

Elementos traza y mayores en Muestras Internacionales de Referencia Geoquímica por espectrometría de rayos X

S.P. Verma ^{1,2,3}, M. Guevara ³, T. Besch ¹ y B. Schulz-Dobrich ¹

¹*Inst. f. Geowissenschaften, Johannes-Gutenberg Universität, Mainz, Germany.*

²*Max-Planck-Institut f. Chemie, Abt. Geochemie, Mainz, Germany.*

³*Depto. de Geotermia, Instituto de Investigaciones Eléctricas, Cuernavaca, México.*

Recibido: 1º de noviembre, 1991; aceptado: 18 de mayo, 1992.

RESUMEN

Se presenta la metodología empleada en la calibración y evaluación de la técnica de espectrometría de rayos-X aplicada a la determinación de elementos traza y mayores en muestras geológicas. Esta metodología se ha probado analizando muestras internacionales de referencia geoquímica. Se comparan los datos obtenidos con valores recomendados en la literatura. Con base en esta información, se ha evaluado el error relativo para cada elemento, obteniéndose en general valores de 10% a 20% para trazas y < 5% para mayores. Se presentan en forma gráfica los resultados de comparación para algunas muestras, con el fin de ejemplificar el comportamiento de los elementos calibrados.

PALABRAS CLAVE: Elementos traza, elementos mayores, espectrometría de rayos-X, muestras internacionales de referencia geoquímica.

ABSTRACT

This study describes the methodology used in the calibration and evaluation of x-ray spectrometry applied to major and trace elements in geological samples. The methodology was tested by analyzing International Geochemical Reference Samples. Data are compared to published recommended values. The relative errors range from 10% to 20% for trace elements and up to 5% for major elements. The results are presented graphically.

KEY WORDS: Trace elements, major elements, X-ray spectrometry, international geochemical reference samples.

INTRODUCCION

La espectrometría de rayos-X es una de las técnicas más ampliamente usadas para la determinación tanto de elementos mayores (Leake *et al.*, 1969; Guevara y Verma, 1987;) como de un buen número de elementos traza (Germanique y Briand, 1985; Ando *et al.*, 1987; Stork *et al.*, 1987; Sims *et al.*, 1988; Robinson y Bennett, 1989; Verma *et al.*, 1992) en un amplio rango de muestras geológicas. Sin embargo, a pesar de tratarse de una técnica relativamente sencilla, es preciso llevar a cabo calibraciones y análisis de muestras conocidas, debido a que las rocas son de naturaleza muy compleja y presentan severos problemas de interferencia interelemental.

Este trabajo describe brevemente la metodología empleada en la calibración y evaluación de la técnica de espectrometría de rayos-X para la determinación de elementos traza y mayores, utilizando los datos de muestras internacionales de referencia geoquímica (International Geochemical Reference Samples), publicados recientemente por Verma *et al.* (1992). Así mismo, se señalan las interferencias interelementales y se presentan ejemplos de los errores analíticos.

METODOLOGIA

Para el análisis de elementos traza se prepararon pastillas mezclando aproximadamente 6 g de la muestra pulverizada y aproximadamente 0.42 g de una resina epóxica (Scandiplex A y B). La resina se disolvió en acetona y se adicionaron diez gotas de esta solución a la muestra en polvo. Las pastillas ya prensadas se dejaron secar durante la noche a 60°C. La dilución total en las pastillas se estima del 7%. Se prepararon duplicados y cada pastilla se midió al menos dos veces, dando como resultado un mínimo de cuatro mediciones para cada muestra.

Para el análisis de elementos mayores, las muestras se prepararon por fusión con Li₂B₄O₇. Una mezcla de aproximadamente 0.8 g de muestra pulverizada con aproximadamente 4.8 g del fundente se calentó en crisoles de platino empleando un sistema Philips automático SOL'X para fusión. La relación muestra:fundente fue de 1:6 y el ciclo total de calentamiento y enfriamiento abarcó un total de 21.5 minutos para las preparaciones de rutina. De igual manera que con las pastillas prensadas, se prepararon 2 (en algunos casos más) discos de cada muestra y se midieron dos veces todos los elementos.

Tabla 1

Muestras Internacionales de Referencia Geoquímica
incluidas en la calibración de elementos
traza y mayores.

