



UNIVERSIDAD DE SONORA
División de Ciencias Exactas y Naturales
Departamento de Geología

TESIS

“Preparación de tres materiales de referencia *in-house* con rocas ígneas de composición ácida procedentes del estado de Sonora, México, utilizando WD-FRX”

Presentada para obtener el grado de

GEÓLOGO

Por:

RIGOBERTO PUENTE LINARES

Director de Tesis

Dr. Jesús Roberto Vidal Solano

Co-Director de Tesis

Quím. Rufino Lozano Santa Cruz



Hermosillo, Sonora, Abril de 2021

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess



UNIVERSIDAD DE SONORA

División de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Geología

TESIS

“Preparación de tres materiales de referencia *in-house* con rocas ígneas de composición ácida procedentes del estado de Sonora, México, utilizando WD-FRX”

Presentada para obtener el grado de

GEÓLOGO

Por:

RIGOBERTO PUENTE LINARES

Director de Tesis

Dr. Jesús Roberto Vidal Solano

(UNISON, Departamento de Geología)

Co-Director de Tesis

Quím. Rufino Lozano Santa Cruz

(UNAM, Instituto de Geología)

Tesis financiada por los proyectos CONACYT:

CB-180784: “Evolución Geodinámica del Proto-Golfo de California: Énfasis en los vestigios volcánicos del Mioceno en Sonora, México”.

LN-299087: “Laboratorio Nacional de Geoquímica y Mineralogía, Consolidación IV”



EL SABER DE MIS HIJOS
HARÁ MI GRANDEZA

UNIVERSIDAD DE SONORA
DIVISIÓN DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE GEOLOGÍA

TEL (662) 259 21 10
FAX 259 21 11

Hermosillo, Sonora, 28 de Mayo de 2020

DR. FRANCISCO GRIJALVA NORIEGA

JEFE DEL DEPARTAMENTO DE
GEOLOGIA

UNIVERSIDAD DE SONORA
Presente.-

Por este conducto y de la manera más atenta, nos permitimos someter a su consideración, para su aprobación el siguiente el tema de Tesis, intitulado:

“Preparación de tres materiales de referencia *in-house* con rocas ígneas de composición ácida procedentes del estado de Sonora, México, utilizando WD-FRX”

Esto es con el fin de que el alumno **Rigoberto Puente Linares** con Expediente No. **214213567**, pueda presentar su examen profesional, para la obtención de su título de Licenciatura en Geología.

Sin otro en particular y agradeciendo de antemano su atención al presente, quedamos de Usted.

A T E N T A M E N T E

Dr. Jesús Roberto VIDAL SOLANO
DIRECTOR DE TESIS
Departamento de Geología
Universidad de Sonora

Quim. Rufino LOZANO SANTA CRUZ
CO-DIRECTOR EXTERNO DE TESIS
Laboratorio Nacional de Geoquímica y
Mineralogía, Instituto de Geología, UNAM

C.c.p. Interesado.
C.c.p. Archivo



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"

UNIVERSIDAD DE SONORA

Departamento de Geología
División de Ciencias Exactas y Naturales

Hermosillo, Sonora, México a 12 de junio de 2020

DR. JESÚS ROBERTO VIDAL SOLANO
DIRECTOR DE TESIS
QUIM. RUFINO LOZANO SANTA CRUZ
CO-DIRECTOR DE TESIS
P R E S E N T E.-

Por este conducto les comunico que ha sido aprobado el tema de Tesis propuesto por ustedes intitulado:

“PREPARACIÓN DE TRES MATERIALES DE REFERENCIA IN-HOUSE CON ROCAS ÍGNEAS DE COMPOSICIÓN ÁCIDA PROCEDENTES DEL ESTADO DE SONORA, MÉXICO, UTILIZANDO WD-FRX”

Lo anterior con el fin de que el alumno Rigoberto Puente Linares, con No. De Expediente 214213567, pueda presentar su examen profesional para la obtención de su título de Licenciatura en Geología. Así mismo le comunico que han sido asignados los siguientes sinodales:

Presidente	Dr. Francisco Abraham Paz Moreno
Secretario	Dra. Diana María Meza Figueroa
Vocal	Dr. Jesús Roberto Vidal Solano
Vocal Invitado	Dr. Raúl Ernesto Lugo Zazueta
Vocal Invitado Externo	Quim. Rufino Lozano Santa Cruz

Sin otro particular y agradeciendo de antemano su atención a la presente, quedo de ustedes

A T E N T A M E N T E
“EL SABER DE MIS HIJOS HARÁ MI GRANDEZA”

DR. FRANCISCO JAVIER GRIJALVA NONRIEGA
JEFE DEL DEPARTAMENTO DE GEOLOGÍA

c.c.p. archivo



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"

UNIVERSIDAD DE SONORA

Departamento de Geología
División de Ciencias Exactas y Naturales

NOMBRE DE LA TESIS

"PREPARACIÓN DE TRES MATERIALES DE REFERENCIA IN-HOUSE CON ROCAS ÍGNEAS DE COMPOSICIÓN ÁCIDA PROCEDENTES DEL ESTADO DE SONORA, MÉXICO, UTILIZANDO WD-FRX"

NOMBRE DEL SUSTENTANTE

RIGOBERTO PUENTE LINARES

El que suscribe, certifica que ha revisado esta tesis profesional y que la encuentra en forma y contenido adecuado, como requerimiento parcial para obtener el Título de licenciatura en la Universidad de Sonora.

DR. FRANCISCO ABRAHAM PAZ MORENO

El que suscribe, certifica que ha revisado esta tesis profesional y que la encuentra en forma y contenido adecuado, como requerimiento parcial para obtener el Título de licenciatura en la Universidad de Sonora.

DRA. DIANA MARÍA MEZA FIGUEROA

El que suscribe, certifica que ha revisado esta tesis profesional y que la encuentra en forma y contenido adecuado, como requerimiento parcial para obtener el Título de licenciatura en la Universidad de Sonora.

DR. JESÚS ROBERTO VIDAL SOLANO

El que suscribe, certifica que ha revisado esta tesis profesional y que la encuentra en forma y contenido adecuado, como requerimiento parcial para obtener el Título de licenciatura en la Universidad de Sonora.

DR. RAÚL ERNESTO LUGO ZAZUETA

El que suscribe, certifica que ha revisado esta tesis profesional y que la encuentra en forma y contenido adecuado, como requerimiento parcial para obtener el Título de licenciatura en la Universidad de Sonora.

QUIM. RUFINO LOZANO SANTA CRUZ

A T E N T A M E N T E

"EL SABER DE MIS HIJOS HARÁ MI GRANDEZA"

**DR. FRANCISCO JAVIER GRIJALVA NONRIEGA
JEFE DEL DEPARTAMENTO DE GEOLOGÍA**

c.c.p. archivo

Dedicatoria y agradecimientos

El presente trabajo de tesis lo dedico principalmente a mis padres Elsa A. Linares y Marco A. Puente, quienes han sido los pilares y pieza fundamental de mi existencia, ya que de manera desinteresada he incondicional siempre me han apoyado en cualquier circunstancia buena o mala, además de dárme todo para siempre salir adelante, por esto y muchas cosas más siempre han sido y serán mi más grande orgullo. Mil palabras no bastarían para agradecerles su apoyo y comprensión. Gracias por haberme inculcado el deseo de superación, por compartir mis penas así como mis alegrías, las pequeñas victorias y dolorosos fracasos, siempre recibiendo de ustedes la palabra indicada de aliento dándome la fuerza para seguir.

Así pues a Dios, a mis padres y hermanas Brenda, Alondra, Karla y Jennifer dedico y agradezco este logro y con ustedes lo comparto.

Agradezco a la Universidad de Sonora, así como al Departamento de Geología, en especial al personal docente y administrativo por el espacio, apoyos y medios proporcionados para el desarrollo del presente trabajo.

Al CONACYT por el apoyo y financiamiento durante la realización de esta tesis por medio del proyecto #180784 “Evolución Geodinámica del Proto-Golfo de California: Énfasis en los vestigios volcánicos del Mioceno en Sonora, México”, a cargo del Dr. Jesús Roberto Vidal Solano. Así mismo también se agradece por el apoyo al Laboratorio Nacional de Geoquímica y Mineralogía a través del proyecto LN-299087.

Doy gracias de manera especial al Dr. Jesús Roberto Vidal Solano, director de esta tesis, por su dedicación y experiencia transmitida en el desarrollo de este trabajo, así como las enseñanzas y paciencia durante la carrera.

De igual manera agradezco al Químico Rufino Lozano por la paciencia, dedicación y experiencia transmitida así como consejos, enseñanzas, y la

oportunidad de realizar el presente trabajo, además del apoyo con los análisis de elementos mayores y traza con ayuda de la Mtra. Patricia Girón y el Técnico Santiago Avilés a quienes agradezco también la atención prestada, hospitalidad, asesoría y ayuda en la preparación de las muestras para su análisis en la estancia en el laboratorio de FRX del Instituto de Geología de la UNAM y el Laboratorio Nacional de Geoquímica y Mineralogía (LANGEM).

A la Universidad de Sonora, al LANGEM y CONACYT (con los proyectos #180784 y LN-299087) por el apoyo en la estancia de Investigación perteneciente al programa “DELFIN”, en el laboratorio de FRX del instituto de Geología de la UNAM dentro del proyecto “Preparación de material de referencia *in-house*” que se llevó a cabo en Junio de 2018 en la Ciudad de México. Así mismo al apoyo brindado en la participación con poster en el XXVIII CONGRESO NACIONAL DE GEOQUÍMICA 2018, perteneciente al INAGEQ con el tema “Preparación de tres materiales de referencia *in-house* con rocas ígneas de composición ácida procedentes del estado de Sonora, México, utilizando WD-FRX” que se llevó a cabo en Octubre de 2018 en la ciudad de Zacatecas, México. Y finalmente al apoyo durante la XLI semana cultural de geología en la Universidad de Sonora presentando el poster “Preparación de tres materiales de referencia *in-house* con rocas ígneas de composición ácida procedentes del estado de Sonora, México, utilizando WD-FRX” que se llevó a cabo en noviembre de 2018 en la ciudad de Hermosillo, Son, México.

Agradezco al C. Dr. Luis A. Velderrain y a la compañera y amiga Dulce Adilene Ochoa por todo el apoyo, paciencia, consejos, enseñanzas así como su disponibilidad, amistad brindada y regaños, además de la ayuda en el trabajo de campo junto con el Geólogo Abraham Ramos. De igual manera a la Familia del C. Dr. Luis Velderrain por su amabilidad, apoyo y su hospitalidad brindada.

Al Instituto de Geología de la Estación Regional del Noroeste (ERNO-UNAM), al Quím. Pablo Peñaflor y al Mtro. Elizard González, encargados

del Laboratorio de Preparación de muestras para geoquímica, por el apoyo en la preparación de las muestras para el análisis geoquímico y las enseñanzas compartidas.

A mi novia Salma López por el apoyo incondicional en todo momento, así como su leal y fiel amistad, disposición, compañía, por escucharme en buenos y malos ratos y ser esa persona que siempre tiene las palabras precisas para mí. Por eso y muchas cosas más, gracias.

A mis amigos Dustin Ozúa, Jazmín Odalis, Adilene Ochoa, Noe Durazo, Salvador Macias y Edgar Dávila por brindarme su amistad durante estos años, además de su confianza, tiempo, compartirme algún conocimiento y consejos, y por qué no, alguno que otro bote con platicas de todo tipo. Gracias.

Resumen

En el presente trabajo se presenta la preparación y los resultados obtenidos de tres candidatos a materiales de referencia “*in-house*” para la técnica WD-FRX, obtenidos a partir de rocas ígneas de composición ácida. Se trata de tres materiales rocosos correspondientes al estado de Sonora, México, los cuales corresponden a: 1) un dique riolítico vítreo (IGLv-1), 2) un microgranito con bajo contenido en sílice (IGLgr-2) y, 3) un microgranito con altos valores en sílice (IGLgr-3). El proceso incluyó la exploración, ubicación y colección de las muestras, así como su preparación (trituración, molienda, pulverización, homogeneización y envasado), el análisis de tamaño de sus partículas para determinar la homogeneidad física y finalmente, su análisis en un espectrómetro secuencial de fluorescencia de rayos X de dispersión por longitud de onda (WD-FRX), para determinar de esta manera su homogeneidad química. Los resultados arrojan que en los tres materiales se presenta un tamaño de partícula $<105\mu\text{m}$, suficiente para decir que los materiales presentan una homogeneidad física. En cuanto a la homogeneidad química, bajo elementos mayores y traza, no se encontraron diferencias significativas entre los resultados, bajo un intervalo de confianza de 95%. Se concluye que los tres materiales resultaron ser buenos candidatos para considerarlos como materiales de referencia. Estos se encuentran listos para su distribución a otros laboratorios geoquímicos, que, por invitación acepten participar en un ejercicio interlaboratorio, con el objetivo de ser analizados por distintos métodos que permitan aumentar el conjunto de resultados analíticos y así disponer de un mayor número de valores para lograr un mejor proceso estadístico, que arroje valores de consenso para los 24 elementos químicos aquí considerados y la pérdida por calcinación de estos materiales.

