de Hawkes y Webb corresponden a los valores  $M + 2s$  y  $M + 3s$ . Los valores inferiores al primer límite forman el fondo geoquímico o background; los valores compren-

didados entre ambos límites constituyen la anomalía posible y los superiores al segundo límite constituyen la anomalía probable.

Las muestras en el plano de localización son diferenciadas mediante colores y valores de concentración — ppm—. Es común, donde hay suficientes valores trazar contornos de estas anomalías en los mapas, pudiendo distinguirlas de otras poblaciones, si las hay, por medio de sombreado o achurado.

### 6-3. METODO GRAFICO - ANALITICO

#### 6-3.1 Histograma

También llamado diagrama de barras, es la representación gráfica de la distribución de frecuencias de la tabla ya preparada. Se construye en un sistema cartesiano, graficando los intervalos de clase en el eje de las abscisas, y las frecuencias en el eje de las ordenadas; el histograma quedará formado por una serie de rectángulos de base igual al rango de clase y altura igual a la frecuencia correspondiente.

#### 6-3.2 Curva de Distribución de Frecuencias

Una vez construido el histograma es posible el trazo de una curva de distribución de frecuencias mediante el suavizado de los valores de las barras. El suavizado es un proceso estadístico en el que a un valor se le hace depender de los valores adyacentes en una intensidad selectiva.



En esta curva se aprecia el número de poblaciones pudiendo determinarse el límite entre ellas , aunque generalmente hay un sector de traslape de dos poblaciones contiguas.

### 6- 3.3 Identificación del Tipo de Distribución

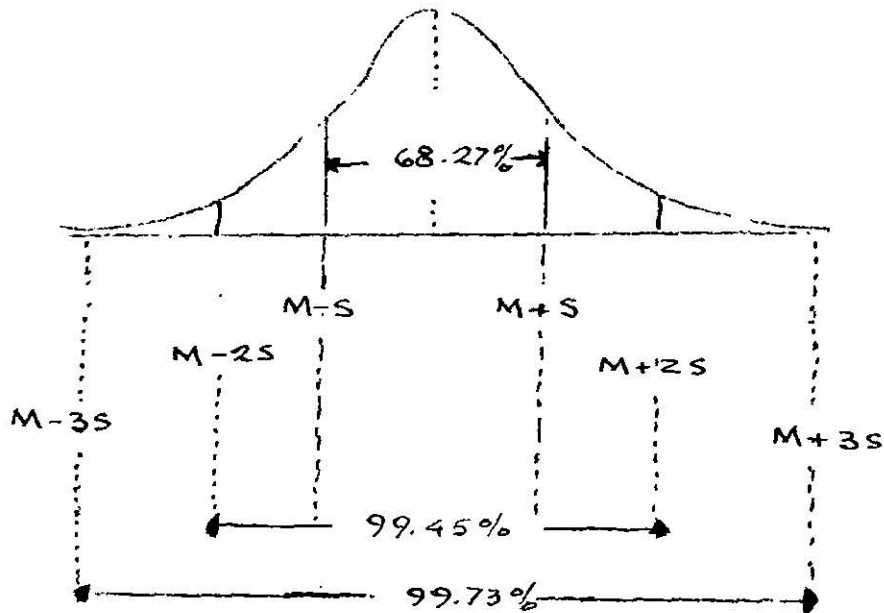
La forma de la curva permite reconocer el tipo de distribución de frecuencias , lo que es necesario para elegir el tipo de valores de los contenidos a utilizar en el cálculo, es decir, aritméticos o geométricos según el caso, esta distinción debe efectuarse porque de emplearse valores aritméticos en una distribución logarítmica se obtendría un valor muy elevado de la media, que haría desaparecer gran parte de los valores anómalos.

Una vez determinado si se utilizan los valores aritméticos o logarítmicos de los contenidos , puede utilizarse programa de cálculo, empleando computadora que proporciona la media y desviación estandar simultáneamente. Si la distribución es lognormal debe determinarse el valor de los parámetros , obteniendo los antilogaritmos de los valores dados por el cálculo.

### 6- 3.4 Significado de la Desviación Estandar

La desviación estandar es un concepto estadístico aplicable a distribuciones normales — forma de campana — cuyo significado es el de que los valores de la media más la desviación estandar comprenden el 68.27 % del número total de muestras (N), el de  $M + 2s$  comprenden el 99.45 % de

$N$ , y el valor de  $M + 3s$  comprenden el 99.73 % de  $N$ .



### 6-3.5 Secuela de Operaciones del Método Gráfico - Analítico

1. Establecer el rango de clase mediante la observación de los valores.
2. Ordenamiento de los valores en sus respectivos intervalos de clase y contabilización de ellos — determinación de las frecuencias—.
3. Elaboración de la tabla de distribución de frecuencias.
4. Construcción del histograma con los valores de la tabla
5. Trazo de la curva de distribución de frecuencias por suavización.
6. Determinación del número de poblaciones y límite de separación entre ellas.

7. Reconocer el tipo de distribución de cada una de las poblaciones.
8. Si la distribución es normal, calcular la media aritmética y la desviación estándar por métodos estadísticos.
9. Si la desviación es lognormal usar el valor de los logaritmos de los datos para el cálculo de la media geométrica y de la desviación estándar (s).
10. Representar el rango de las muestras en el plano de localización mediante colores de identificación.
11. Trazo de las curvas de anomalías para cada elemento y de conjunto.
12. Interpretación de las anomalías en el plano geológico minero para discernir el posible origen de ellas y proceder, en su caso, a la programación de la etapa siguiente.

#### 6-4. METODO DE LAS GRAFICAS DE PROBABILIDAD

##### 6-4.1 Gráfica de Probabilidad

Este método de análisis de la distribución de frecuencia se realiza utilizando una gráfica especial denominada gráfica de probabilidad, la que está diseñada de tal manera que el porcentaje de la frecuencia acumulativa graficado contra la concentración proporciona una línea recta cuando la distribución de frecuencias es normal; en el caso de distribuciones lognormales se obtendrá también una línea recta utilizando en las concentraciones una escala logarítmica, las desviaciones de los modelos de distribución normal y lognormal se representarán con curvas.

En el caso de poblaciones contiguas el sector de traslape se reflejará como una línea curva donde el límite de ambas estará señalado por el punto de inflexión.

La escala de probabilidad es la representación de la ley normal de error, Tennant y White (23). Sinclair (20) señala las siguientes ventajas de las gráficas de probabilidad:

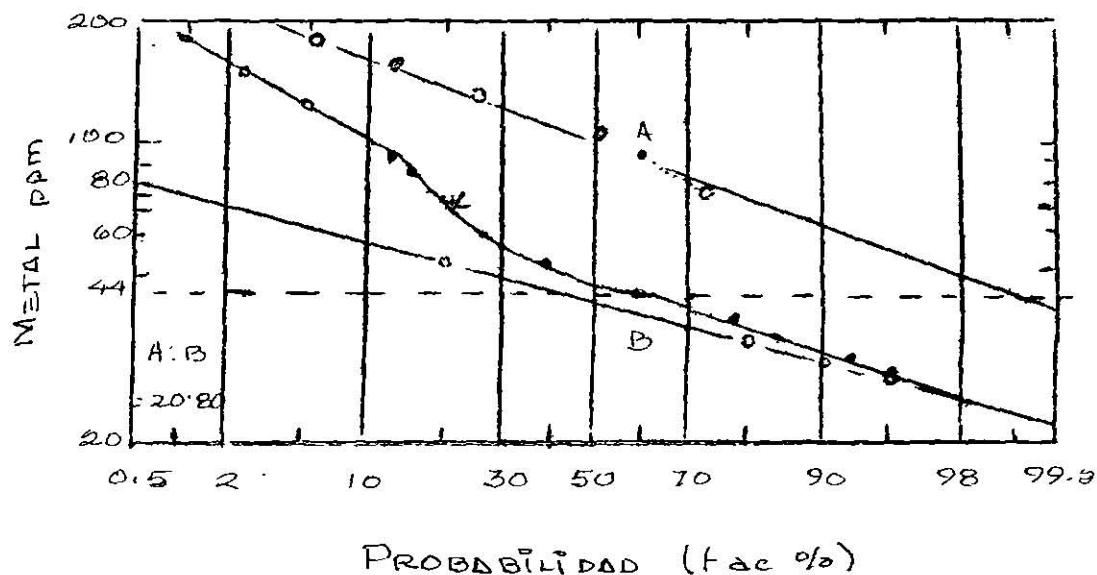
- 1) La forma de la densidad de distribución de un juego de datos puede ser examinada.
- 2) Los parámetros de poblaciones normales y lognormales pueden ser estimados rápidamente y con la suficiente exactitud para la mayoría de las series geoquímicas.
- 3) Varias series de datos pueden ser representadas en una sola gráfica con mucho mayor claridad que por histogramas múltiples.
- 4) Las gráficas de diversas series de datos pueden ser comparadas visualmente para un rápido reconocimiento de similitudes o diferencias.