USGS, Estados Unidos:

AGV-1	Andesita
BHVG-1	Basalto
BCR-1	Basalto
BIR-1	Basalto
DNC-1	Diabasa
W-1	Diabasa
W-2	Diabasa
GSP-1	Granodiorita
G-1	Granito
G-2	Granito
MAG-1	Lodo marino
SDC-1	Mica
QLO-1	Latita
SCo-1	Pizarra
STM-1	Sienita

CCRMP, Canadá:

MRG-1	Gabro
SY-2	Sienita

ANRT, Francia:

DR-N	Diorita
------	---------

CRPG, Francia:

GH	Granito
----	---------

GIT-IWG, Francia:

BE-N	Basalto
------	---------

ZGI, Alemania:

GM	Granito
Gn-A	Greisen
TB	Pizarra
TS	Pizarra

MINTEK, Sud-Africa:

NIM-G	Granito
-------	---------

GSJ, Japón:

JB-1	Basalto
------	---------

Procedencia: USGS= United States Geological Survey; CCRMP= Canadian Certified Reference Materials Project; ANRT = Association Nationale de la Recherche Technique; CRPG= Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques; GIT-IWG= Groupe International de Travail - International Working Group; ZGI= Zentrales Geologisches Institut; MINTEK= Council for Mineral Technology; GSJ= Geological Survey of Japan.

Se determinaron doce elementos traza: Ba, Y, Sr, Rb, Zn, Cu, Ni, Co, Cr, V, Nb y Zr, y diez elementos mayores: Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K y P. Las curvas de calibración incluyeron muestras internacionales de referencia geoquímica y estándares internos.

El equipo empleado en las mediciones fué un espectrómetro Philips PERL'X2 con tubo Sc/Mo y una computadora personal para el procesamiento de la información. Los análisis se llevaron a cabo en la Universidad Johannes-Gutenberg de Mainz en Alemania.

Las curvas de calibración para elementos mayores incluyeron veintiséis muestras internacionales de referencia geoquímica de variada naturaleza y procedencia (Tabla 1) y seis estándares internos. Los elementos traza se calibraron con las mismas muestras más 10 estándares internos necesarios para complementar los rangos de concentración.

Tabla 2

Rangos de concentración en las curvas de calibración para elementos traza y mayores.

				%
Ba	0.010	-	0.190	
Zn	0.001	-	0.040	
Y	0.001	-	0.013	
Co	0.001	-	0.150	
Zr	0.001	-	0.150	
Nb	0.0001	-	0.003	
V	0.001	-	0.040	
Cu	0.001	-	0.015	
Ni	0.001	-	0.040	
Rb	0.001	-	0.055	
Sr	0.001	-	0.080	
Cr	0.001	-	0.260	
SiO ₂	35.00	-	76.00	
TiO ₂	0.01	-	2.70	
Al ₂ O ₃	1.50	-	18.50	
Fe ₂ O ₃	0.80	-	15.50	
CaO	0.10	-	25.00	
MgO	0.01	-	27.50	
MnO	0.03	-	0.32	
Na ₂ O	0.10	-	9.00	
K ₂ O	0.601	-	6.50	
P ₂ O ₅	0.01	-	1.00	

Concentraciones en % en peso.

Las curvas de calibración para los elementos traza únicamente se corrigieron para los casos de Y por interferencia de Rb, Rb por Zr, Co por Fe y Zr por Sr, mientras que para los elementos mayores se corrigieron por el efecto de absorción de matriz de todos los elementos presentes. Estas curvas de calibración son lineales en rangos bastante amplios de concentración (Verma *et al.*, 1991). La Tabla 2 muestra el límite inferior y superior de concentración, para las curvas de calibración de elementos traza y mayores, estos últimos considerados como óxidos.

Esta metodología se ha calibrado analizando muestras internacionales de referencia geoquímica, que son diferentes a las empleadas para obtener las curvas de calibración. Con base en esta información, se evalúan los errores relativos del método para todos los elementos. Los datos para este trabajo fueron publicados en Verma *et al.* (1992).

RESULTADOS

Los datos obtenidos, reportados en Verma *et al.* (1992), se comparan con valores recomendados en la literatura (Figs. 1-8). En general, se encuentra una buena concordancia entre nuestros datos y los valores recomendados, tanto para los elementos traza, como para los mayores. Es importante señalar que no se cuenta con valores de referen-

cia que incluyan el valor de desviación estándar. Así mismo, se desconoce la población de datos obtenidos por una misma técnica analítica o por diferentes, en que se basó el valor recomendado utilizado en la evaluación de la exactitud de nuestros resultados. Esta dificultad sólo puede remediarse mediante una base propia de datos de muestras internacionales de referencia geoquímica, como la que desarrollan Velasco y Verma (1991, 1993).

Se presentan a continuación resultados para algunas muestras que ejemplifican el comportamiento de los elementos calibrados en ambos grupos.