Palabras clave: material de referencia, WD-FRX, *in-house*, homogeneidad física y química, valores de consenso.

Abstract

This work presents the results obtained in the preparation of three candidates to "in-house" reference materials for the WD-FRX technique, obtained from igneous rocks of acid composition. The rocks analyzed were sampled in the state of Sonora, Mexico, which correspond to: 1) a vitreous rhyolitic dike (IGLv-1), 2) a low-silica microgranite (IGLgr-2) and, 3) a high silica microgranite (IGLgr-3). The process included exploration, location and sampling, as well as the material preparation (crushing, grinding, homogenization and packaging), a particle size analysis in determining physical homogeneity, and finally, an analysis in a sequential wavelength scattering X-ray spectrometer (WD-FRX) to determine the sample chemical homogeneity. The results show that the three materials have a particle size $<105 \mu\text{m}$, sufficient to say that the materials have a physical homogeneity. In terms of chemical homogeneity, no significant differences were found in major and trace elements contents of the samples, getting a 95% confidence interval. In conclusion, the three materials demonstrated to be good candidates for reference materials. These are ready for distribution to other geochemical laboratories invited to participate in an interlaboratory exercise, to obtain their concentration by different methods that allow increasing the set of analytical results to achieve a better statistical test, which will yields consensus values for the 24 chemical elements here considered and their LOI contents.

Keywords: reference material, WD-FRX, in-house, physical and chemical homogeneity, consensus values.

INDICE

Dedicatoria y agradecimientos	II
Resumen	VIII
Lista de figuras	XIII
Lista de tablas	XVI
1. Introducción	1
1.1 Justificación	4
1.2 Objetivo del trabajo.....	5
2. Localización	6
2.1 Vías de acceso.	8
3. Contexto geológico	9
3.1 Geología Regional.....	9
3.2 Descripción de las muestras	11
3.2.1 Muestra IGLv-1	11
3.2.2 Muestra IGLgr-2.....	12
3.2.3 Muestra IGLgr-3.....	13
4. Metodología	15
4.1 Trabajo de Gabinete.....	15
4.2 Recolección de muestras en campo.....	15
4.2.1 Materiales de muestreo	16
4.3 Preparación de muestra en laboratorio	16
4.3.1 Trituración	17
4.3.2 Molienda	17
4.3.3 Tamizado	17
4.3.4 Pulverización	18
4.3.5 Homogeneización	18
4.3.6 Envasado de muestra	18

4.4 Preparación de material para análisis de WD-FRX	19
4.4.1 Selección de botes.....	19
4.4.2 Secado del material.....	20
4.4.3 Elaboración de perlas para análisis de elementos mayores	20
4.4.4 Elaboración de tabletas para elementos traza.....	22
4.4.5 Pérdida por calcinación	23
4.5 Análisis de WD-FRX.....	24
4.6 Análisis de tamaño de partícula	26
5. Preparación de las aplicaciones para medición de elementos mayores y traza por WD-FRX	28
6. RESULTADOS	35
6.1 Homogeneidad Física	38
6.2 Homogeneidad química	41
7. Conclusiones	43
8. Bibliografía	47
9. Anexos I	52
9.1 Espectroscopía.....	52
9.2 Espectrometría	52
9.2.1 Los métodos espectrométricos	53
9.2.2 Espectrómetro.....	54
9.2.3 El espectro electromagnético.....	54
9.3 Los rayos X.....	55
9.3.1 Espectros de líneas continuo.....	55
9.3.2 Espectros de líneas características	55
9.4 Espectrometría de Fluorescencia de rayos X (XRF)	58
9.4.1 Instrumentos	58
9.5 Principales fuentes de error en análisis geoquímico.....	59
9.5.1 Contaminación	59

9.5.2 Efecto matriz	60
9.6 Conceptos básicos de química analítica	61
9.7 Calibración.....	63
9.7.1 Calibración con patrones externos.....	63
9.7.2 Calibración con uso de patrones internos.....	64
9.7.3 Calibración por dilución de la muestra y de los patrones	64
9.8 Material de referencia.....	64
10. Anexos II.....	67

Lista de figuras

Figura 1. Mapa de localización. Se presenta el estado de Sonora, México, con las principales carreteras y ciudades. Se representan los puntos de muestreo con punteros color azul, así como su respectiva nomenclatura.	7
Figura 2. Aspecto de la muestra IGLv-1, A) Muestra fresca de mano. B) Afloramiento de muestreo.....	11
Figura 3. Aspecto de la muestra IGLgr-2. A) Muestra de mano sin alteración. B) Afloramiento con superficie intemperizada y sin la misma.....	12
Figura 4. Aspecto de la muestra IGLgr-3. A) Muestra de mano sin intemperismo, resaltando las miarolas. B) Afloramiento en superficie intemperizada, y sin la misma.	13
Figura 5. Imagen tomada de Roldán Quintana et al. (2004), que corresponde a una fotomicrografía con luz polarizada de una muestra del Granófiro Ortíz. Se aprecia una textura equigranular granofírica con plagioclasa, feldespato potásico (Fk), cuarzo (Q), escasa biotita y abundantes minerales opacos (Op) como magnetita y hematita.	14
Figura 6. Esquirlas de roca de la muestra IGLgr-2, limpiadas de superficies de intemperismo y alteración.	16
Figura 7. Quebradora de quijada de acero inoxidable.....	17
Figura 8. Pulverizador de cerámica de disco frontal.....	17
Figura 9. Tamíz de malla 200.....	18
Figura 10. Pulverizadora Herzog H100.	18
Figura 11. Botes para envasado de muestra.....	19
Figura 12. Báscula Sartorius analytic.	19
Figura 13. Recipientes de aluminio.	20
Figura 14. Recipientes de aluminio con muestra y fundente.	20
Figura 15. Hornillo de fusión y mezcla fundida en crisoles de Pt y Au. Con 11 minutos en fundición y 4 de ventilación. Se usaron los programas 4 y 7 de este equipo.	21
Figura 16. Perla con nomenclatura de la muestra, número de bote, nombre y fecha.....	22
Figura 17. Mezcla homogenizada de muestra en polvo + cera para elaboración de tabletas para análisis de elementos traza.....	22

Figura 18. Prensa GRASEBY SPECAC 275 utilizada en la elaboración de tabletas para elementos traza.	23
Figura 19. Tableta etiquetada con clave, núm. de bote, nombre y fecha. .	23
Figura 20. Crisoles vacíos en estufa.	24
Figura 21. Mufla utilizada para la calcinación de elementos hidratados.....	24
Figura 22. Espectrómetro de fluorescencia de rayos X por dispersión de longitud de onda modelo ZSX primus II de la marca Rigaku con tubo de Rh.	25
Figura 23. Contenedor cilíndrico para medición de elementos.....	25
Figura 24. Imagen ilustrativa sobre el esquema de funcionamiento del instrumento Sympatec GmbH Laser cuyo sistema óptico es capaz de medir partículas desde un tamaño de 0.1 μm hasta aproximadamente 3 mm.....	27
Figura 25. Se muestran las curvas de calibración usadas para la medición de las 3 muestras (IGLv-1, IGLgr-2, IGLgr-3) correspondientes de los elementos Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K y P.	31
Figura 26. Se muestran los gráficos usados para la medición de las 3 muestras (IGLv-1, IGLgr-2, IGLgr-3) correspondientes de los elementos traza (<i>Ba, Nb, Cr, Ni, Th y Pb</i>).	34
Figura 27. Gráficos de distribución acumulativa (Q3 en %) y densidad de distribución por tamaño (q3) para diez muestras IGLv-1 de un mismo bote, empleando 2 g de polvo en cada medición. En el cuadro interno, los percentiles 10, 50 y 90%, el Q3 acumulado $<75\mu\text{m}$, y el residual R3 $>75\mu\text{m}$. *fracción de masa=masa del componente/masa total.	38
Figura 28. Gráficos de distribución acumulativa (Q3 en %) y densidad de distribución por tamaño (q3) para diez muestras IGLgr-2 de un mismo bote, empleando 2 g de polvo en cada medición. En el cuadro interno, los percentiles 10, 50 y 90%, el Q3 acumulado $<75\mu\text{m}$, y el residual R3 $>75\mu\text{m}$. *fracción de masa=masa del componente/masa total.	39
Figura 29. Gráficos de distribución acumulativa (Q3 en %) y densidad de distribución por tamaño (q3) para diez muestras IGLgr-3 de un mismo bote, empleando 2 g de polvo en cada medición. En el cuadro interno, los percentiles 10, 50 y 90%, el Q3 acumulado $<75\mu\text{m}$, y el residual R3 $>75\mu\text{m}$. *fracción de masa=masa del componente/masa total.	39

Figura 30. Gráficas del tamaño de partícula y su distribución acumulativa en % para las muestras IGLv-1, IGLgr-2 e IGLgr-3, medidas con el equipo de haz láser HELOS particle size analysis, Sympatec GmbH. Empleando 3g de muestra de cada lote.40

Figura 31. Tomada de Skoog et al., 2008 en donde se presentan de manera gráfica las regiones en el espectro electromagnético.54

Figura 32. Tomada de Skoog et al., 2008 en donde se observa una distribución de radiación continua de un tubo de rayos X con un blanco de tungsteno y los números sobre las curvas son los voltajes de aceleración.56

Figura 33. Tomada de Skoog et al., 2008 en donde se presenta un espectro de línea para un rayo X con un blanco de molibdeno.....56

Figura 34. Tomada de Cabriales García., 2002 en donde se presentan el efecto de matriz. Mostrando en el inciso (a) la absorción primaria, inciso (b) la absorción secundaria e inciso (c) el efecto de incremento.....61

Lista de tablas

Tabla 1. Localidades de muestreo, contenido en sílice evaluado en la prospección y cantidades de frascos preparados de cada candidato a material de referencia de la serie IGL.	6
Tabla 2. Se muestran los elementos mayores analizados, la relación fundente/muestra, así como el tipo de radiación medida de cada elemento medido.	28
Tabla 3. Se muestran para cada elemento el tipo de apertura para su medición así como la medición obtenida del pico característico de cada elemento y dos fondos entre otros datos.	29
Tabla 4. Se muestran los 14 elementos traza, las unidades de cada elemento, el tipo de corrección así como la línea de radiación medida de los elementos.....	32
Tabla 5. Se muestran los 14 elementos traza con su línea de radiación medida, el tipo de cristal usado, la medida obtenida del pico y dos fondos, el tiempo de medida, etc.	33
Tabla 6. Distribución del tamaño de partícula en las muestras. $x(10\%)$, $x(50\%)$, $x(90\%)$: diámetro medio de partícula en base volumétrica, en donde el 10, el 50 y el 90% de las partículas es más pequeño que el diámetro reportado en μm . $Q3(x)$ en %: distribución acumulativa en por ciento ($<75\mu\text{m}$), $R3(x)$ en %: residuo de x en por ciento ($> o = 75\mu\text{m}$).....	41
Tabla 7. Evaluación de la calidad de los resultados para la muestra IGLv-1, los cuales fueron estimados considerando la información sugerida en Potts y Kane (1992). CV=valor certificado, RV=valor recomendado, PV=valor provisional.....	44
Tabla 8. Evaluación de la calidad de los resultados para la muestra IGLgr-2, los cuales fueron estimados considerando la información sugerida en Potts y Kane (1992). CV=valor certificado, RV=valor recomendado, PV=valor provisional.....	45
Tabla 9. Evaluación de la calidad de los resultados para la muestra IGLgr-3, los cuales fueron estimados considerando la información sugerida en Potts y Kane (1992). CV=valor certificado, RV=valor recomendado, PV=valor provisional.....	46
Tabla 10. Tabla con ejemplos de materiales de referencia de interés geológico correspondientes al CENAM y sus costos, con datos actualizados al 2020.	66
Tabla 11. Tomada de Miller y Miller., 2002 en donde se muestran los valores de F_{crit} para contrastes de una cola, con nivel de confianza de 95%.	67