Las limitaciones de este método son las siguientes:

- 1) Los datos pueden no tener distribuciones normales o lognormales.
- 2) La construcción de una gráfica de probabilidad requiere un mínimo de alrededor de 100 valores, aunque existen técnicas para tratar un menor número de datos.
- 3) La dispersión de los datos sobre una gráfica de probabilidad puede ser demasiado grande para permitir análisis confiable de los datos.

#### §-4.2 Separación de Distribuciones Polimodales

La separación se refiere a los métodos usados para extraer las poblaciones individuales de una distribución polimodal consistente en una combinación de dos o más poblaciones; para ejemplificar el método se incluye la siguiente figura:



donde un punto de inflexión en el percentil acumulativo 20, indicado por una flecha, muestra la presencia del 20 % de una población alta A y del 80 % de una población baja B. La forma de la curva es característica de dos poblaciones traslapantes, el segmento central de curvatura suave indica que el traslape es considerable.

El punto superior de la curva ( a 180 ppm ) representa el 1 % del total, pero representa el 5 % ( $1/20 \times 100$ ) de la

frecuencia acumulativa de la población A, ya que en esta ex tremidad de la curva no hay una contribución significativa de la población B. De la misma forma el siguiente punto de la curva ( a 150 ppm ) representa el 13 %  $(2.6/20 \times 100)$  de la frecuencia acumulativa de la población A , obteniéndose un segundo punto de dicha población. Este procedimiento se repite en los próximos puntos hasta definir la población A por una línea recta evitando los últimos puntos que se desvian de esta recta debido a la influencia de la población B.

La población B puede obtenerse de la misma manera considerando las lecturas en la escala de probabilidad como va lores complementarios, por ejemplo el 90 % se leerá como 10 %  $(100 - 90)$ .

#### 6- 4.3 Elección de Parámetros

En el ejemplo de la figura anterior, los parámetros pueden estimarse de la siguiente manera. El fondo geoquími co no obstante consistir de un rango de valores, es comúnmente expresado como el valor de la media. La media geométrica de cada una de las poblaciones individuales una vez separadas, se puede leer en el percentil 50. Así mismo los límites de normalidad se eligieron arbitrariamente en los percentiles 90 y 1 de las poblaciones A y B respectivamente. Estos percentiles dividen la serie de datos en tres grupos en los valores de 44 y 78 ppm, estos grupos representan los valores de fondo como de anomalía probable y de anomalía posible.

Hay que hacer notar que estos percentiles usados para definir los límites de normalidad son arbitrarios y podrían

igualmente haberse definido por los percentiles 98 y 2 o por otros, dependiendo la elección de la naturaleza de los valores y del grado de probabilidad que requiere el caso.

#### 6 - 4.4 Secuela de Operaciones del Método de Gráficas de Probabilidad.

1. Hacer el arreglo de los valores de intervalos de clase y calcular las frecuencias haciendo la tabla respectiva.
2. Calcular las frecuencias relativas  $f_{rel} = f_i / f$  ( $f_i =$  cualquier valor), y tabular.
3. Calcular las frecuencias acumulativas  $f_{ac_i} = \sum_{j=1}^i \% f_{rel}$ , tabular.
4. a) Trazar la curva de frecuencia acumulativa en papel de probabilidad aritmético.  
b) Si no se obtienen líneas rectas, utilizar papel de probabilidad logarítmico.
5. Señalar los puntos de inflexión de la curva polimodal.
6. Separar las poblaciones individuales de la curva polimodal.
7. Estimar los parámetros en las poblaciones individuales.

#### 6 - 5. EJEMPLOS DEL PROCESO ESTADISTICO

De los datos obtenidos en el laboratorio se hizo el cálculo de parámetros para Pb, Cu, Zn y Sb; siendo este último elemento el único para el que se elaboró un histograma.

## PLOMO

## A.- Tabla de Distribución de Frecuencias

Clase	Frecuencia
0	34
25	254
50	70
75	24
100	8
125	5
150	1
200	2
250	1
300	2
350	4
500	1

## B.- Curva de Distribución de Frecuencias

## C.- Cálculo de Parámetros

Clase	f	fX	$X - \bar{X}$	$(X - \bar{X})^2$	$f(X - \bar{X})^2$
0	34	0	- 33	1089	37026
25	254	6350	- 8	64	16256
50	70	3500	17	289	20230
75	24	1800	42	1764	42336
100	8	800	67	4489	35912
125	5	625	92	8464	42320
150	1	150	117	13689	13589

Número de Observaciones  $N = f = 396$

Media Aritmética  $\bar{X} = \frac{fX}{N} = \frac{13225}{396} = 33.39 \quad 33$

$X$  = Media de Clase  $f$  = frecuencia

$$f(X - \bar{X})^2 = 207,769$$

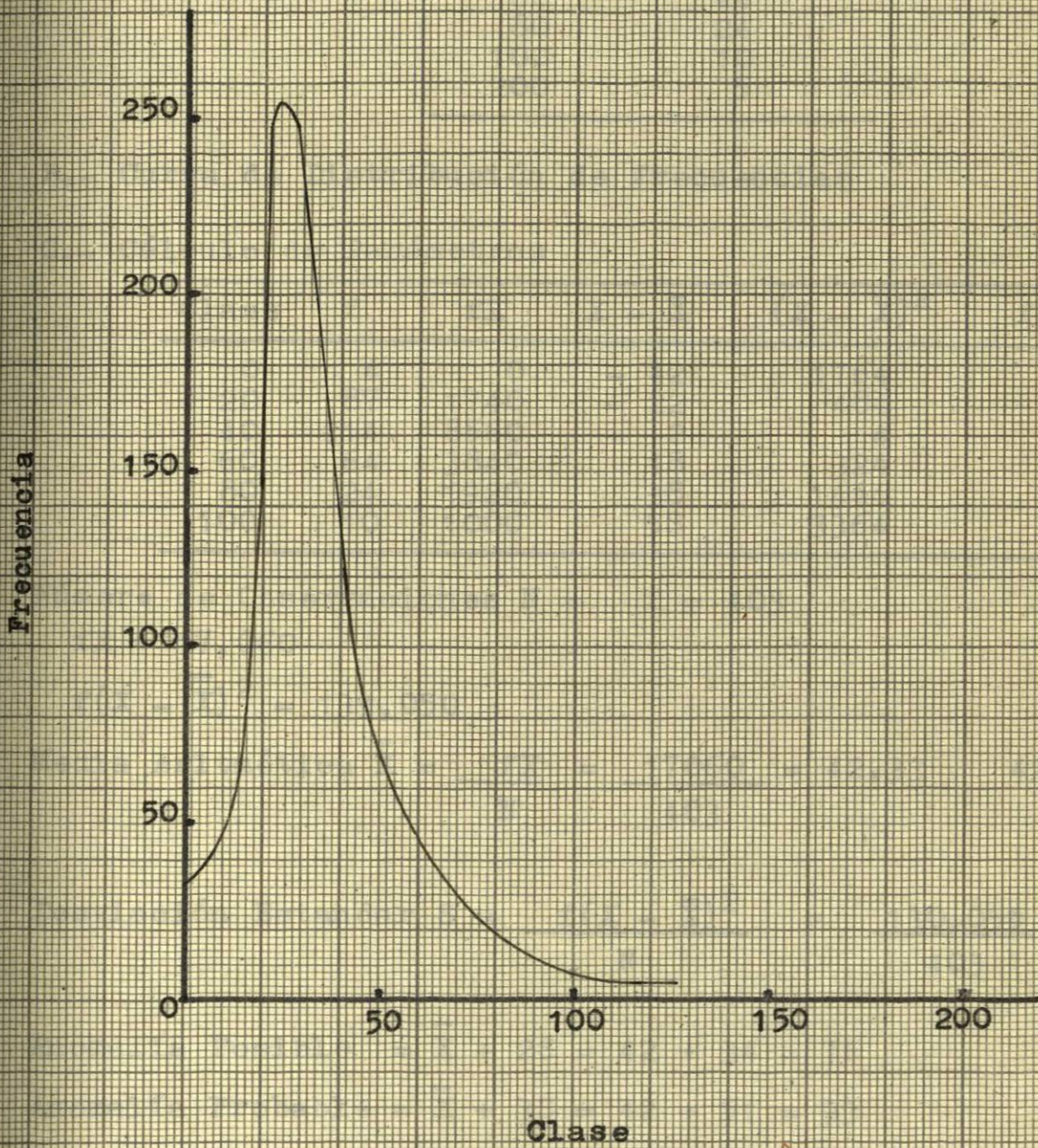
Desviación Estandar  $S = \frac{f(X - \bar{X})^2}{N} = \frac{207,769}{396} = 22.9$