Elementos traza

Un caso típico de los valores obtenidos de elementos traza para la andesita JA-2 proveniente de Japón se presenta en la Figura 1, donde se comparan los datos reportados por otros autores. No existe gran divergencia para ninguno de los elementos, excepto para los valores de Sims *et al.* (1988) correspondientes a Ba, V, Ni y Cr, que aparecen siempre más bajos con respecto a los reportados por los otros autores. Para el resto de las muestras analizadas (Figs. 2 y 3), la comparación de resultados del presente trabajo proporcionó esquemas similares al de la Figura 1.

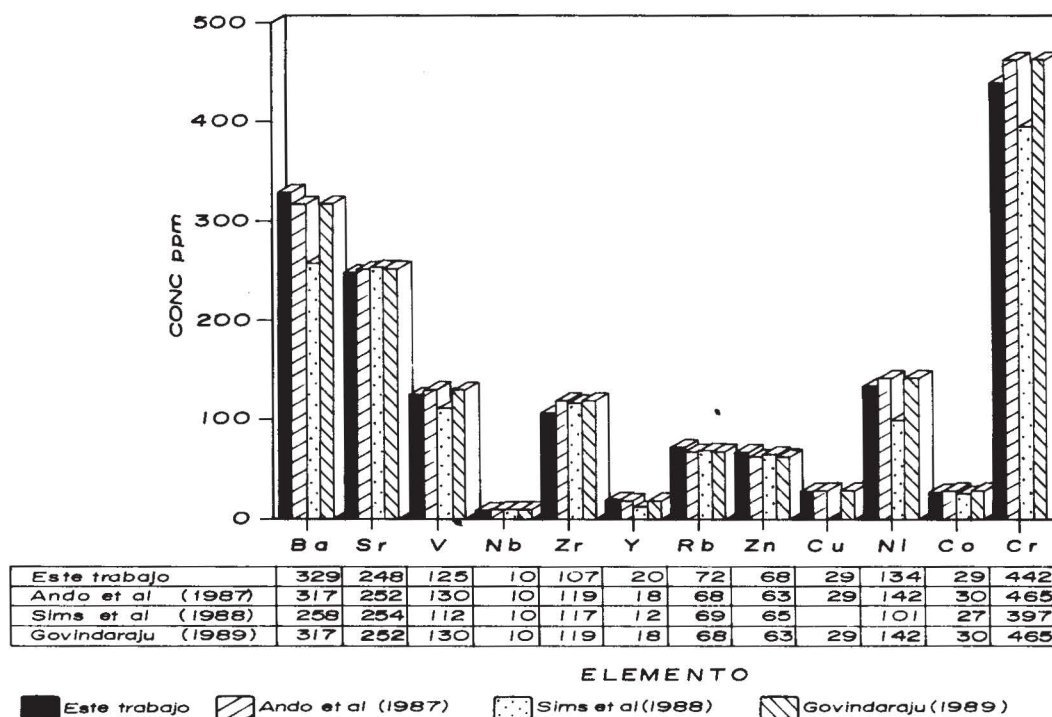


Fig. 1. Comparación de nuestros resultados para elementos traza de la muestra de andesita JA-2 (proveniente de Japón) con los reportados por otros autores.