Tabla 12. Se muestran los resultados obtenidos por WD-FRX para los 10 elementos principales de 10 distintos botes (Intra) contra los resultados de 10 mediciones de un mismo bote (Inter) para la muestra IGLv-1. Además de la desviación estándar, RSD y varianza, con lo cual se calculó el valor estadístico F_{exp} 68

Tabla 13. Se muestran los resultados obtenidos por WD-FRX para los 14 elementos traza, de 10 distintos botes (Intra) contra los resultados de 10 mediciones de un mismo bote (Inter) para la muestra IGLv-1. Además de la desviación estándar, RSD y varianza, con lo cual se calculó el valor estadístico F_{exp} 69

Tabla 14. Se muestran los resultados obtenidos por WD-FRX para los 10 elementos principales de 10 distintos botes (Intra) contra los resultados de 10 mediciones de un mismo bote (Inter) para la muestra IGLgr-2. Además de la desviación estándar, RSD y varianza, con lo cual se calculó el valor estadístico F_{exp} 70

Tabla 15. Se muestran los resultados obtenidos por WD-FRX para los 14 elementos traza, de 10 distintos botes (Intra) contra los resultados de 10 mediciones de un mismo bote (Inter) para la muestra IGLgr-2. Además de la desviación estándar, RSD y varianza, con lo cual se calculó el valor estadístico F_{exp} 71

Tabla 16. Se muestran los resultados obtenidos por WD-FRX para los 10 elementos principales de 10 distintos botes (Intra) contra los resultados de 10 mediciones de un mismo bote (Inter) para la muestra IGLgr-3. Además de la desviación estándar, RSD y varianza, con lo cual se calculó el valor estadístico F_{exp} 72

Tabla 17. Se muestran los resultados obtenidos por WD-FRX para los 14 elementos traza, de 10 distintos botes (Intra) contra los resultados de 10 mediciones de un mismo bote (Inter) para la muestra IGLgr-3. Además de la desviación estándar, RSD y varianza, con lo cual se calculó el valor estadístico F_{exp} 73

1. Introducción

Los materiales rocosos de referencia que son producidos localmente, son denominados generalmente como “in-house”, permiten alcanzar requerimientos como fuente de producción de fácil contacto en donde se disponga de variedad y calidad suficiente, así como tiempo aceptable en la distribución, ya que su empleo en la evaluación de la calidad de los métodos analíticos aplicados por distintos laboratorios nacionales e internacionales permite detectar posibles errores en las distintas metodologías y evaluar su desempeño, a la par de ser empleados también para generar curvas de calibración en instrumentos que usan el método comparativo tal como los espectrómetros de fluorescencia de rayos-X, espectrómetros de emisión óptica con plasma inducidamente acoplado (ICP-OES), espectrómetros de absorción atómica (AAS) y fluorescencia de rayos X con tubos miniaturizados (PXRF).

La importancia de producir materiales de referencia “in-house”, ha sido reconocida desde hace algún tiempo en México. [Pérez et al. \(1979\)](#) reportaron la composición preliminar de cuatro muestras de referencia “in-house”, las cuales incluían dos basaltos, una dacita y una riolita, pero poco trabajo se realizó para la certificación, sin embargo, [Verma, 1984](#); [Verma y Armienta., 1985](#); [Verma, 2000.](#), reportaron la alta calidad analítica de los datos de estas muestras, los cuales se utilizaron para fines petrológicos, además se señalaron pequeñas heterogeneidades en el porcentaje de SiO₂, las cuales se cree que se deben a un tamaño de partícula relativamente más grande que el requerido, o bien a incertidumbres entre métodos gravimétricos y espectrométricos.

Lamentablemente debido a la cantidad limitada de datos, se dificulta el refinar los valores de cantidad o concentración de las muestras usando las combinaciones de los datos estadísticos ([por ejemplo, Velasco-Tapia et al.,2001](#)), asimismo, debido a la cantidad de muestra involucrada (10-15kg), un trabajo adicional se considera poco práctico, ya que implica el volver a repetir los procesos de pulverización de las muestras restantes, esto con la finalidad de reducir el tamaño de partícula, según los estándares actuales, además de una homogeneización, así como la colección

de muestras adicionales, lo cual no garantiza que exista una equivalencia entre los lotes viejos y los nuevos.

De manera más reciente con el establecimiento de procedimientos y metodologías geoquímicas en la UNAM, se preparó un basalto como material de referencia “in-house”, similar a los intentos anteriores, el cual parece ser estable y homogéneo (Girón, P., y Lozano Santa Cruz, 2001). Sin embargo, se cuenta con poca información con respecto a sus procesos de trituración y pulverización, además de que no se ha hecho esfuerzo alguno por la certificación de dicha muestra.

En años anteriores se han preparado varios estándares de materiales de referencia, los cuales han sido preparados por el Centro Nacional de Metrología (Zapata et al., 2000). Sin embargo, de estos solamente 3 son de interés geológico (una caliza con composición certificada para 7 elementos mayores, un mineral de hierro certificado para un elemento mayor y una arena silíceo certificada con 5 elementos mayores). Aunque, estos materiales no alcanzan los requisitos analíticos de la comunidad geoquímica, como son la certificación de los 10 elementos mayores (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 total, MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , y P_2O_5) y los 14 elementos traza (Rb, Sr, Ba, Y, Zr, Nb, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Th y Pb), así como valores informativos de la amplia variedad de matrices.

En trabajos más recientes (Lozano y Bernal., 2005), se prepararon 8 nuevos materiales de referencia (un suelo laterítico, una piedra caliza, una dolomía, una andesita, tres sienitas y un gabro) de interés geológico para el análisis de elementos, tanto mayores como traza, y se evaluó además la pérdida por calcinación (PXC). Dando como resultado 8 materiales que fueron denominados como serie IGL, de los cuales se prepararon cerca de 20 kg de cada muestra, los cuales indican una calidad suficiente para ser empleados como materiales de referencia.

Así pues, como complemento a la serie IGL, en el presente trabajo se desarrollaron 3 nuevos materiales de referencia, que con análisis químicos previos por FRX mostraron altos valores en SiO_2 (dos microgranitos y un dique riolítico

vítreo), los cuales fueron colectados en el estado de Sonora, México. Estos fueron evaluados al igual que los otros materiales de la serie IGL, bajo elementos mayores (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 total, MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , y P_2O_5) y traza (Rb, Sr, Ba, Y, Zr, Nb, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Th y Pb), así como su pérdida por calcinación, con la finalidad de que las muestras cumplan con los más altos estándares de calidad posibles. De tal manera que en este trabajo se presenta, tanto la metodología sistemática realizada para la elaboración de los 3 materiales geológicos de referencia, así como los resultados finales de las pruebas químicas y físicas que aseguran su homogeneidad.

1.1 Justificación

Los materiales de referencia son requeridos e indispensables para las instalaciones geoanalíticas por lo cual tienen una alta demanda. La importancia de tales materiales radica en distintos aspectos, tales como: a) el garantizar la confiabilidad de los resultados analíticos, al desarrollar nuevas técnicas analíticas; b) el desarrollo de nuevas metodologías y las preparaciones de muestras, para la evaluación de la estabilidad de la instrumentación a corto y largo plazo; c) en la detección de errores sistemáticos y/o aleatorios en un análisis de rutina, bajo la calibración cruzada de diferentes técnicas y metodologías analíticas; y d) en las intercalibraciones de laboratorio (Ingamells and Pitard, 1986).

Sin embargo, estos materiales son de alto precio, están disponibles en cantidades limitadas y comúnmente son comercializados por instituciones y empresas que se encuentran fuera de México. Es por esto que se vuelve necesaria la disponibilidad de una fuente de producción de fácil acceso, y en donde se disponga de la variedad, calidad y cantidad suficiente, así como de un tiempo aceptable para su distribución, que a su vez pueda favorecer en reducir los costos de dichos materiales para su uso local o nacional y quizás internacional. Y primordialmente que cuenten con una certificación analítica para su uso. Estas características mencionadas son las que cumplen los 8 materiales de referencia “in-house” de la serie IGL y se pretende que los materiales del presente trabajo complementen a dicha serie en rocas que representan los extremos más silícicos.

Debido al amplio espectro en la composición de las rocas, se hace uso de materiales de referencia que sirvan para las diversas composiciones. En el presente estudio se abordan rocas félsicas.

1.2 Objetivo del trabajo

Esta tesis tiene como objetivos de trabajo lo siguiente.

1. Preparar 3 materiales de referencia “in-house” con rocas ígneas ácidas colectadas en el estado de Sonora, para disponer de materiales de referencia con alto contenido de SiO₂ el cual se determinará por la técnica de fluorescencia de rayos X de dispersión por longitudes de onda (WD-FRX). Dichos materiales servirán de complemento a los 8 materiales existentes correspondientes a la serie IGL (Lozano y Bernal., 2005), en la que los contenidos de SiO₂ llegan solamente hasta un 60% (IGLa-1).
2. Comprobar la calidad y homogeneidad de los materiales mediante la estadística de sus análisis físicos y químicos.

Para alcanzar una homogeneidad física adecuada se necesita que la muestra de cada lote esté constituida en un 98-99% por polvo con tamaño de partícula <100 µm, y la densidad de distribución tenga un tamaño de partícula con un comportamiento donde ningún tamaño predomine fuertemente sobre otro. En polvos de rocas duras, el comportamiento bimodal del tamaño de partícula es casi inevitable, debido a las diferentes durezas entre los minerales que las forman, por lo que ese comportamiento es aceptable siempre que las diferencias no sean significativamente diferentes. La homogeneidad química se probará a través de los resultados del análisis químico de las muestras por WD-FRX, a los que se les aplicará el estadístico F de Fisher (Miller y Miller, 2002), calculado por medio de la división de las varianzas del lote y del método, con la expectativa de que $F = \sigma^2_{\text{lote}} / \sigma^2_{\text{método}} < F_{\text{crítica}}$, para un límite de confianza del 95%.

2. Localización

Las áreas seleccionadas para realizar el muestreo se encuentran dentro del estado de Sonora, México. Estas fueron seleccionadas en base al contenido en sílice de las unidades litológicas según lo reportado en la literatura, contemplando 3 localidades: a) Sierra El Pozo al Este de la Sierra Libre (IGLv-1); a aproximadamente 57 km al norte de Empalme, b) Un cerro en el poblado de Empalme (IGLgr-2), y por último, c) un cerro en el poblado de Ortíz (IGLgr-3); aproximadamente a 50 km al norte de Empalme (**Figura 1** y **Tabla 1**). Estos puntos de muestreo pueden ser localizados dentro de las cartas topográficas escala 1:50,000 del INEGI; Ortíz H12D71, José María Morelos y Pavón H12D81 y Guaymas G12B11.

Tabla 1. Localidades de muestreo, contenido en sílice evaluado en la prospección y cantidades de frascos preparados de cada candidato a material de referencia de la serie IGL.

Tipo de Muestra	Identificación	Contenido en Sílice (%)	Localidad	Coordenadas UTM 12R WGS 84	Número de frascos preparados (100g c/u)
Dique riolítico vítreo	IGLv-1	73.295	Sierra El Pozo, Sonora, México	0525205 E, 3139120 N	100
Microgranito con bajo contenido en SiO ₂	IGLgr-2	68.260	Empalme, Sonora, México.	0520024 E, 3094703 N	100
Microgranito con Alto contenido en SiO ₂	IGLgr-3	75.900	Ortíz, Sonora, México.	0528195 E, 3127652 N	100

Preparación de tres materiales de referencia “in-house” con rocas ígneas de composición ácida procedentes del estado de Sonora, México, utilizando WD-FRX



Figura 1. Mapa de localización. Se presenta el estado de Sonora, México, con las principales carreteras y ciudades. Se representan los puntos de muestreo con punteros color azul, así como su respectiva nomenclatura.

2.1 Vías de acceso.

Partiendo de Hermosillo para llegar a los puntos de muestreo:

- A) IGLgr-2. Se accede por la carretera federal No. 15 con rumbo a Guaymas, para posteriormente atravesar dicha ciudad y dirigirse al poblado de Empalme.
- B) IGLgr-3. Tomando en cuenta el punto anterior se toma nuevamente la carretera federal No. 15 con destino a Cd. Obregón, por alrededor de 30 KM, hasta llegar con el entronque al poblado de Ortíz, donde se gira a la izquierda tomando la carretera estatal 85, recorriendo alrededor de 39 km, donde posteriormente se tomará un tramo de terracería para llegar al punto.
- C) IGLv-1. Tomando la carretera estatal 85 hasta llegar a la localidad de Ortíz, después de atravesar dicha localidad, se sigue por la misma carretera alrededor de 8 km, para después recorrer alrededor de 500 metros de terracería hasta llegar a dicho punto.