Anomalia Posible =  $\bar{X} + 2S = 33 + 46 = 79$

Anomalia Probable =  $\bar{X} + 3S = 33 + 69 = 102$



B.- Curva de Distribución de Frecuencias para Plozo



## COBRE

## A.- Tabla de Distribución de Frecuencias

Clase	Frecuencia
0	4
20	87
40	214
60	64
80	24
100	10
200	5

## B.- Curva de Distribución de Frecuencias

## C.- Cálculo de Parámetros

Clase	f	fX	X - $\bar{X}$	$(X - \bar{X})^2$	$f(X - \bar{X})^2$
0	4	0	- 42	1764	7056
20	87	1740	- 22	484	42108
40	214	8560	- 2	4	854
60	64	3840	18	324	20736
80	24	1920	38	1444	34656
100	10	1000	58	3364	33640

Número de Observaciones N = f = 403

$$fX = 17,060$$

$$f(X - \bar{X})^2 = 139,050$$

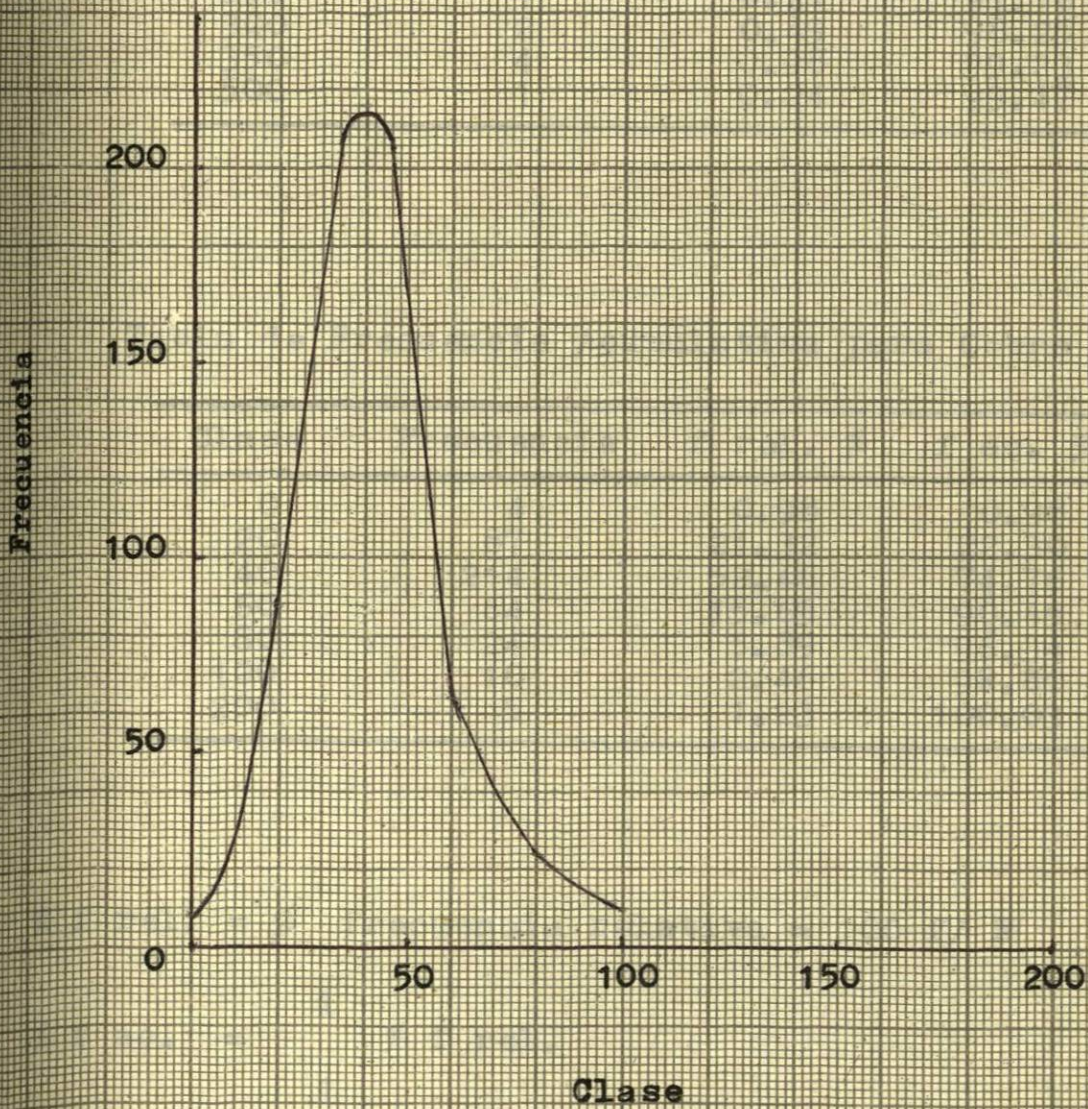
$$\text{Media Aritmética } \bar{X} = \frac{fX}{N} = \frac{17060}{403} = 42.33 \quad 42$$

$$\text{Desviación Estandar } S = \frac{f(X - \bar{X})^2}{N} = \frac{130,050}{403} = 17$$

$$\text{Anomalía Posible} = \bar{X} + 2S = 42 + 34 = 76$$

$$\text{Anomalía Probable} = \bar{X} + 3S = 42 + 51 = 93$$

B.- Curva de Distribución de Frecuencias para Cobre



D.- Tabla de Frecuencia Acumulativa para Plomo

Clase	Frecuencia	f rel. %	f ac. %
0	34	8.33	8.33
25	254	62.25	70.58
50	70	17.15	87.73
75	24	5.88	93.61
100	8	1.96	95.57
125	5	1.22	96.79
150	1	0.24	97.03
200	2	0.49	97.52
250	1	0.24	97.76
300	2	0.49	98.25
350	4	0.98	99.23
500	1	0.24	99.47