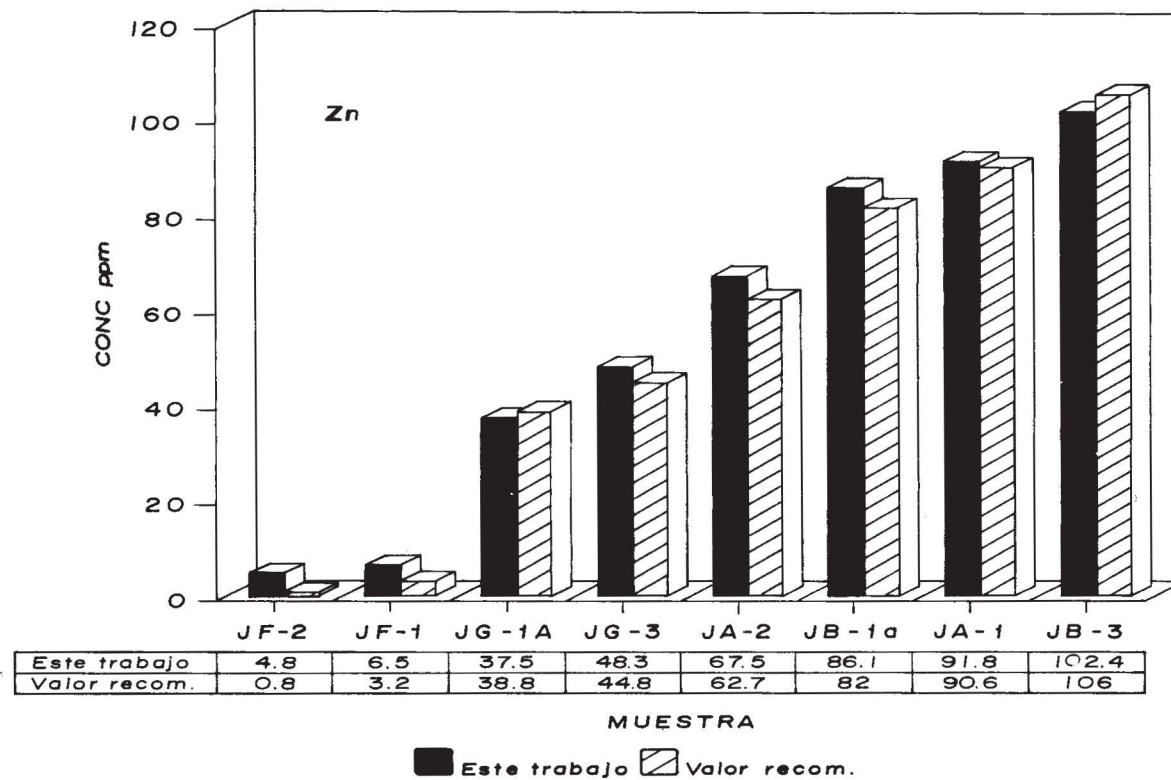


Fig. 2. Datos de zinc obtenidos en este trabajo comparados con los recomendados por Govindaraju (1989) para las muestras provenientes de Japón (feldespatos JF-1 y JF-2; granitos JG-1a y JG-3; andesitas JA-1 y JA-2; basaltos JB-1a y JB-3).

La evaluación de los resultados muestra que, para elementos como Cu, Co, Sr y Rb, el porcentaje de error relativo es menor al 10%. Para el resto de los elementos de este grupo, Ba, Cr, Nb, Ni, V, Y, Zn y Zr el error se estima dentro de un 20% (Verma et al., 1992).

En general, para valores de concentración menores de 20 ppm, se observó una mayor divergencia al comparar nuestros resultados con los valores recomendados en la literatura. Se comparan los resultados para zinc en las muestras JF-2, JF-1, JG-1a, JG-3, JA-2, JB-1a, JA-1 y JB-3 en la Figura 2, y para cromo en AC-E, JR-2, GA, S-16, JR-1, JG-1a, JB-3 y JA-3 en la Figura 3. Se observa que para las muestras con concentración menor de 25 ppm en el caso del zinc y concentración menor de 20 ppm para el cromo, el error es mucho mayor que el que se presenta para concentraciones superiores a estos valores.

Una posible explicación a estas discrepancias es que los límites de detección para estos elementos por esta técnica son relativamente altos (20-25 ppm). Debe mencionarse que, en general, el error estadístico de conteo aumenta al ser menor la respuesta del equipo para bajas concentraciones

de los elementos mencionados.

Se observaron algunas divergencias para elementos traza como el Ni, Zn y Cr. Sin embargo, estas discrepancias no son sistemáticas, razón por la que no puede considerarse que existan errores de este tipo en las curvas de calibración.

Elementos mayores

Para el grupo formado por los elementos mayores, las Figuras 4 y 5, correspondientes al basalto JB-2, ejemplifican el comportamiento obtenido al comparar nuestros resultados con los valores recomendados en la literatura (Govindaraju, 1989).

Los elementos mayores mostraron buena concordancia con los valores recomendados, el error relativo promedio fue menor del 5%. Las mayores discrepancias se detectaron en algunos valores muy bajos de MgO y P₂O₅, posiblemente debido a que se encuentran muy cerca del límite de detección alcanzado por espectrometría de rayos-X y al error estadístico en el conteo que también aumenta