3. Contexto geológico

Como es bien sabido el estado de Sonora presenta un registro geológico muy extenso en todos los sentidos, tal es el caso de la geología que presenta la región en la cual fueron recolectadas las muestras que se han mencionado en este trabajo (IGLv-1, IGLgr-2, IGLgr-3). De tal forma que a continuación se sintetiza la geología presente en dicha área. Dentro de este contexto geológico favorable, se encuentran descritas rocas de composición félsica de las cuales se colectaron muestras para este estudio. El contexto regional del origen geológico de las muestras se presenta en el siguiente apartado.

3.1 Geología Regional

Según trabajos previos en dicha región, muestran que en la parte Noroeste y Costa sur de Sonora, se presentan rocas correspondientes a distintos episodios magmáticos. Basándonos en [Velderrain Rojas \(2014\)](#) la litología del área muestra de la base a la cima una unidad metasedimentaria que forma lomeríos suaves, como hornfels silíceos cuyo protolito es de una edad Triásico-Jurásico, regularmente cubiertos en discordancia por rocas volcánicas miocénicas ([Vega-Granillo et al., 2004](#)), las cuales se presentan en pequeños afloramientos al sureste de la Sierra El Aguaje y sur del Cerro Tetacahui. Asociado al metamorfismo de contacto ocurre un basamento que corresponde al Batolito Laramide de Sonora con edades de entre 90 y 40 Ma ([Damon et al., 1983](#)). Un intrusivo granodiorítico fue fechado en el área de San Carlos por [McDowell et al. \(1979\)](#), con edades de 83 ± 2 y 81 ± 3 Ma.

[Velderrain Rojas \(2014\)](#) menciona que durante el Oligoceno-Mioceno domina en la región un volcanismo asociado a un arco continental compuesto principalmente por andesitas intercaladas con tobas félsicas en la región de San Carlos, Guaymas. Dichas unidades fueron nombradas como Grupo San Carlos por [Gómez Valencia \(2014\)](#), que define a un conjunto de rocas máficas a intermedias en el SW de la Sierra Libre. Mientras que al norte de San Carlos y Sur de la Sierra el Aguaje [Till et al. \(2009\)](#) reportan edades de 16.5 ± 0.8 Ma para una andesita basáltica y 21 ± 0.15 Ma para una andesita.

Contemporáneo a este evento de magmatismo de arco se presenta un evento distensivo definido como *Basin and Range* el cual es el responsable de la fisiografía presente desde Nevada, EUA, hasta la parte norte del Eje Neovolcánico Mexicano, caracterizada por sierras y valles paralelos con orientación NW-SE.

Durante el Mioceno Medio se presentan una serie de ignimbritas y derrames riolíticos con afinidad hiperalcalina, presentándose en estas unidades la Ignimbrita de Hermosillo-Toba de San Felipe con edad de 12.5 Ma, mostrándose este volcanismo anorogénico en la Sierra Libre (Vidal-Solano, 2005).

Mientras que, en algunas sierras, este evento hiperalcalino ha sido cubierto por rocas volcánicas félsicas, principalmente por depósitos piroclásticos intercalado con coladas félsicas y de base vítrea (Vega-Granillo et al., 2004), distribuido principalmente al Norte de San Carlos.

De manera posterior a la secuencia volcánica félsica, se depositó de manera discordante un conjunto de rocas máficas, como basaltos formando mesetas sub-horizontales en los alrededores de la Sierra el Aguaje. Herman (2013) menciona una edad para estas coladas de 8.9 Ma.

Como parte de un volcanismo félsico anorogénico, existe la presencia de un cuerpo granofírico en la región, tanto en el Norte de San Carlos (Sierra el Aguaje), como en Guaymas y bordes del Graben de Empalme, el cual es cortado en algunos casos por diques félsicos (Velderrain Rojas, 2014, 2016).

Este cuerpo lo presenta Roldán Quintana et al. (2004) como “Granófiro Ortíz”, de tal manera que lo define como un granófiro (o microgranito), es decir, una roca intrusiva de composición félsica y grano fino a medio, que generalmente aflora en forma de diques o bien de pequeños troncos.

Esta unidad es de principal interés para el presente trabajo, ya que del cuerpo de granófiro, así como de algunos diques félsicos, hemos colectado las muestras.

3.2 Descripción de las muestras

3.2.1 Muestra IGLv-1

Esta muestra corresponde a un dique de composición félsica, el cual se presenta como un dique riolítico vítreo, descrito por [Pérez Aguilar \(2017\)](#) como una muestra que al intemperismo posee un color café oscuro rojizo ([Figura 2B](#)), mientras que en superficie fresca el color es negro, de matriz vítrea perlítica y con textura porfídica de cuarzo, feldespato alcalino y piroxeno ([Figura 2A](#)). Presentan ocasionales xenolitos de granófiro, mostrando una evidente relación de corte con el cuerpo granofírico. El porcentaje en SiO₂ de esta muestra es de alrededor de 73%.

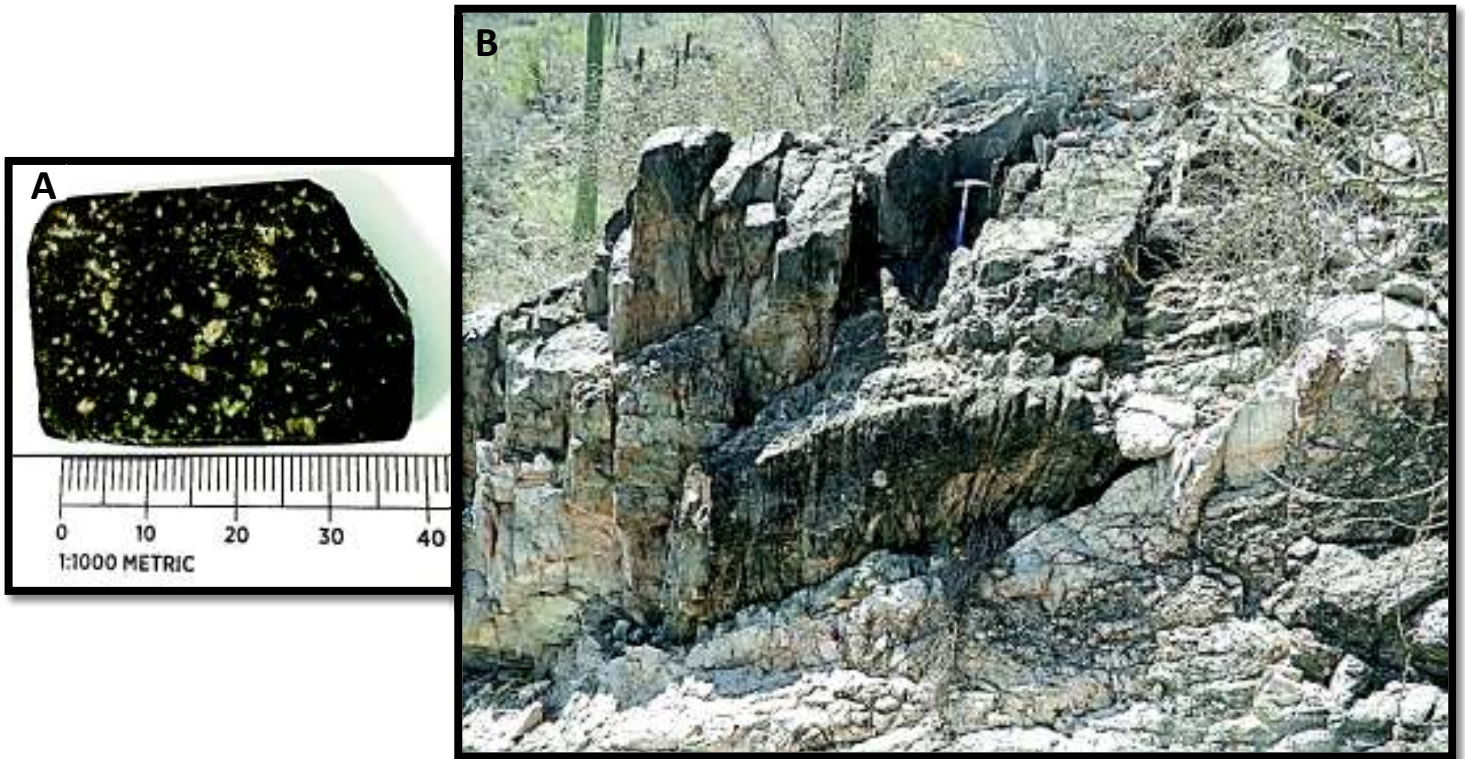


Figura 2. Aspecto de la muestra IGLv-1, A) Muestra fresca de mano. B) Afloramiento de muestreo

Preparación de tres materiales de referencia “in-house” con rocas ígneas de composición ácida procedentes del estado de Sonora, México, utilizando WD-FRX

3.2.2 Muestra IGLgr-2

Esta muestra corresponde a un microgranito con bajo contenido de SiO_2 , alrededor del 68%, con una superficie a la intemperie de colores claros a naranja o rojizos, la cual se asume es producto de la oxidación (Figura 3B). En muestra sin alteración se presenta con un tono claro de manera más uniforme, así como con presencia de fragmentos oscuros rojizos de ferromagnesianos oxidados, su matriz presenta un tamaño de grano medio ($<2\text{mm}$) con una textura sacaroide, granofírica y minerales de cuarzo, feldespato alcalino y plagioclasa. En cuanto a los minerales ferromagnesianos tenemos en menor proporción biotita y hornblenda, mientras que en minerales opacos presenta óxidos de Fe-Ti (Figura 3A).

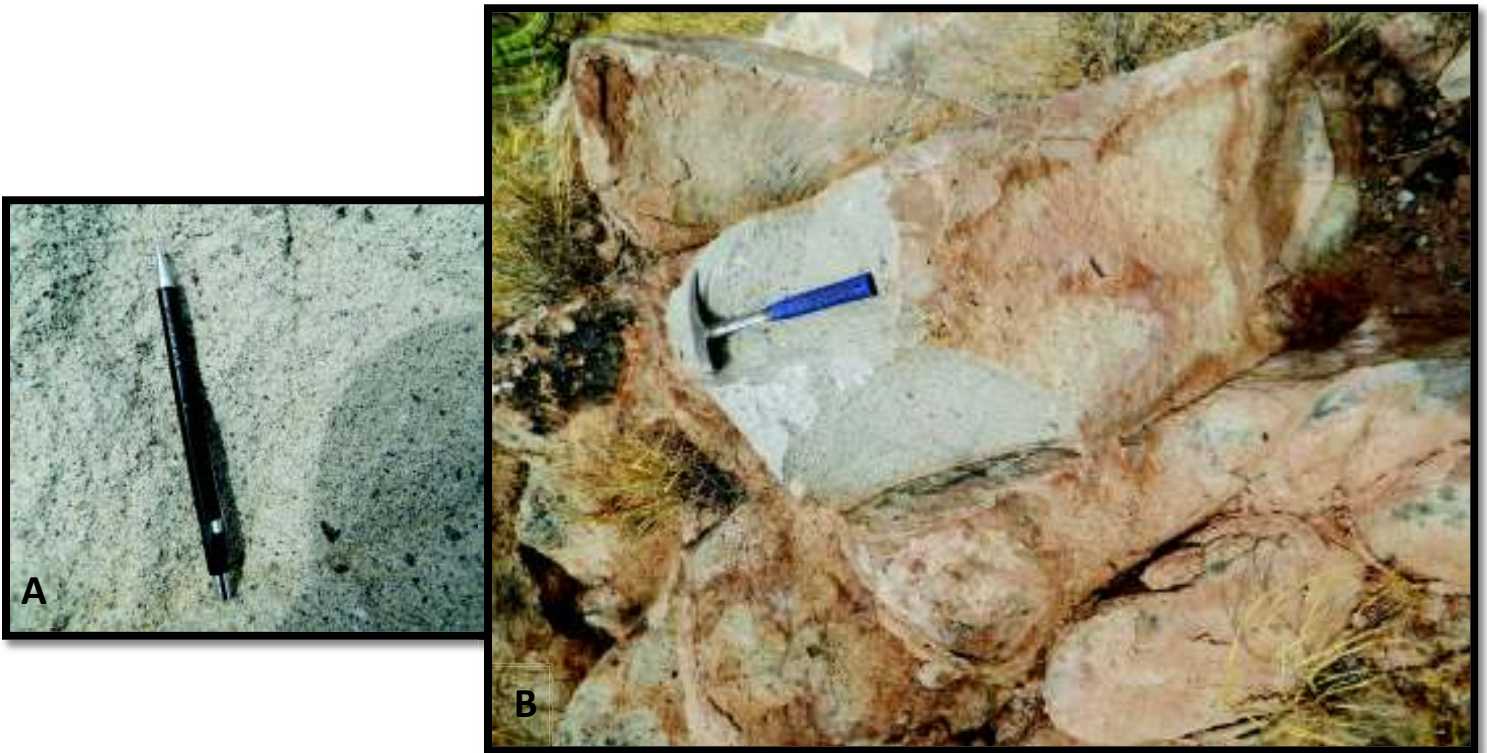


Figura 3. Aspecto de la muestra IGLgr-2. A) Muestra de mano sin alteración. B) Afloramiento con superficie intemperizada y sin la misma.