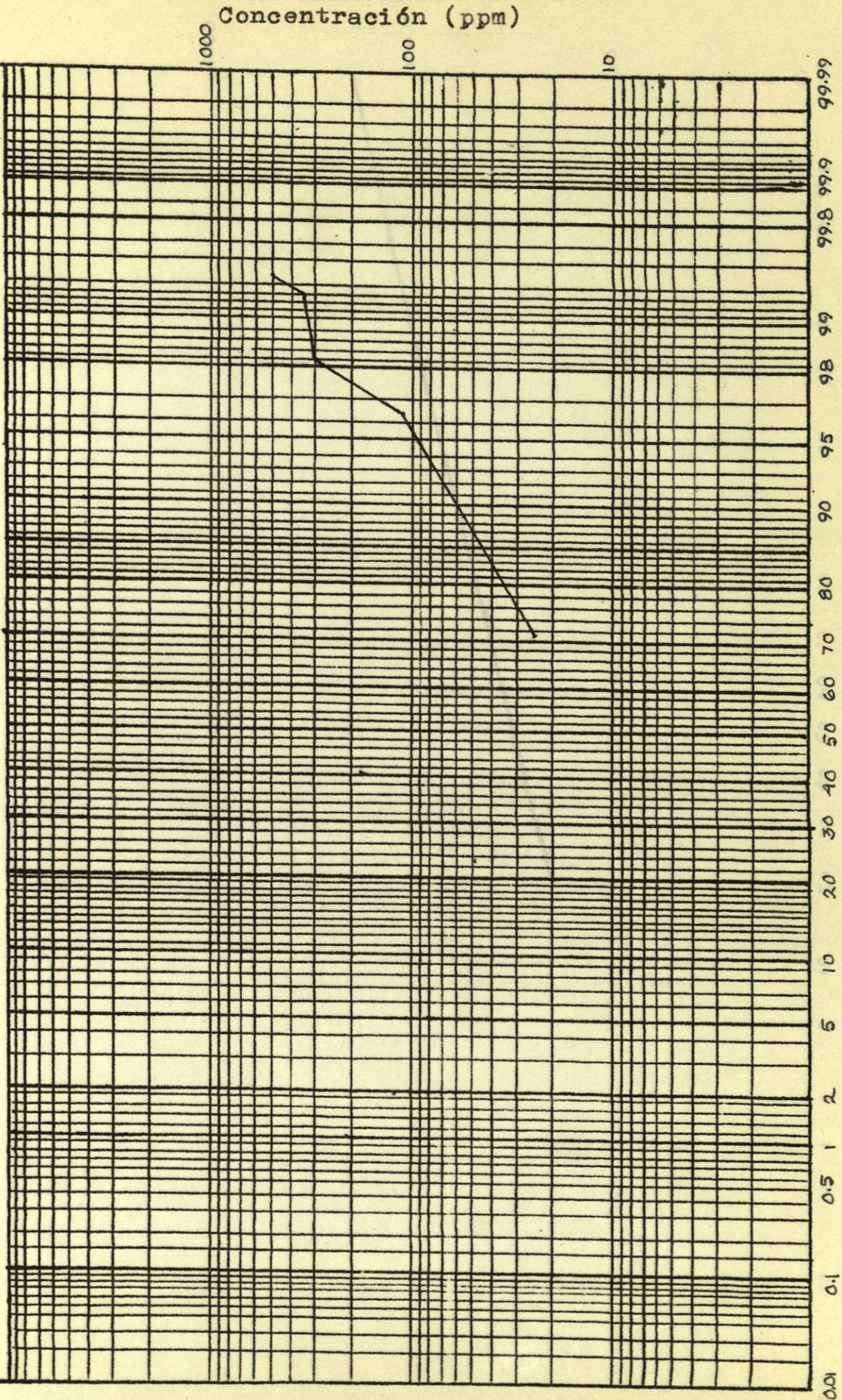
Tabla de Frecuencia Acumulativa para Cobre

Clase	Frecuencia	f rel. %	f ac. %
0	4	0.98	0.98
20	87	21.32	22.30
40	214	52.46	74.76
60	64	15.69	90.45
80	24	5.89	96.34
100	10	2.46	98.80
200	5	1.23	100.03

$$\% f \text{ rel.} = \% \text{ frecuencia relativa} = 100 f / N$$

$$\% f \text{ ac.} = \frac{i}{1} \% f \text{ rel.}$$

Gráfica de Frecuencia Acumulativa para Pb

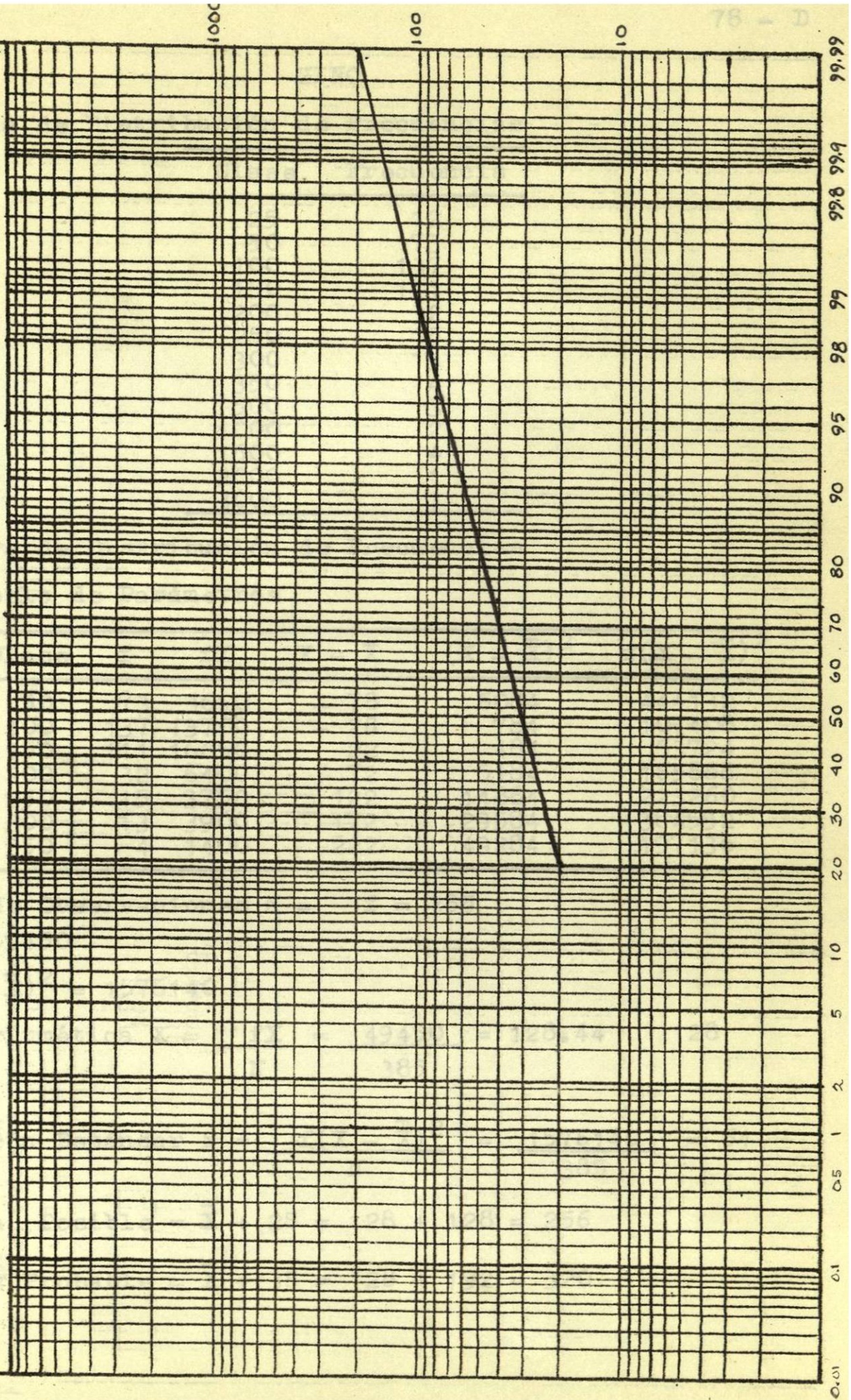


Frecuencia Acumulativa (%)

CONCENTRACION (PPM)

78 - D

GRAFICA DE FRECUENCIA ACUMULATIVA PARA COBRE



FRECUENCIA ACUMULATIVA (%)

## ZINC

## A.- Tabla de Distribución de Frecuencias

Clase	Frecuencia
25	12
50	73
100	137
150	111
200	32
250	15
300	13
350	4
500	3
1000	2
1500	4
2000	1
3000	1