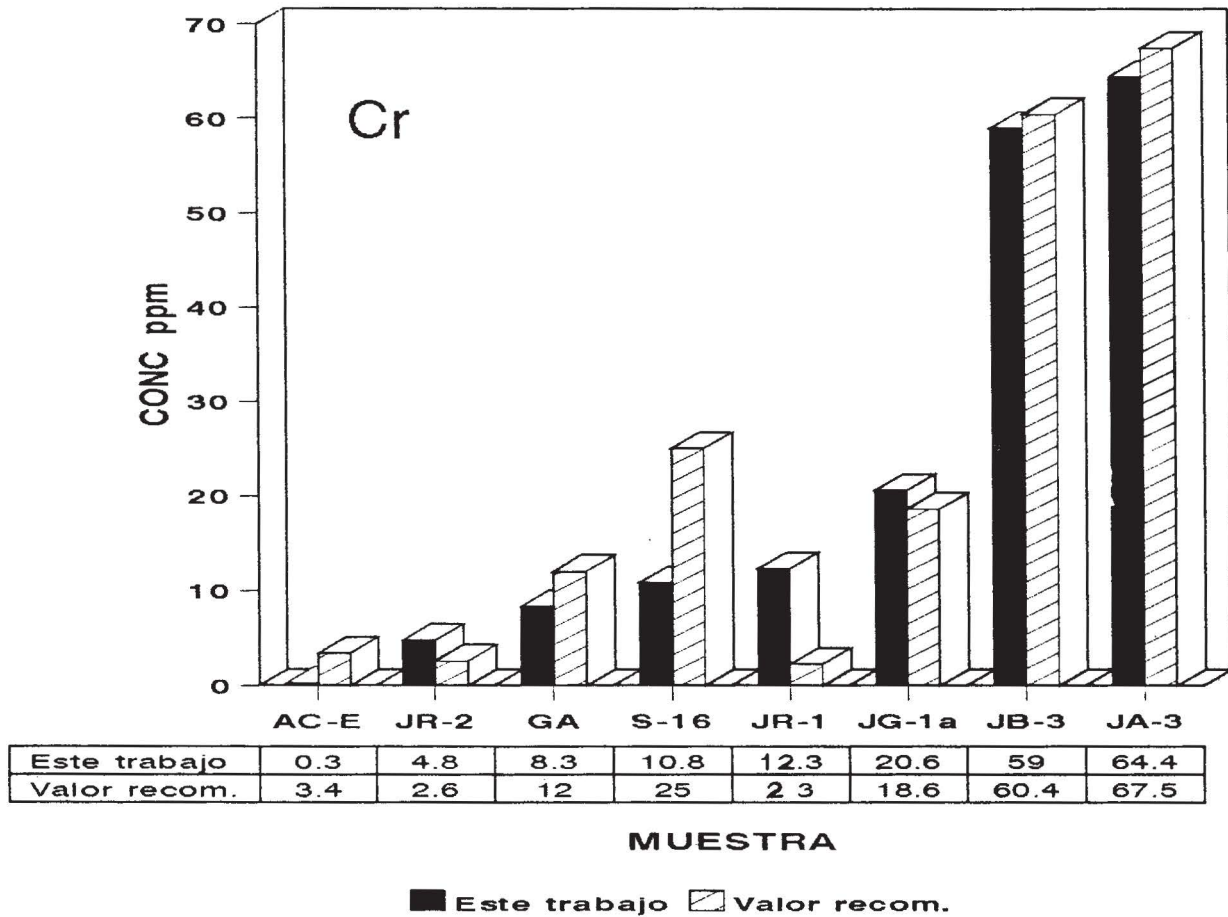


Fig. 3. Datos de cromo obtenidos en este trabajo comparados con los recomendados por Govindaraju (1989) para cuatro muestras provenientes de Japón (riolitas JR-1 y JR-2; granito JG-1a; basalto JB-3; andesita JA-3), una muestra procedente de Sud-Africa (granito S-16) y dos muestras procedentes de Francia (granitos AC-E y GA).

a bajas concentraciones.

Las Figuras 6, 7 y 8 para magnesio, fósforo y sodio respectivamente en muestras internacionales de referencia geoquímica, muestran la comparación de los valores obtenidos en este trabajo con los recomendados en la literatura (Govindaraju, 1989). Para estos elementos, se observa mayor error en concentraciones menores de 1% para magnesio y sodio, y menores al 0.1% en el caso del fósforo. La magnitud del error en ambos casos es pequeña dentro del rango en que se presentan estos elementos en muestras geológicas.

La calidad de los datos analíticos obtenidos en muestras geológicas se estima aceptable para estudios geoquímicos, tales como petrogénesis, clasificación de rocas ígneas y modelado de balance de masas.

CONCLUSIONES

Es importante señalar que no se cuenta con valores de referencia que incluyan el valor de desviación estándar y

se desconoce la población de datos en que se basó el "valor recomendado" utilizado en la evaluación de la exactitud de nuestros resultados.

Se encontró, en general, una buena concordancia entre nuestros datos tanto para elementos traza, como para los correspondientes al grupo de los elementos mayores.

Para Cu, Co, Sr y Rb, el porcentaje de error relativo promedio es menor al 10%, mientras que para Ba, Cr, Nb, Ni, V, Y, Zn y Zr, este error se estima dentro de un 20%.

El error relativo para elementos mayores se estima menor del 5%, incluyendo los elementos que se presentan en menor proporción. Sin embargo, debemos mencionar que no existe error sistemático para ninguno de los elementos traza o mayores analizados en este trabajo. Las mayores discrepancias para elementos traza se observaron únicamente en concentraciones muy bajas, menores de 25 ppm, y para elementos mayores, en valores muy bajos de concentración de MgO y P₂O₅.