3.2.3 Muestra IGLgr-3

Esta muestra, al igual que la anterior corresponde a un microgranito, regularmente con textura granofírica (granófiro), que contiene el mayor porcentaje en SiO₂ de las tres con alrededor de 76%. En superficie intemperizada se pueden observar tonalidades naranjas, que al igual que con la muestra anterior, se asume es producto de una oxidación (Figura 4B). Mientras que en superficie sin alteración el tono se presenta blanquizo de manera uniforme. Su matriz tiene un tamaño de grano medio (<2mm), con presencia de miarolas (huecos o espacios que son producto del escape de gases durante el emplazamiento y enfriamiento del magma), presencia de cuarzo, feldespato alcalino y plagioclasa. En cuanto a los minerales ferromagnesianos tenemos en menor proporción biotita y hornblenda, mientras que en minerales opacos presenta óxidos de Fe-Ti (Figura 4A).

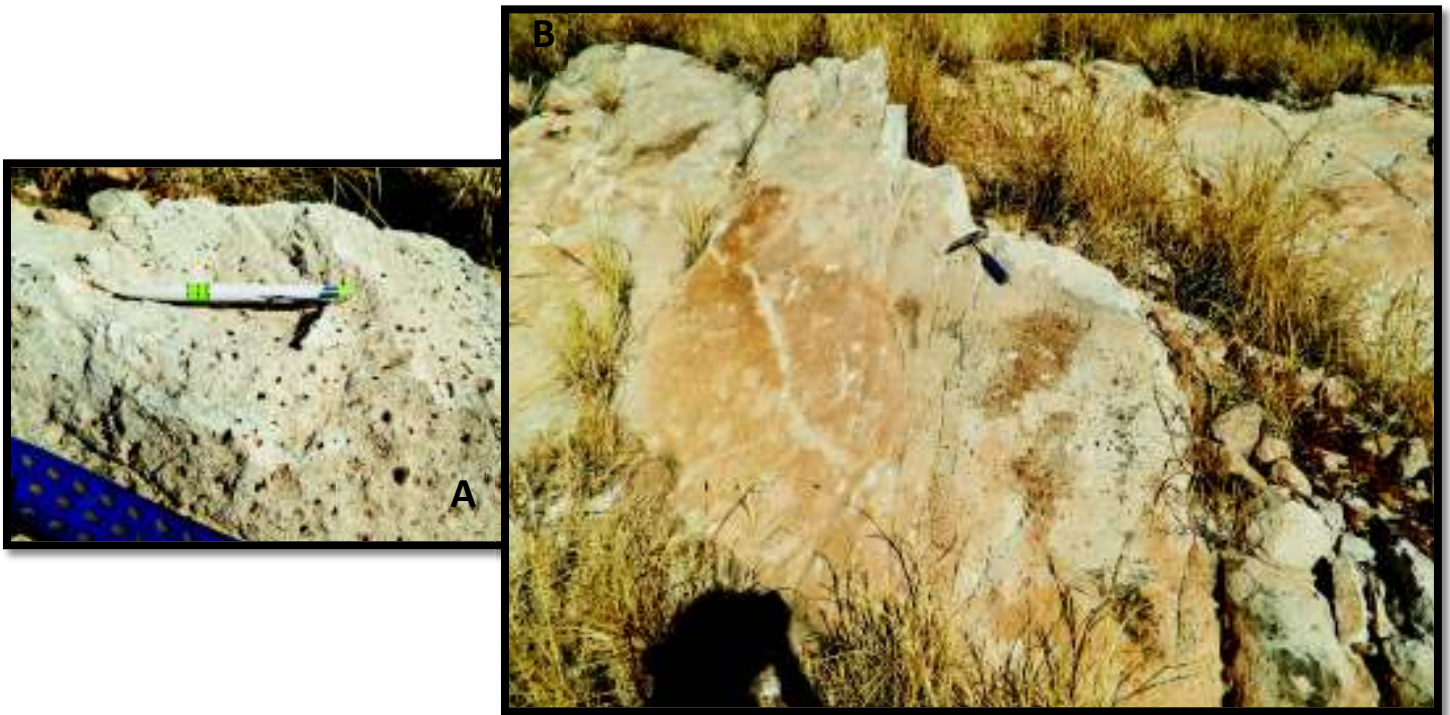


Figura 4. Aspecto de la muestra IGLgr-3. A) Muestra de mano sin intemperismo, resaltando las miarolas. B) Afloramiento en superficie intemperizada, y sin la misma.

Preparación de tres materiales de referencia “in-house” con rocas ígneas de composición ácida procedentes del estado de Sonora, México, utilizando WD-FRX

En lámina delgada [Roldán Quintana et al. \(2004\)](#) menciona que para el microgranito, al cual corresponden las muestras IGLgr-2 e IGLgr-3, se presenta una textura granofírica, constituida por feldespato potásico, cuarzo, plagioclasa y en menor proporción biotita, magnetita y hematita ([Figura 5](#)).

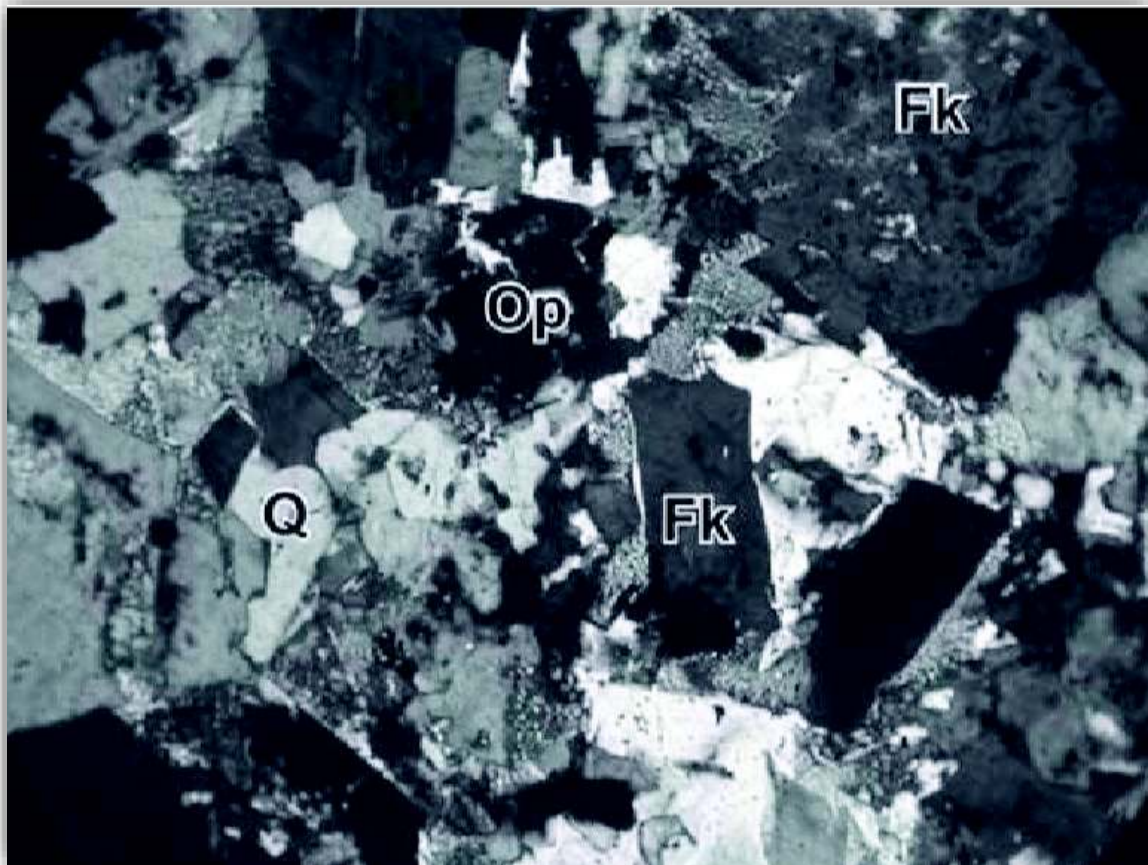


Figura 5. Imagen tomada de [Roldán Quintana et al. \(2004\)](#), que corresponde a una fotomicrografía con luz polarizada de una muestra del Granofíro Ortíz. Se aprecia una textura equigranular granofírica con plagioclasa, feldespato potásico (Fk), cuarzo (Q), escasa biotita y abundantes minerales opacos (Op) como magnetita y hematita.

4. Metodología

Se prepararon las 3 muestras de roca descritas anteriormente, con la finalidad de ser utilizadas como material de referencia. Sin embargo, esto requiere de un procedimiento que dividiremos en distintas etapas, las cuales se describen a continuación.

4.1 Trabajo de Gabinete

Esta primera etapa consistió en un trabajo de gabinete, para el cual se realizó una búsqueda en la literatura, con el objetivo de encontrar muestras de roca, en la región, que tuvieran un contenido en sílice mayor al 60%. Esta etapa tomó en cuenta que las muestras requeridas fueran un complemento de la serie IGL, la cual no cuenta con materiales con el porcentaje de sílice anteriormente mencionado. Como resultado de lo anterior se obtuvieron las localidades y los puntos de muestreo que se mencionaron anteriormente en el apartado de localización.

Una vez teniendo estos puntos el siguiente paso fue el realizar la logística para llegar hasta dichos puntos y realizar el muestreo.

4.2 Recolección de muestras en campo

Teniendo los puntos de muestreo bien definidos, así como la logística para llegar a los mismos, se realizaron las salidas a campo para la recolección de aproximadamente 25 kg de muestra, para cada uno de los materiales rocosos. Este tipo de muestreo se realizó basándose en criterios específicos, los cuales se mencionan a continuación.

- Al llegar al sitio ubicado por las coordenadas, el primer paso fue el buscar un afloramiento rocoso de abundante exposición.
- Posteriormente, se obtuvieron bloques rocosos los cuales se fragmentaron en esquirlas (fragmentos de roca no mayores a 5 cm).
- Estas esquirlas fueron limpiadas del intemperismo y la alteración con el fin de obtener la roca más sana con información primaria y que además sea representativa del afloramiento.

Preparación de tres materiales de referencia “in-house” con rocas ígneas de composición ácida procedentes del estado de Sonora, México, utilizando WD-FRX

- Estos fragmentos de esquirlas fueron vaciados y transportados en cubetas de plástico nuevas y limpias para evitar una contaminación posterior. (Figura 6).

Cabe mencionar que antes de la selección final de estos puntos de muestreo se realizaron otros, utilizando los mismos criterios de búsqueda en la literatura y recolección de muestra, sin embargo, esas muestras al ser analizadas por un espectrómetro de fluorescencia de rayos X (WD-FRX), no arrojaron el contenido en sílice requerido, sino que resultó menor, razón por la cual dichas muestras fueron descartadas. Este proceso de muestreo se repitió varias veces (resultando un total de 3 salidas a campo con distintos puntos de muestreo) hasta llegar con las muestras que resultaron con los contenidos de sílice esperado.



Figura 6. Esquirlas de roca de la muestra IGLgr-2, limpiadas de superficies de intemperismo y alteración.