## B.- Curva de Distribución de Frecuencias

## C.- Cálculo de Parámetros

Clase	f	fX	$X - \bar{X}$	$(X - \bar{X})^2$	$f(X - \bar{X})^2$
50	73	3650	- 78	6084	444132
100	137	13700	- 28	784	107408
150	111	16650	22	484	53724
200	32	6400	72	5184	165888
250	15	3750	122	14884	223260
300	13	3900	172	29584	384592
350	4	1400	222	49284	197136

Número de Observaciones  $N = f = 385$

$$fX = 49450$$

$$F(X - \bar{X})^2 = 1576140$$

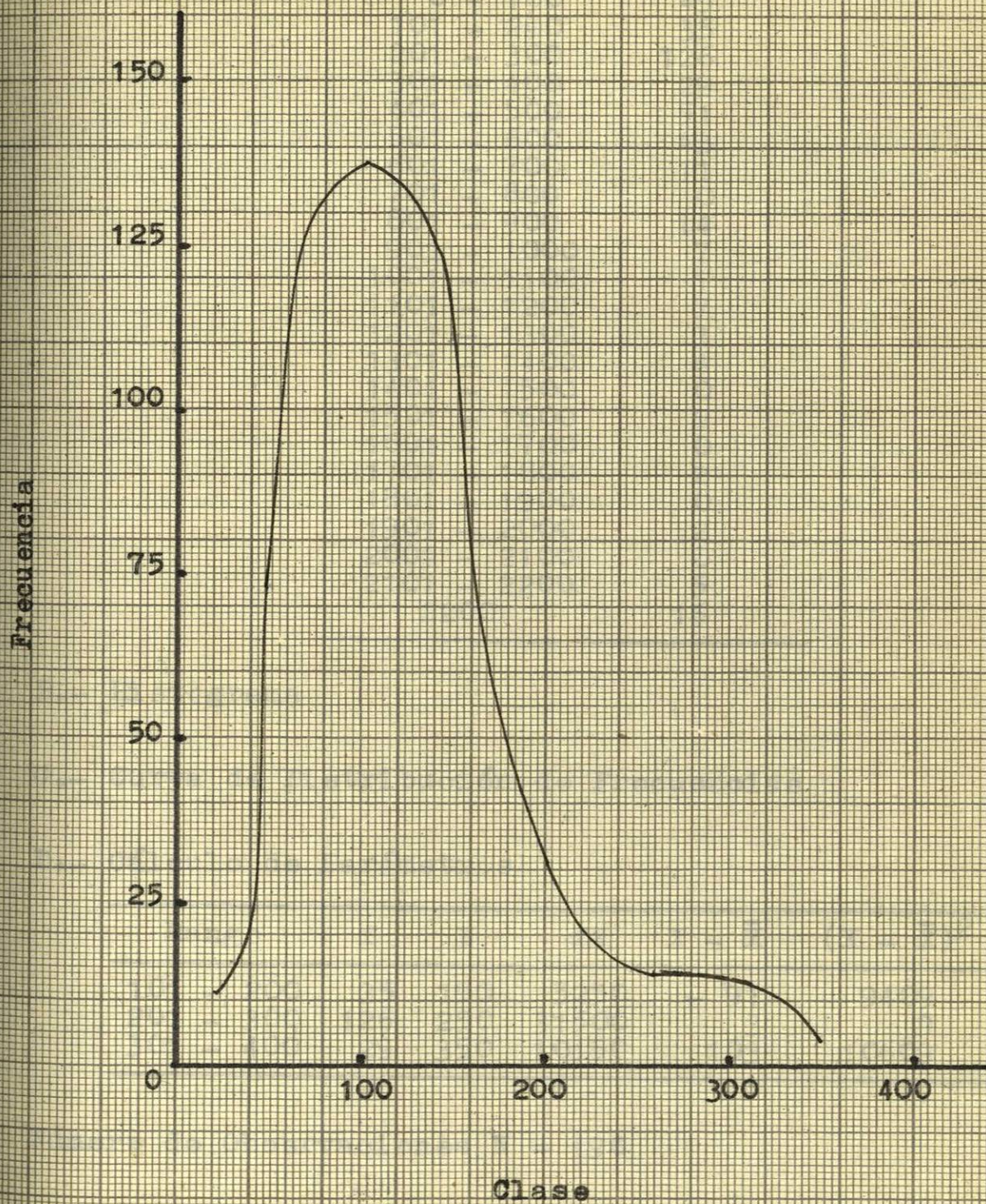
$$\text{Media Aritmética } \bar{X} = \frac{fX}{N} = \frac{49450}{385} = 128.44 \quad 128$$

$$\text{Desviación Estándar } S = \frac{f(X - \bar{X})^2}{N} = \frac{1576140}{385} = 64$$

$$\text{Anomalía Posible} = \bar{X} + 2S = 128 + 128 = 256$$

$$\text{Anomalía Probable} = \bar{X} + 3S = 128 + 192 = 320$$

B.- Curva de Distribución de Frecuencias para Zinc





## ANTIMONIO

## A.- Tabla de Distribución de Frecuencias

Rango	Frecuencia
0 - 100	49
101 - 200	35
201 - 300	126
301 - 400	29
401 - 500	51
501 - 600	43
601 - 700	11
701 - 800	0
801 - 900	14
901 - 1000	7
1001 - 1100	1
1101 - 1200	7
1201 - 1300	3
1301 - 1400	4
1401 - 1500	0
1501 - 1600	2
1601 - 1700	0
1701 - 1800	2
1801 - 1900	0
1901 - 2000	2
2001 - 2100	0
2101 - 2200	5
2200	16

## B.- Histograma

## C.- Curva de Distribución de Frecuencias

## D.- Cálculo de Parámetros

Rango	f	X	fX	$X - \bar{X}$	$(X - \bar{X})^2$	$f(X - \bar{X})^2$
101 - 200	35	150	5250	- 91	9409	329315
201 - 300	126	250	31500	3	9	1134
301 - 400	29	350	10150	103	10609	307681