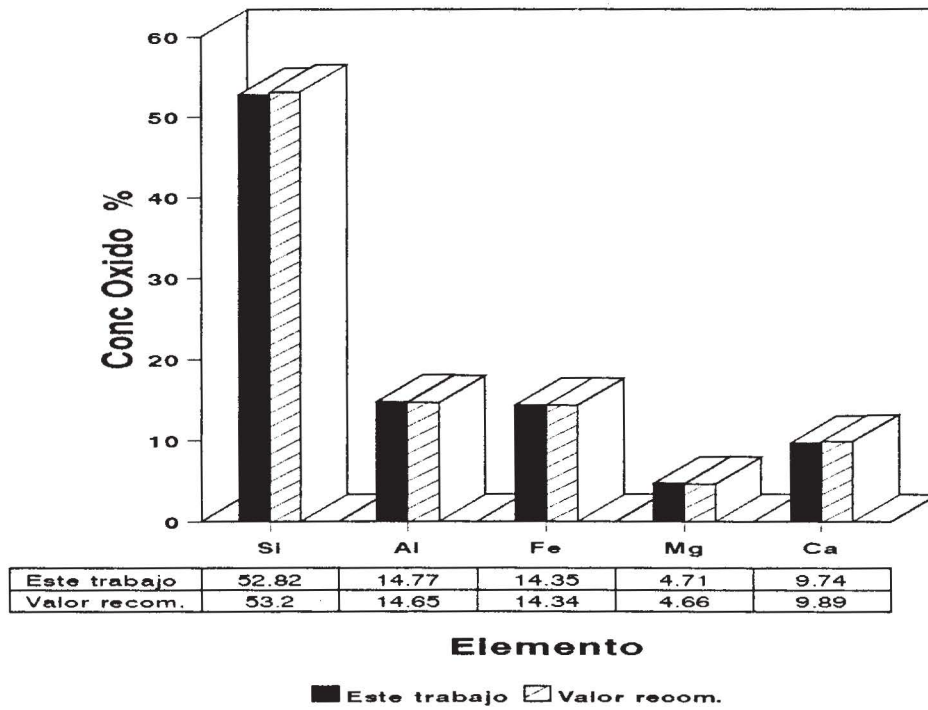


Fig. 4. Comparación de Si, Al, Fe, Mg y Ca con los valores recomendados (Govindaraju, 1989) para el basalto JB-2 (proveniente de Japón).

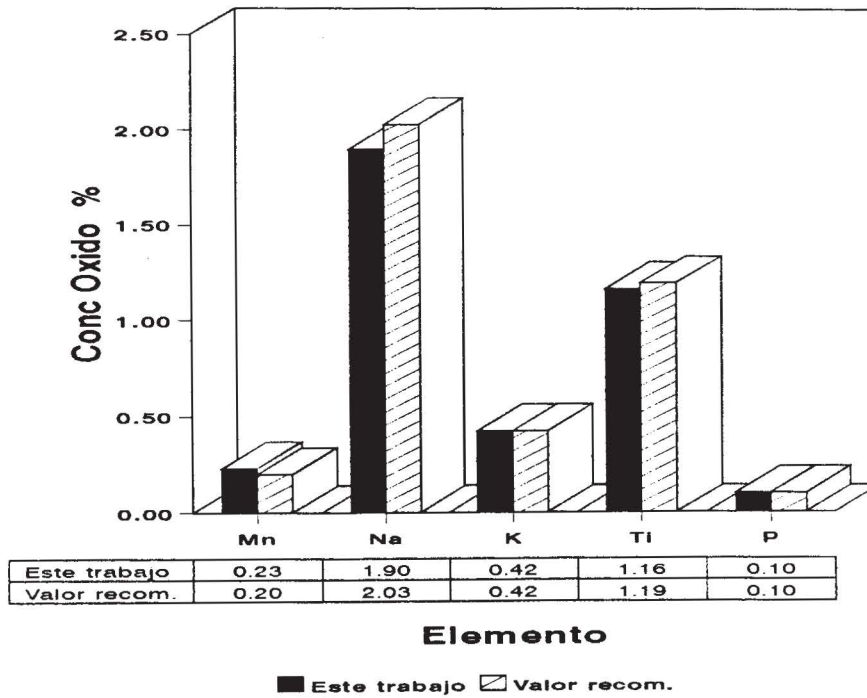


Fig. 5. Comparación de Mn, Na, K, Ti y P con los valores recomendados (Govindaraju, 1989) para el basalto JB-2.