4.2.1 Materiales de muestreo

Para la recolección de las muestras se utilizaron:

- Picas
- Marros
- Guantes
- Cubeta y tapadera de plástico nuevas
- GPS

4.3 Preparación de muestra en laboratorio

Para que las muestras obtenidas en campo puedan ser analizadas en el espectrómetro secuencial de fluorescencia de rayos X de dispersión por longitud de onda, es necesaria una preparación previa. En este caso al tratarse de un material de referencia no es la excepción, así que a continuación se describen los procesos

que se realizaron en el Laboratorio de Preparación de Muestras para Análisis Geoquímicos en la Estación Regional del Noroeste (ERNO) de la Universidad Nacional Autónoma de México a cargo del Quím. Pablo Peñaflor Escárcega y el M.C. Elizard González Becuar.

4.3.1 Trituración

Las esquirlas de muestra fueron trituradas en una quebradora de quijada de acero inoxidable marca *Braun Chipmunk* modelo *FRITSCH* (Figura 7). La muestra triturada que salía de la quebradora con tamaño <3cm se vació en otro bote de plástico, al igual que los otros totalmente limpios, para evitar cualquier tipo de contaminación. Este proceso se realizó con cada una de las tres muestras por separado.



Figura 7. Quebradora de quijada de acero inoxidable.

4.3.2 Molienda

Una vez que se tenían las muestras trituradas pasamos al proceso de molienda en donde la muestra pasaba por un molino de discos frontales de cerámica (Figura 8), con la finalidad de obtener un tamaño de partícula reducido a <100 μm (0.1mm).



Figura 8. Pulverizador de cerámica de disco frontal.

4.3.3 Tamizado

El total de la muestra que salía por el molino se colocaba en un equipo Rotap modelo RX-86 sobre un tamiz de malla 200 (Figura 9), de tal manera que la cantidad de muestra que pasaba por la malla en teoría cumplía con el tamaño de partícula deseado (<74 μm), así que pasaba directamente a un garrafón de 19 L.

4.3.4 Pulverización

La muestra que se queda sobre la malla al no presentar el tamaño de partícula deseado es apartada para posteriormente ser colocada, en una pulverizadora *Herzog H100* (Figura 10) con contenedor de cerámica, durante un tiempo de tres minutos hasta obtener un tamaño de partícula en teoría menor a 74 μm .



Figura 10. Tamíz de malla 200.



Figura 9. Pulverizadora Herzog H100.

4.3.5 Homogeneización

Una vez que las muestras pasaron en su totalidad por todos los procesos anteriormente mencionados (triturado, molienda, tamizado y pulverización), el siguiente paso es el de homogeneizar cada muestra. Para lograr esto, las muestras denominadas como IGLv-1, IGLgr-2 e IGLgr-3, se mezclaron rodando de manera directa en su contenedor de plástico, que fue cuidadosamente limpiado para evitar contaminación durante aproximadamente 3 horas. Este proceso se realizó de manera individual con cada una de las muestras por separado.

4.3.6 Envasado de muestra

Posteriormente del total de cada muestra pulverizada se tomaron 10Kg, los cuales mediante un sistema alimentador Sintron y un dispositivo tipo riffler subdividieron cada muestra en 100 recipientes de plástico con capacidad de 150ml, introduciendo 100g de polvo en cada uno, obteniendo un total de 300 botes.

Preparación de tres materiales de referencia “in-house” con rocas ígneas de composición ácida procedentes del estado de Sonora, México, utilizando WD-FRX

Los botes de cada lote fueron numerados progresivamente del Bote-1 al Bote-100 y se les asignó una etiqueta con clave y número secuencial. (Figura 11).



Figura 11. Botes para envasado de muestra.

4.4 Preparación de material para análisis de WD-FRX.

Esta etapa consistió en la preparación del material para un análisis de elementos mayores y traza, con un total de 60 perlas para elementos mayores (20 por muestra) y 60 pastillas prensadas para elementos traza (20 por muestra), en el Laboratorio de FRX del Instituto de Geología de la UNAM y del Laboratorio Nacional de Geoquímica y Mineralogía (LANGEM), a cargo del Quím. Rufino Lozano Santa Cruz y la Mtra. Patricia Girón.

4.4.1 Selección de botes

De los 100 botes de cada lote que se mencionaron anteriormente (Envasado de muestra), se eligieron 11 de ellos al azar empleando el software en <http://www.alazar.info/generador-de-numeros-aleatorios-sin-repeticion>. Los primeros 10 botes con el fin de realizar una medición de elementos mayores y traza de cada uno, mientras que al bote sobrante se le realizaron 10 mediciones de elementos mayores y 10 de traza.



Figura 12. Báscula Sartorius analytic.

4.4.2 Secado del material

Se colocaron en la estufa 20 crisoles de porcelana limpios por 24 horas a 110°C, transcurrido este tiempo se sacó con ayuda de pinzas y se dejó enfriar en un desecador por alrededor de 20 minutos, después se pesaron aproximadamente 8 gramos de muestra, de cada uno de los primeros 10 botes, sobre los crisoles (de 30 ml) en una Báscula *Sartorius analytic* (Figura 12) (los crisoles fueron marcados con la nomenclatura asignada para cada muestra y el número de bote al cual pertenecía), para el bote número 11 sucedió lo mismo, es decir, se tomaron 10 crisoles en los cuales se colocaron 8 gramos, la única diferencia es que se tomó muestra de un mismo bote.

Todos los crisoles (ahora con muestra) se colocaron en una estufa a una temperatura de 110° centígrados, por un lapso de 24 horas, para que las muestras fueran secadas. Una vez cumplido el tiempo se retiraron los crisoles de la estufa con la ayuda de unas pinzas. Al igual que los pasos anteriores se realizó de manera individual y por separado para los 3 materiales.

4.4.3 Elaboración de perlas para análisis de elementos mayores

Para el análisis de elementos mayores se elaboran perlas de vidrio las cuales se obtuvieron de la siguiente manera: de los 8 gramos de muestra que contenían los 20 crisoles que previamente fueron secados, se tomaron 0.8 gramos de muestra los cuales fueron pesados en una báscula Sartorius analytic sobre unos recipientes de aluminio (Figura 13), para después agregar a este mismo recipiente de aluminio 7.2 gramos de fundente Fluxite (Figura 14) (pre-fused Litium Borate), y



Figura 14. Recipientes de aluminio.



Figura 14. Recipientes de aluminio con muestra y fundente.

Preparación de tres materiales de referencia “in-house” con rocas ígneas de composición ácida procedentes del estado de Sonora, México, utilizando WD-FRX

posteriormente vaciar el contenido de cada molde en un crisol de platino y oro a los cuales se agregaron además dos gotas de Ioduro de Litio para que el material fundido se desprendiera con mayor facilidad del crisol.

Las muestras fundidas para elementos mayores se prepararon con 10% en peso de polvo seco y 90% de una mezcla 1:1 de LiBO_2 (MBL) y $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (TBL) grado reactivo, con una razón 1:10 (Muestra: Fundente) adicionando 50 μL de una solución de ioduro de litio en agua destilada con una concentración de 250 g/L (Lozano-Santa Cruz et al., 1995).

Puesto que el hornillo de fusión GasFUSION M4 (Figura 15) solo tiene capacidad para tres moldes, las muestras se colocaron en rondas de tres crisoles a una temperatura de 1050° centígrados por un tiempo de 11 minutos en fundición y 4 de ventilación para enfriamiento, posteriormente ya que este hornillo automáticamente vacía la mezcla a un molde de la misma composición (platino y oro), en donde se enfriará y vitrificará el material fundido por alrededor de 5 minutos, dando como resultado un total de 20 perlas de vidrio por cada material.



Figura 15. Hornillo de fusión y mezcla fundida en crisoles de Pt y Au. Con 11 minutos en fundición y 4 de ventilación. Se usaron los programas 4 y 7 de este equipo.

4.4.3.1 Etiquetado de perlas

Por último, se colocó una etiqueta a cada una de las perlas sobre la cara que quedase en la parte superior al momento que ésta se enfriara. Esta etiqueta presenta información como la nomenclatura de cada muestra, así como el número de bote, nombre y la fecha (Figura 16). Se realizó el mismo procedimiento para cada una de las perlas obtenidas de los tres materiales.



Figura 16. Perla con nomenclatura de la muestra, número de bote, nombre y fecha.

4.4.4 Elaboración de tabletas para elementos traza

Para el análisis de elementos traza se elaboraron tabletas de la siguiente manera: de los 8 gramos de muestra iniciales que contenían los 20 crisoles que previamente fueron secados y de los cuales también se tomó muestra para la elaboración de las perlas, ahora se tomaron 4.5 gramos, los cuales fueron pesados sobre papel glassine en la misma balanza Sartorius analytic y se agregaron además 0.8035 gramos de cera (ca. 15% de cera), para después marcar cada papel con la misma nomenclatura del crisol correspondiente. (Figura 17).

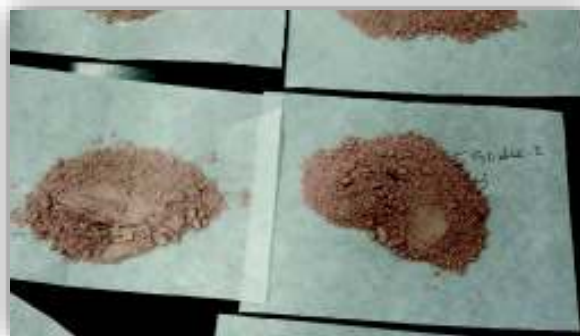


Figura 17. Mezcla homogeneizada de muestra en polvo + cera para elaboración de tabletas para análisis de elementos traza.

4.4.4.1 Homogeneización para tabletas

Posteriormente, con la finalidad de lograr una homogeneidad entre la cera y la muestra, el contenido presente en el papel glassine se colocó en un mortero de ágata para ser molido hasta tener una mezcla físicamente homogénea. Una vez que la mezcla se encuentra homogénea ésta es devuelta al papel glassine

correspondiente para después lavar el mortero y repetir el mismo procedimiento con todos los crisoles de cada muestra.

4.4.4.2 Prensado de material

Una vez homogeneizado el material, el siguiente paso es prensar esta mezcla, para lo cual se utilizó una prensa GRASEBY SPECAC 275 (Figura 18), en donde se colocó la muestra por un lapso de 30 segundos a una presión de 20 toneladas obteniendo de esta manera una tableta de polvo comprimido.

4.4.4.3 Etiquetado de tabletas

Por último a cada tableta se le colocó, al igual que a las perlas, una etiqueta de identificación (Figura 19).

4.4.5 Pérdida por calcinación

Un dato que es de suma importancia es la pérdida por calcinación (PXC) la cual es constituida por agua y carbonatos además de otros elementos volátiles como Fluor y OH^- . La determinación gravimétrica de la PXC es importante debido a que es la masa que no se determina por FRX. Para obtener este valor primero se colocan crisoles vacíos en una estufa con una temperatura de $120^{\circ}C$ (Figura 20) por una hora para después sacarlos con pinzas, dejarlo enfriar en un desecador por alrededor de 15 minutos y después pesarlos.

Posteriormente de los ocho gramos que se tenían inicialmente se toma un gramo de muestra y se agrega a cada uno de los 20 crisoles que se tenían previamente en la mufla (Kiipli et al, 2000; Potts y Col, 2001, 2003a, 2003b).

A continuación se suma al peso del crisol vacío un gramo de muestra añadido, este dato es anotado en una bitácora.



Figura 18. Prensa GRASEBY SPECAC 275 utilizada en la elaboración de tabletas para elementos traza.



Figura 19. Tableta etiquetada con clave, núm. de bote, nombre y fecha.

Preparación de tres materiales de referencia “in-house” con rocas ígneas de composición ácida procedentes del estado de Sonora, México, utilizando WD-FRX

Seguido se colocan nuevamente los crisoles con ayuda de pinzas en la mufla (marca Furnace) a una temperatura de 950°C (Figura 21), por un par de horas, verificando que la temperatura no descienda de 900°C, para después retirar los crisoles, colocarlos en un desecador por alrededor de 15 minutos, para posteriormente pesarlos de nuevo y anotar el peso en otra columna de la bitácora. Ahora bien, con estos datos se obtuvo la pérdida por calcinación de la siguiente manera:

$$(\text{Peso del crisol con muestra}) - (\text{Peso del crisol con muestra calcinada}) \times 100 = PXC$$



Figura 21. Crisoles vacíos en estufa.



Figura 20. Mufla utilizada para la calcinación de elementos hidratados.

4.5 Análisis de WD-FRX

Cabe mencionar que para mayor comprensión del presente apartado además de complementar lo descrito, en el apartado de “Anexos I” se describe de manera aún más detallada la técnica de WD-FRX, de donde sale, como funciona, las principales fuentes de error, algunos conceptos básicos en química analítica, tipos de calibración, además de explicar qué son los materiales de referencia, entre otras cosas.