Número de Observaciones  $N = 190$

$$fX = 46,900$$

$$f(X - \bar{X})^2 = 638,130$$

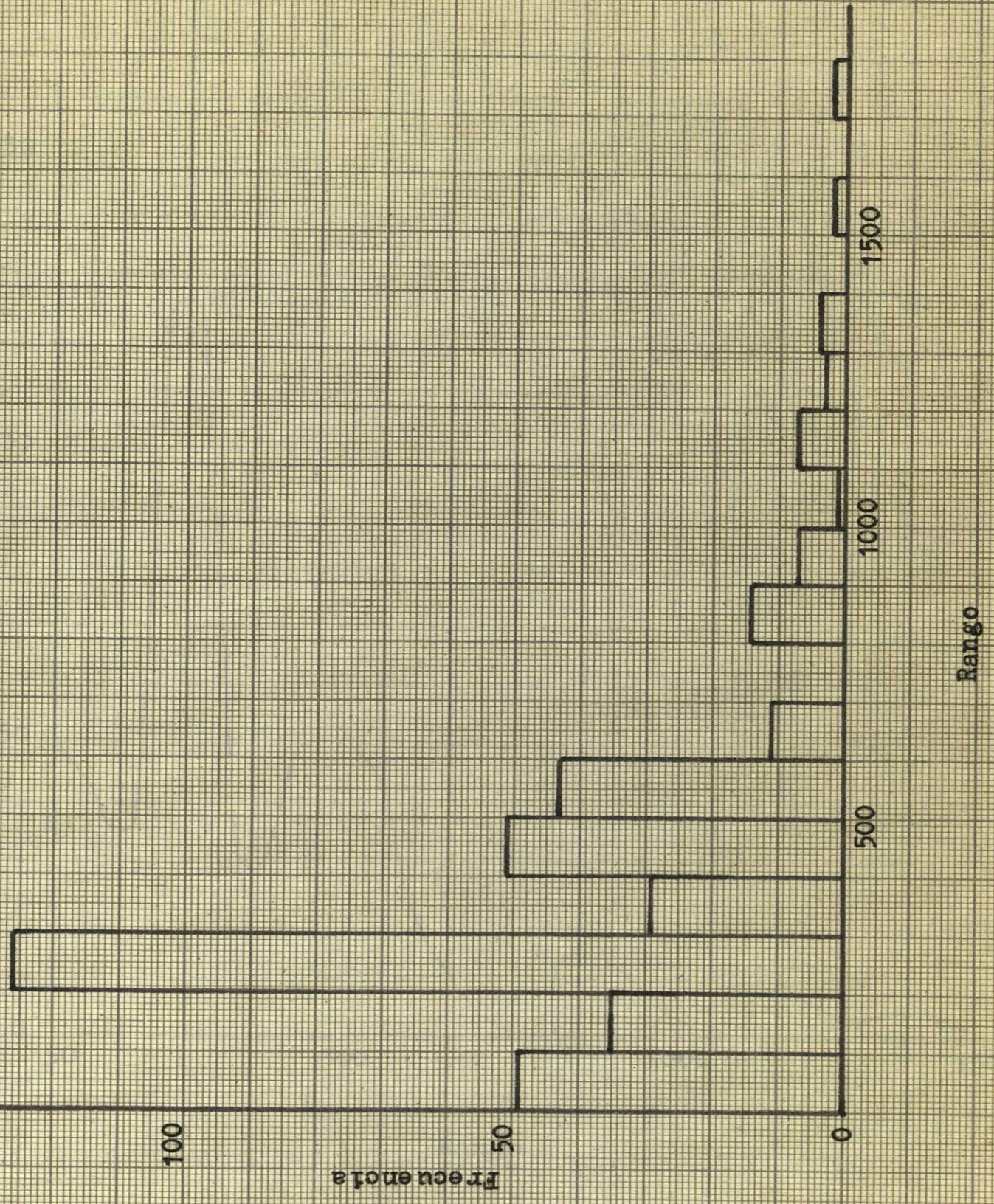
$$\text{Media Aritmética } \bar{X} = \frac{fX}{N} = \frac{46900}{190} = 246.847 \quad 247$$

$$\text{Desviación Estandar } S = \frac{f(X - \bar{X})^2}{N} = \frac{638130}{190} = 57.0$$

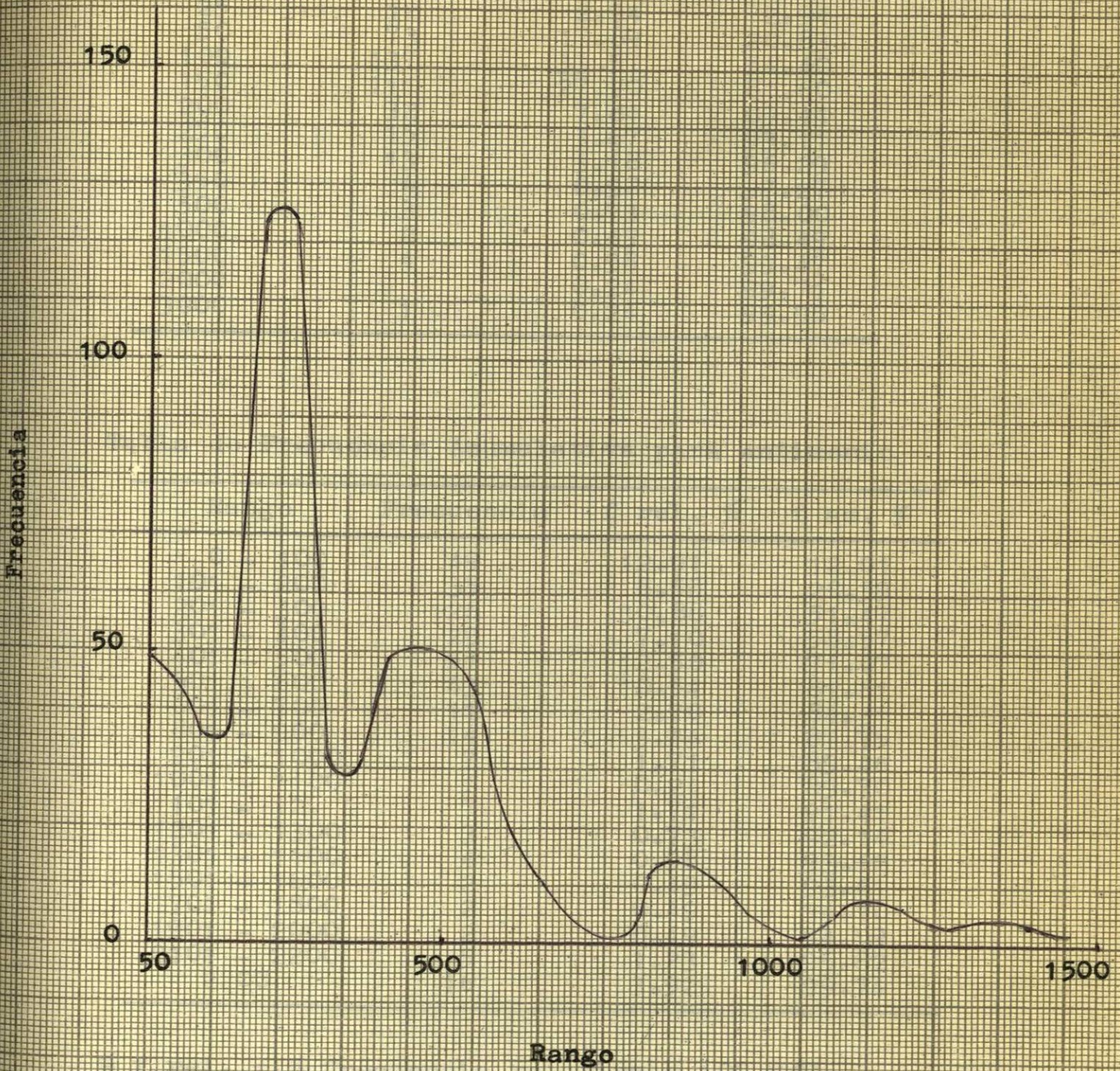
$$\text{Anomalía Posible} = \bar{X} + 2S = 247 + 114 = 361$$

$$\text{Anomalía Probable} = \bar{X} + 3S = 247 + 171 = 418$$

B.- Histograma para Antimonio



B.- Curva de Distribución de Frecuencias para Antimonio



D.- Tabla de Frecuencia Acumulativa para Zinc

Claso	Frecuencia	f rel. %	f ac. %
25	12	2.94	2.94
50	73	17.89	20.83
100	137	33.57	54.40
150	111	27.20	81.60
200	32	7.84	89.44
250	15 <sup>r</sup>	3.67	93.11
300	13	3.18	96.29
350	4	0.93	97.27
500	3	0.73	98.00
1000	2	0.49	98.49
1500	4	0.98	99.47
2000	1	0.24	99.71
3000	1	0.24	99.95

Tabla de Frecuencia Acumulativa para Antimonio

Rango	Frecuencia	f rel. %	f ac. %
0 - 100	49	12.01	12.01
101 - 200	35	8.58	20.59
201 - 300	125	30.88	51.47
301 - 400	29	7.10	58.57
401 - 500	51	12.50	71.07
501 - 600	43	10.54	81.61
601 - 700	11	2.70	84.31
801 - 900	14	3.44	87.75
901 - 1000	7	1.71	89.46
1001 - 1100	1	0.24	89.70
1101 - 1200	7	1.71	91.41
1201 - 1300	3	0.73	92.14
1301 - 1400	4	0.98	93.12
1501 - 1600	2	0.49	93.61
1701 - 1800	2	0.49	94.10
1901 - 2000	2	0.49	94.59
2101 - 2200	5	1.23	95.82
2200	16	3.92	99.74