Fig. 6. Comparación de valores de magnesio obtenidos en este trabajo con los recomendados por Govindaraju (1989) para muestras procedentes de Japón (granitos JG-2 y JG-1a; riolitas JR-1 y JR-2; andesitas JA-1 y JA-3) y de Sud-Africa (lujaverita NIM-L; sienita NIM-S).

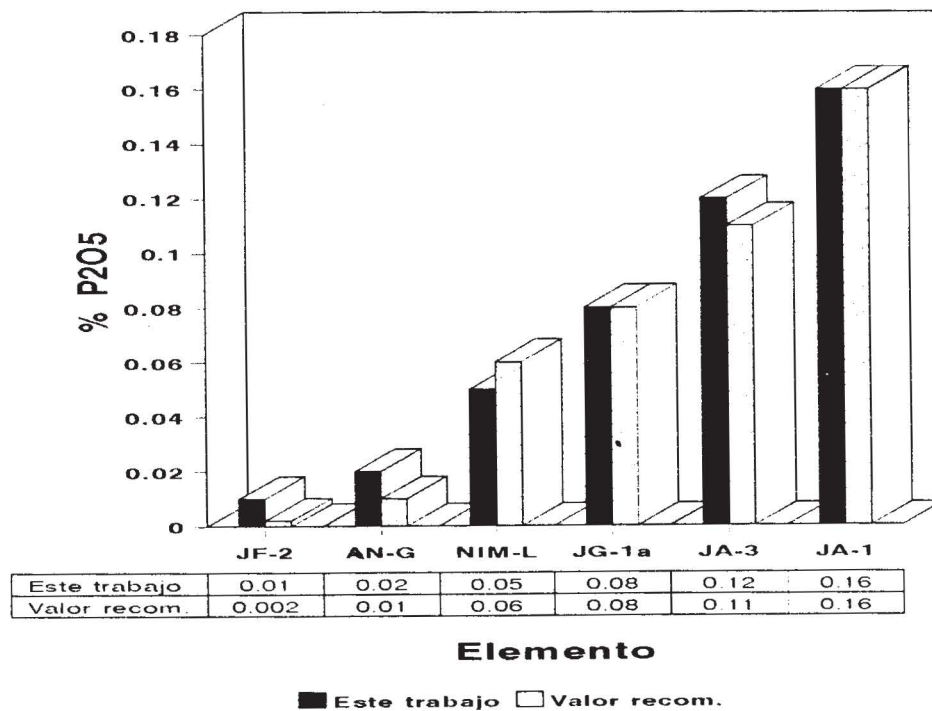


Fig. 7. Datos obtenidos en este trabajo para fósforo comparados con los recomendados por Govindaraju (1989) para muestras procedentes de Japón (feldespato JF-2; granito JG-1a; andesitas JA-1 y JA-3), de Francia (GIT-IWG, anortosita AN-G) y de Sud-Africa (lujaverita NIM-L).

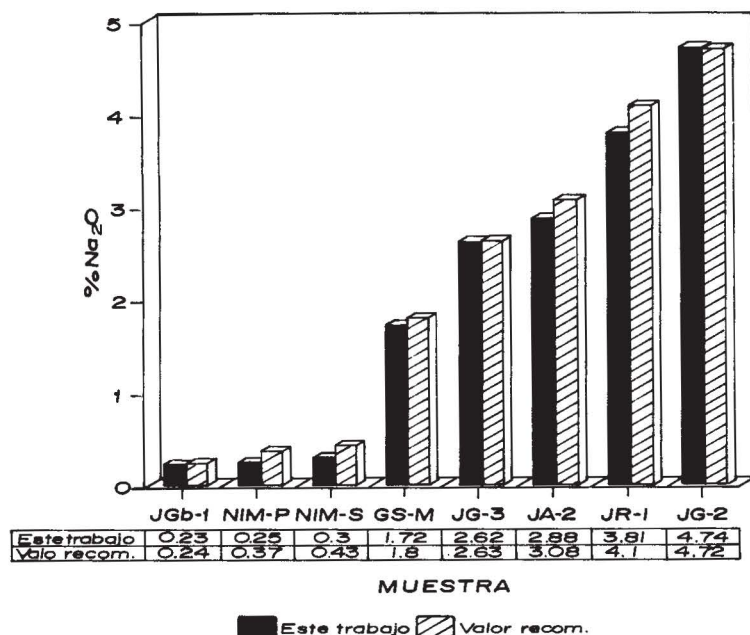


Fig. 8. Comparación de valores obtenidos en este trabajo para sodio con los recomendados por Govindaraju (1989) para muestras procedentes de Japón (granitos JGb-1, JG-2 y JG-3; andesita JA-2; riolita JR-1), de Sud-Africa (piroxenita NIM-P; sienita NIM-S) y de Francia (granito GS-N).