El aparato empleado en este análisis consiste en un espectrómetro de fluorescencia de rayos X por dispersión de longitud de onda, modelo ZSX primus II

Preparación de tres materiales de referencia “in-house” con rocas ígneas de composición ácida procedentes del estado de Sonora, México, utilizando WD-FRX

de la marca Rigaku con tubo de Rh (Figura 22), con el cual se midieron los principales 10 elementos mayores y los 14 elementos traza de este estudio.

Este espectrómetro presenta una capacidad de 48 contenedores (Figura 23), en los cuales se colocan las perlas o tabletas para medir elementos mayores o traza según sea el caso.

Los resultados se pueden observar en el software de análisis para después exportarlos a un archivo de Excel en donde se procesan las mediciones con la finalidad de corroborar que no existan valores anómalos a los esperados en cualquiera de los elementos que se esté analizando.

Al tratarse de un material que complementará a la serie IGL, se seleccionaron aquellos elementos que se miden de manera rutinaria en el Laboratorio de FRX del Laboratorio Nacional de Geoquímica y Mineralogía (LANGEM). En este caso se analizaron los elementos mayores siguientes; SiO_2 , TiO_2 , MgO , P_2O_5 , CaO , Al_2O_3 , Na_2O , $\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{total}}$, MnO y K_2O . Mientras que los elementos traza analizados fueron: Rb, Sr, Ba, Y, Zr, Nb, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Th y Pb.

De tal manera, que en este equipo fueron analizadas las 60 perlas y las 60 tabletas elaboradas. Los botes que fueron empleados para el análisis de tamaño de partícula fueron los mismos que se emplearon para la preparación de las muestras fundidas, así como las tabletas o pastillas para el análisis de los elementos mayores y traza según sea el caso, además de la pérdida por calcinación.



Figura 22. Espectrómetro de fluorescencia de rayos X por dispersión de longitud de onda modelo ZSX primus II de la marca Rigaku con tubo de Rh.



Figura 23. Contenedor cilíndrico para medición de elementos.

4.6 Análisis de tamaño de partícula

Al tratarse de la elaboración de materiales de referencia, es primordial el tener un material físico y químicamente homogéneo. En cuanto a la homogeneidad física, se eligieron 11 botes de cada lote (IGLv-1, IGLgr-2, IGLgr-3), los primeros 10 botes se usaron para realizar una sola medición, mientras que al bote 11 se le hicieron otras 10 mediciones.

La selección de las 11 muestras de entre las 100 se realizó de manera aleatoria empleando el software en <http://www.alazar.info/generador-de-numeros-aleatorios-sin-repeticion>, de tal manera que de cada lote se realizaron un total de 20 análisis del tamaño de partícula.

Este análisis consistió en medir el tamaño de partícula de las muestras con el objetivo de comprobar mediante el cálculo del valor estadístico “F” de Fisher (Miller y Miller, 2002), donde se examina la hipótesis nula $H_0: \sigma^2 = 0$; (es decir, la diferencia entre la varianza del lote y del método es despreciable) ya que las muestras no presentan un tamaño de partícula significativamente diferente, este valor resulta de comparar los resultados de 10 diferentes botes, con los de un mismo bote medido 10 veces, bajo la misma forma (Todos del mismo lote). Al obtener este valor “F” se puede decir si efectivamente una muestra se presenta físicamente homogénea o no.

Las mediciones estuvieron a cargo de la compañía *Advanced Analytical Systems* (AAS), la cual además de realizar las mediciones de tamaño de partícula también realizaron la frecuencia del tamaño.

En cuanto al instrumento empleado para esta medición se trata de un equipo HELOS *particle size analyser*, Sympatec GmbH con haz láser, para mediciones en seco, cuenta con un sistema de Haz laser que atraviesa el sólido cuando éste es transportado en una cámara por la que se hace pasar la muestra generando un vacío en el lado opuesto. (Figura 24).

Se tomaron aleatoriamente 10 muestras para cada uno de los 3 lotes, y de cada muestra se usaron aproximadamente 2 g para la determinación. La muestra se introdujo en la celda transportadora de donde fue succionado al vacío durante

Preparación de tres materiales de referencia “in-house” con rocas ígneas de composición ácida procedentes del estado de Sonora, México, utilizando WD-FRX

unos 20 s. Los resultados de las 10 mediciones individuales permitieron al instrumento realizar los gráficos de la distribución acumulada Q3 (%) vs. Tamaño de partícula (μm).

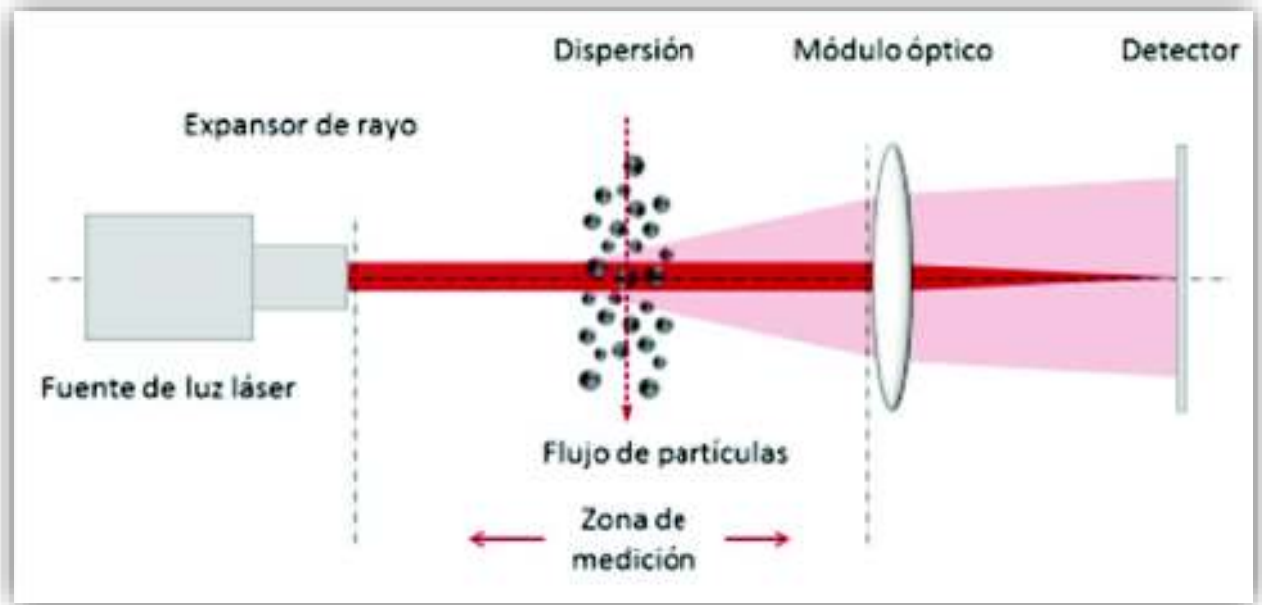


Figura 24. Imagen ilustrativa sobre el esquema de funcionamiento del instrumento Sympatec GmBh Laser cuyo sistema óptico es capaz de medir partículas desde un tamaño de $0.1 \mu\text{m}$ hasta aproximadamente 3 mm .

5. Preparación de las aplicaciones para medición de elementos mayores y traza por WD-FRX y control de calidad

Se prepararon 24 curvas de calibración, 10 para los elementos mayoritarios y 14 para los elementos traza. Las intensidades de los elementos mayoritarios se midieron en muestras fundidas, cada muestra fundida se preparó con 10% en peso de polvo seco, y 90% de una mezcla 1:1 de LiBO_2 (MBL) y $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (TBL) grado reactivo, adicionando 50uL de una solución de yoduro de litio en agua destilada con una concentración de 250g/L. (Tabla 2)

Las condiciones de medición fueron seleccionadas buscando siempre la mayor sensibilidad de cada elemento.

Las intensidades de todos los elementos mayoritarios se obtuvieron midiendo la radiación K alfa de cada uno de ellos.

Tabla 2. Se muestran los elementos mayores analizados, la relación fundente/muestra, así como el tipo de radiación medida de cada elemento medido.

Preparación: relación Fundente: muestra 7.2:0.8 + 50uL de Lil			
Component	Unit	Type	El.line
SiO ₂	mass%	FP method	Si-KA
TiO ₂	mass%	FP method	Ti-KA
Al ₂ O ₃	mass%	FP method	Al-KA
Fe ₂ O _{3t}	mass%	FP method	Fe-KA
MnO	mass%	FP method	Mn-KA
MgO	mass%	FP method	Mg-KA
CaO	mass%	FP method	Ca-KA
Na ₂ O	mass%	FP method	Na-KA
K ₂ O	mass%	FP method	K -KA
P ₂ O ₅	mass%	FP method	P -KA
Li ₂ B ₄ O ₇ :LiBO ₂ 1:1	Flux ratio	Fixed(Flux)	
LOI	mass%	Input(Loss on ignition)	

Preparación de tres materiales de referencia “in-house” con rocas ígneas de composición ácida procedentes del estado de Sonora, México, utilizando WD-FRX

El espectrómetro equipado con un tubo con anticátodo de Rh se energizó a 3000 watts. La radiación secundaria de los elementos ligeros (Si, Al, Mg, Na, P) se hizo pasar por una apertura gruesa (S4 78µm), en tanto que la radiación los elementos Ti, Fe, Mn, Ca, y K se pasó por una apertura fina (S2 34µm). La intensidad neta de cada elemento se obtuvo midiendo el pico y dos fondos (Tabla 3).

La intensidad neta de cada elemento se obtuvo a partir de la siguiente fórmula:

$$I_{net} = I_{pico} - \left(\frac{(I_{bkg1} + I_{bkg2})}{2} \right)$$

Tabla 3. Se muestran para cada elemento el tipo de apertura para su medición así como la medición obtenida del pico característico de cada elemento y dos fondos entre otros datos.

Meas. Cond.							
El.line	anticátodo	kV-mA	apertura	Cristal	Detector	Pico/BG	Ángulo (°2theta)
Si-KA	Rh	50- 60	S4	PET	PC	Pico	109.064
						BG1	106.050
						BG2	111.850
Ti-KA	Rh	50- 60	S2	LiF(200)	SC	Peak	86.110
						BG1	84.940
						BG2	87.820
Al-KA	Rh	50- 60	S4	PET	PC	Peak	144.800
						BG1	139.100
						BG2	147.900
Fe-KA	Rh	50- 60	S2	LiF(200)	SC	Peak	57.516
						BG1	56.020
						BG2	58.840
Mn-KA	Rh	50- 60	S2	LiF(200)	SC	Peak	62.960
						BG1	62.350
						BG2	63.550
Mg-KA	Rh	50- 60	S4	RX25	PC	Peak	38.382
						BG1	35.150
						BG2	40.800
Ca-KA	Rh	50- 60	S4	LiF(200)	PC	Peak	113.120
						BG1	110.200
						BG2	115.750
Na-KA	Rh	50- 60	S4	RX25	PC	Peak	46.690
						BG1	44.690
						BG2	48.690
K-KA	Rh	50- 60	S4	LiF(200)	PC	Peak	136.674
						BG1	133.350
						BG2	139.750
P-KA	Rh	50- 60	S4	Ge	PC	Peak	141.060
						BG1	138.050
						BG2	143.950

Preparación de tres materiales de referencia “in-house” con rocas ígneas de composición ácida procedentes del estado de Sonora, México, utilizando WD-FRX

En los gráficos de la aplicación (Figura 25) donde se midieron los elementos mayoritarios se puede observar que el factor de corrección es muy cercano a 1, aunque para el MnO fue necesario descartar un estándar, ya que claramente rebasó los límites del resto de MR, con un error >30%.

De igual forma que para los elementos mayoritarios, las condiciones de medición para elementos traza fueron seleccionadas buscando la más alta

sensibilidad:
$$S = \frac{cps}{ppm}$$

Donde:

Cps = son las cuentas por segundo (cuentas=Fotones)

ppm = son las partes por millón.

Mientras que la exactitud (Acc) se obtuvo a partir de la siguiente fórmula:

$$Acc = \left(\frac{Vm - Vc}{Vc} \right) * 100$$

Donde:

Vm = Valor medido arrojado por el equipo

Vc = Valor certificado del estándar

Las líneas K alfa fueron seleccionadas para la mayoría de los elementos, excepto para Bario, Torio y Plomo en los que se empleó la línea L alfa para los dos primeros y LB1 para el plomo. En la Tabla 4 se dan los detalles de las correcciones elementales.