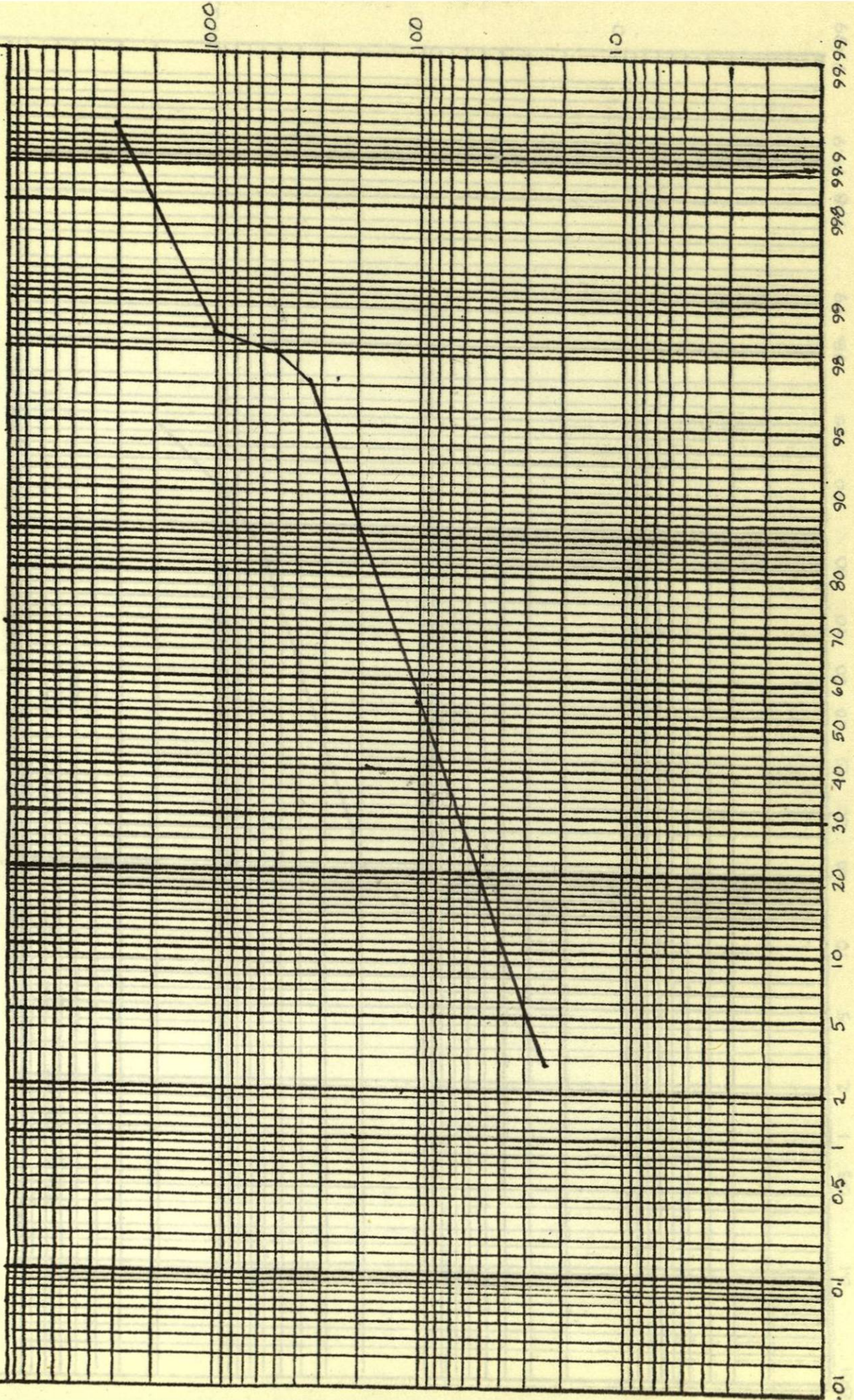
% f rel. = % frecuencia relativa =  $100 \frac{f}{N}$

% f ac. = % f rel.

Concentración (ppm)

Gráfica de Frecuencia Acumulativa para Zn

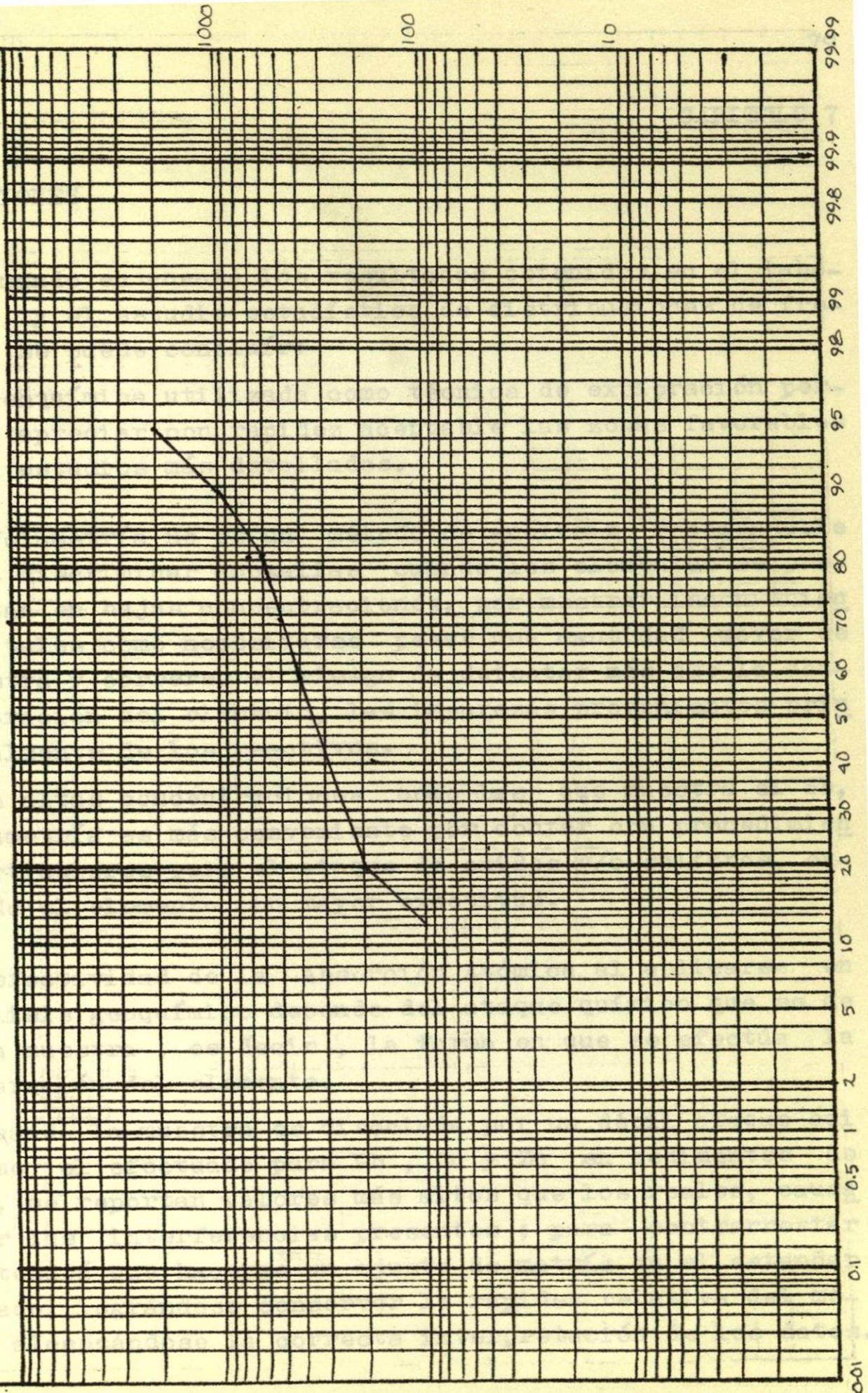
Gráfica de Frecuencia Acumulativa para Zn



Frecuencia Acumulativa (%)

Concentración (ppm)

Gráfica de Frecuencia Acumulativa para Sb



Frecuencia Acumulativa (%)

## CONCLUSIONES

Tomando en cuenta los resultados obtenidos en el laboratorio, y el estudio estadístico de distribuciones de frecuencia se puede concluir:

- 1° La Geoquímica utilizada como técnica de exploración permite apreciar con rapidez aceptable las zonas favorables para estudios más detallados.
- 2° La Volumetría no es un método de análisis recomendable para discriminar anomalías cuando los elementos se presentan en bajas concentraciones, por mostrar inconvenientes tales como necesitarse pesar una cantidad mayor de muestra y correrse el riesgo de detectar más que la concentración del elemento, las impurezas provenientes principalmente de los reactivos.