Se estima que los resultados obtenidos en este trabajo, empleando la técnica de espectrometría de rayos-X, pueden ser considerados confiables para aplicaciones geoquímicas.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece a la Fundación von Humboldt, al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología y al Instituto de Investigaciones Eléctricas por todo el apoyo prestado para la realización de este trabajo. Así mismo, se agradece a los árbitros y los editores de este número especial por sus comentarios constructivos sobre una versión anterior de este trabajo.

BIBLIOGRAFIA

ANDO, A., N. MITA y S. TERASHIMA, 1987. 1986 values for fifteen GSJ rock reference samples, Igneous rock series". *Geostand. Newslett.*, 11, 159-166.

GERMANIQUE, J.C. y B. BRIAND, 1985. XRF Determination of Zr, Nb, Y, Sr, Rb, Zn and Pb in fifteen international reference samples. *Geostand. Newslett.*, 9, 31-34.

GOVINDARAJU, K., 1989. 1989 Compilation of working values and sample description for 272 Geostandards. *Geostand. Newslett.*, 13, 113 p.

GUEVARA, M. y S.P. VERMA, 1987. Comparison of matrix effect correction and direct intensity-concentration relationship methods for major element

analysis of geological materials by X-ray spectrometry., *X-ray Spectrom.*, 16, 87-91.

LEAKE, B.E., G.L. HENDRY, A. KEMP, A.G. PLANT, P.K. HARREY, J.R. WILLSON, J.S. COATES, J.W. AUCOTT, T. LUNEL y R.J. HOWARTH, 1969. The chemical analysis of rock powders by automatic X-ray fluorescence. *Chem. Geol.*, 5, 7-86.

ROBINSON, D. y M.C. BENNETT, 1981. XRF determination of 19 trace elements in international geochemical reference samples. *Geostand. Newslett.*, 5, 175-181.

SIMS, K. W., E.S. GLADNEY, C. LUNDSTRON y N.W. BOWER, 1988. Elemental concentration in Japanese silicate rock standards: A comparison with the literature. *Geostand. Newslett.*, 12, 379-389.

STORK, A.L., D.K. SMITH, y J.B. GILL, 1987. Evaluation of geochemical reference standards by X-Ray Fluorescence Analysis. *Geostand. Newslett.*, 11, 107-113.

VELASCO, F. y S.P. VERMA, 1991. GEOBAS: Sistema de compilación y análisis estadístico para muestras internacionales de referencia geoquímica. En: S.P. VERMA, J.A. RAMIREZ F., C.O. RODRIGUEZ DE B., J.M. BARBARIN C., G. IZQUIERDO M., M.A. ARMIENTA H. y D.J. TERRELL (Eds.) *Actas Fac. Ciencias Tierra UANL Linares*, 6, 11-16.

VELASCO, F. y S.P. VERMA, 1993. Aplicación del sistema GEOBAS al análisis estadístico de Elementos de las Tierras Raras en Muestras Internacionales de Referencia Geoquímica. *Geofis. Int.*, Número Especial sobre *Geoquímica en México* (Eds. S.P. VERMA, C.O. RODRIGUEZ DE BARBARIN y J.A. RAMIREZ-F.), 32, (este número).

VERMA, S.P., T. BESCH, M. GUEVARA, y B. SCHULZ-DOBRICH, 1991. Determinación de elementos traza y elementos mayores en estándares geoquímicos internacionales de referencia por fluorescencia de rayos-X. En: S.P. VERMA, J.A. RAMIREZ F., C.O. RODRIGUEZ DE B., J.M. BARBARIN C., G. IZQUIERDO M., M.A. ARMIENTA H. y D.J. TERRELL (Eds.) *Actas Fac. Ciencias Tierra UANL Linares*, 6, 17-21.

VERMA, S.P., T. BESCH, M. GUEVARA, y B.

SCHULZ-DOBRICH, 1992. Determination of twelve trace elements in twenty-seven and ten major elements in twenty-three geochemical reference samples by X-ray fluorescence spectrometry. *Geostand. Newslett.*, 16, 301-309.

S.P. Verma ^{1,2,3}, M. Guevara ³, T. Besch ¹ y B. Schulz-Dobrich ¹

¹ *Inst. f. Geowissenschaften, Johannes-Gutenberg Universität, Mainz, Germany.*

² *Max-Planck-Institut f. Chemie, Abt. Geochemie, Mainz, Germany.*

³ *Depto. de Geotermia, Div. Fuentes de Energía, Instituto de Investigaciones Eléctricas, Apartado Postal 475, Cuernavaca, Mor. 62000, México.*