En altas concentraciones como las que muestra el Sb, la Volumetría es más conveniente por contar con procedimientos particulares para el ataque de óxidos y/o sulfuros, extrayendo el elemento con mayor exactitud.

- 3° La efectividad de la Absorción Atómica al aplicarse en análisis geoquímico depende del ataque químico que se da a la muestra, es decir, la forma en que se efectúa la separación del elemento.

Cuando la muestra es disociada por un débil ataque ácido, como el efectuado para Pb, Cu y Zn en sedimentos de arroyo, se reportan valores más altos que los reales, causados por las interferencias presentes; para contrarrestar esto, tendrá que hacerse un ajuste de matriz en el estándar utilizado; lográndose conservar la rapidez relativa del método y alcanzándose la correcta interpretación de los datos.



Con un ataque vigoroso como el realizado en las muestras de suelo, se obtienen valores más exactos por la liberación total del elemento investigado y la completa eliminación de las interferencias ; no obstante este procedimiento es demasiado lento para ser aplicado en la rutina de exploración.

Otro de los factores que afectan los resultados de A. Atómica es el sistema de lectura con que cuente el instrumento; los que constan de aditamentos para dar directamente la concentración en ppm, se ven afectados por el centelleo; no así los que la presentan en % de absorbancia ; si bien, se ocupa tiempo adicional en transformarlos a concentración.

4° La Colorimetría aquí empleada es considerada un análisis cualitativo, pues por la sensibilidad de los métodos señala las trazas de los elementos presentes en cualquier mineral ; al mismo tiempo se considera semicuantitativa, puesto que reporta cantidades menores de 0.01 %, concentración que ninguno de los anteriores métodos puede con precisión cuantear; tal precisión se deriva de la escasa manipulación durante el desarrollo del análisis.

Una de las ventajas más relevantes es el control que efectúa sobre las interferencias , el cuál se logra manteniendo el rango de pH específico para cada reacción. En cuanto a los efectos de matriz, en este método no son tomados en cuenta por tratarse a tan bajas concentraciones solo de una identificación. Esto aunado a la rapidéz lograda por el sistema de trabajo, la hace en cierto aspecto superior a los otros métodos. Actualmente la Colorimetría con métodos modificados tanto en el ataque como en el sistema de lectura, puede llegar a complementar las técnicas rudimentarias de análisis en laboratorios comerciales.

En suma, la Colorimetría proporciona resultados satisfactorios para determinar la existencia de anomalías, facilitando los valores con que se elaboraron las tablas de distribución de frecuencia y sus respectivas gráficas, con el fin de diferenciar las poblaciones geoquímicas.

En las gráficas de distribución de frecuencia se aprecia un ligero sesgo en las curvas, indicando la posible existencia de más de una población, por lo que se hizo necesario elaborar las gráficas de frecuencia acumulativa, que en caso contrario mostrarían una línea recta; una vez definidas las poblaciones se efectuó el cálculo estadístico con el objeto de definir la importancia de las anomalías detectadas y la costeabilidad de emprender un estudio más profundo.

## BIBLIOGRAFIA

## 1.- Alessi Victor

La Prospección Geoquímica.  
Resumen de la conferencia dictada en  
el Centro Argentino de Ingenieros.  
Buenos Aires, 1964.

## 2.- Dana - Hurlbut

Manual de Mineralogía.  
Editorial Reverté S. A.  
México. 1960. p. 254 - 262, 271, 283 - 285.

## 3.- Gómez Caballero Arturo

Depto. de Geoquímica  
Consejo de Recursos Naturales No Renovables.  
Comunicación Personal.

## 4.- González Benorino Félix

Introducción a la Geoquímica.  
Serie de Química, monografía No. 3  
Departamento de Asuntos Científicos  
Secretaría General de la O.E.A.  
Washington, D.C. 1972.

## 5.- Grijalva Ramírez Francisco

Estudio Sobre Espectrofotometría de A. Atómica  
Tesis Profesional, Esc. C. Químicas.  
Universidad de Sonora, 1970.

## 6.- Hawkes H. E. and Webb J. S.

Geochemistry in Mineral Exploration,  
Harper and Row Publ, Inc.  
New York and Evanston, 1962.

7.- Jiménez López Luis S.

Comisión de Fomento Minero.  
Comunicación Personal.

8.- Lee Moreno José Luis

La Geoquímica Aplicada a la Exploración  
Minera dentro del Desarrollo Integral de México.  
Síntesis de una conferencia.  
México, 1971.

9.- Levinson A. A.

Introduction to Exploration Geochemistry.  
Applied Publishing Ltd.  
Calgary, Alberta, Canadá, 1974.

10.- Lingren Waldemar

Mineral Deposits, 4a. ed.  
McGraw - Hill Book Company Inc.  
New York and London, 1933. p. 42 - 93.

11.- Mainou Mier Valentín

Cateórico  
Escuela de Ciencias Químicas U.A.S.L.P.  
Comunicación Personal.

12.- Mason Brian

Principles of Geochemistry 3a ed.  
Wiley, New York, N.Y. 1966.

Versión Española por  
Editorial Barcelona, 1965.

13.- Memoria

Bureau de Recherches Géologiques et Minières.  
Dosages Zn, Cu, Pb.  
Paris, 1964.

- 14.- Memoria  
1er Seminario Sobre Exploración Geológica - Minera  
Consejo de Recursos Naturales No Renovables.  
Fondo Especial de las Naciones Unidas.  
Proyecto de Exploración de Yacimientos Minerales  
Metálicos. p. 18, 60 - 95, 96 - 115, 116 - 119.  
México, 1964.
- 15.- Murray R. Spiegel  
Estadística. Teoría y Problemas.  
McGraw Hill Book Company Inc.  
New York N.Y.
- 16.- Orusco Fernando  
Análisis Químico Cuantitativo.  
Editorial Porrúa S.A.  
México, 1967. (Análisis Volumétricos).
- 17.- Pérez I. Guillermo  
Depto. de Geoquímica.  
Consejo de Recursos Naturales No Renovables.  
Comunicación Personal.
- 18.- Perkin - Elmer  
Instruction Model 403, Atomic Absorption  
Spectrophotometer.  
Perkin - Elmer Corporation  
Norwalk, Connecticut, E.U.A.
- 19.- Rankama K. y Sahama T. G.  
Geoquímica. 2a. ed.  
Editorial Aguilar S.A.  
España, 1962.
- 20.- Sinclair A. J.  
Selection of Threshold Values in Geochemical.  
Data Using Probability Graphs.  
Journal of Geochemical Exploration No. 3  
1974. p. 129 - 149.

21.- Stanton R. E.

Rapid Methods of Analysis for  
Geochemical Application.  
Edward Arnold. Ltd.  
London, 1966.

22.- Symposium de Exploración Geoquímica

XX Congreso de Exploración Geoquímica.  
Tomos I y II, p. 79, 363, 377.  
México, 1956.

23.- Tarr W. A. y Branson E. D.

Elementos de Geología.  
Editorial Aguilar S.A.  
p. 64 - 74, 159 - 193.

24.- Tennant C. B. and White M. L.

Study of the Distribution of some Geochemical Data.  
Economic Geology. Vol. 4,  
1959, p. 1281 - 1290.

25.- Tyrrel

Principios de Petrografía.  
Cía. Editorial Continental S.A.  
México, 1961.

26.- Vogel Arthur

Química Analítica Cualitativa.  
Editorial Kapelusz S.A.  
Buenos Aires, 1958.

27.- Willard H., Merrit L. and Dean J.

Métodos Instrumentales de Análisis.  
Editorial Continental S.A.  
México, 1965.