El tubo con anticátodo de Rodio fue cargado con 50kV y 60mA (3kW), el cristal analizador fue en todos los casos LiF200, excepto Vanadio y Cobalto donde se empleó LiF220.

Preparación de tres materiales de referencia “in-house” con rocas ígneas de composición ácida procedentes del estado de Sonora, México, utilizando WD-FRX

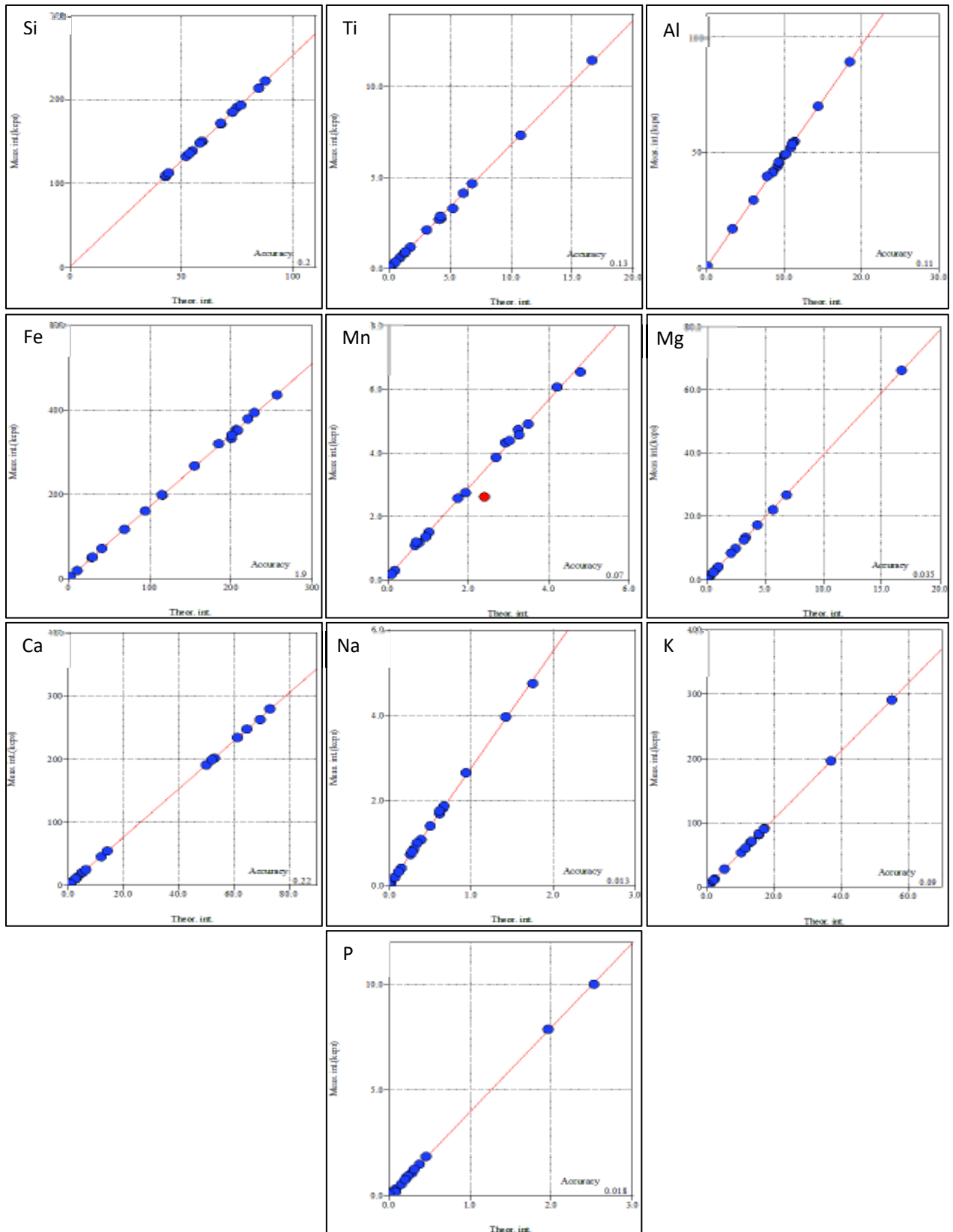


Figura 25. Se muestran las curvas de calibración usadas para la medición de las 3 muestras (IGLv-1, IGLgr-2, IGLgr-3) correspondientes de los elementos Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K y P.

Preparación de tres materiales de referencia “in-house” con rocas ígneas de composición ácida procedentes del estado de Sonora, México, utilizando WD-FRX

Tabla 4. Se muestran los 14 elementos traza, las unidades de cada elemento, el tipo de corrección así como la línea de radiación medida de los elementos.

Component	Unidades	Correcciones	Línea elemental
Rb	ppm	Empíricas	Rb-KA
Sr	ppm	Empíricas	Sr-KA
Ba	ppm	Empíricas	Ba-LA
Y	ppm	Empíricas	Y -KA
Zr	ppm	Empíricas	Zr-KA
Nb	ppm	Empíricas	Nb-KA
V	ppm	Empíricas	V -KA
Cr	ppm	Empíricas	Cr-KA
Co	ppm	Empíricas	Co-KA
Ni	ppm	Empíricas	Ni-KA
Cu	ppm	Empíricas	Cu-KA
Zn	ppm	Empíricas	Zn-KA
Th	ppm	Empíricas	Th-LA
Pb	ppm	Empíricas	Pb-LB1

Preparación de tres materiales de referencia “in-house” con rocas ígneas de composición ácida
procedentes del estado de Sonora, México, utilizando WD-FRX

Tabla 5. Se muestran los 14 elementos traza con su línea de radiación medida, el tipo de cristal usado, la medida obtenida del pico y dos fondos, el tiempo de medida, etc.

El.line	Target	kV-mA	Crystal	Detector	Peak/BG	Angle(deg)	Time(sec)
Rb-KA	Rh	50- 60	LiF(200)	SC	Peak	26.614	60
					BG1	26.000	10
					BG2	27.200	10
Sr-KA	Rh	50- 60	LiF(200)	SC	Peak	25.142	60
					BG1	24.530	10
					BG2	25.730	10
Ba-LA	Rh	50- 60	LiF(200)	SC	Peak	87.160	80
					BG1	86.680	20
					BG2	88.020	20
Y -KA	Rh	50- 60	LiF(200)	SC	Peak	23.776	60
					BG1	24.660	10
					BG2	23.200	10
Zr-KA	Rh	50- 60	LiF(200)	SC	Peak	22.544	60
					BG1	22.100	10
					BG2	23.200	10
Nb-KA	Rh	50- 60	LiF(200)	SC	Peak	21.392	60
					BG1	20.790	10
					BG2	21.990	10
V -KA	Rh	50- 60	LiF(220)	PC	Peak	123.220	60
					BG1	121.020	10
Cr-KA	Rh	50- 60	LiF(200)	SC	Peak	69.348	60
					BG1	68.040	10
					BG2	70.940	10
Co-KA	Rh	50- 60	LiF(220)	SC	Peak	77.950	60
					BG1	78.860	10
Ni-KA	Rh	50- 60	LiF(200)	SC	Peak	48.650	60
					BG1	48.050	10
					BG2	49.250	10
Cu-KA	Rh	50- 60	LiF(200)	SC	Peak	45.010	60
					BG1	44.410	10
					BG2	45.610	10
Zn-KA	Rh	50- 60	LiF(200)	SC	Peak	41.788	60
					BG1	41.180	10
					BG2	42.380	10
Th-LA	Rh	50- 60	LiF(200)	SC	Peak	27.464	60
					BG1	28.060	10
					BG2	27.120	10
Pb-LB1	Rh	50- 60	LiF(200)	SC	Peak	28.240	20

Preparación de tres materiales de referencia “in-house” con rocas ígneas de composición ácida procedentes del estado de Sonora, México, utilizando WD-FRX

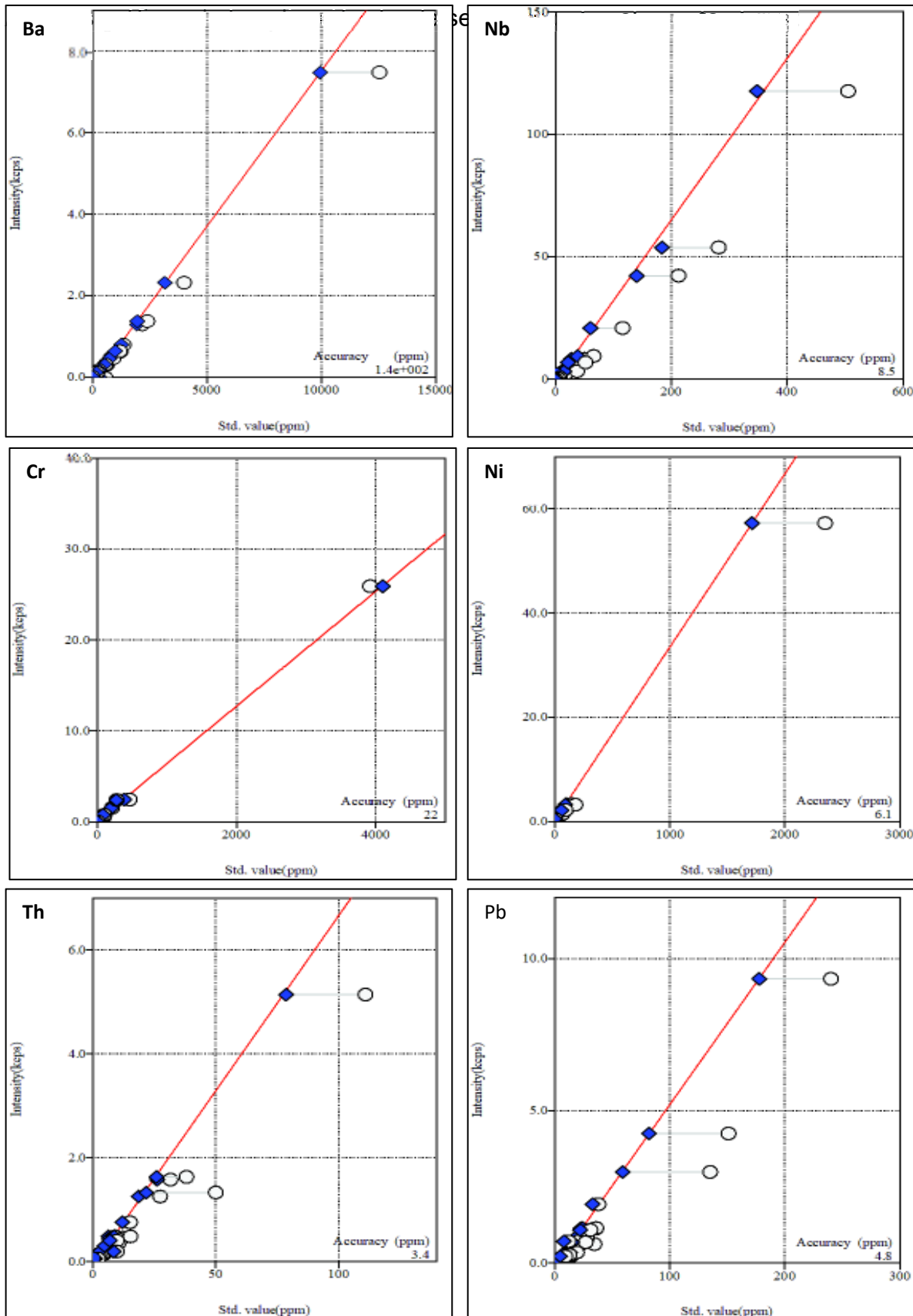


Figura 26. Se muestran los gráficos usados para la medición de las 3 muestras (IGLv-1, IGLgr-2, IGLgr-3) correspondientes de los elementos traza (Ba, Nb, Cr, Ni, Th y Pb).

6. RESULTADOS

A continuación se presentan los resultados obtenidos tanto de las pruebas físicas, como las químicas, resaltando en que la finalidad, o el objetivo de estas pruebas es obtener muestras suficientemente homogéneas, tanto física como químicamente, buscando que no exista diferencia significativa en la elección de cualquier bote, correspondiente a alguna muestra en específico. Para asegurarse de que dichas muestras cumplieran con el requerimiento antes mencionado, y darle más peso, y fidelidad a los resultados, se llevaron a cabo pruebas estadísticas las cuales nos aseguran que efectivamente no existe diferencia significativa entre los botes de las muestras.

A continuación se mencionan algunos conceptos clave los cuales serán mencionados más adelante en el apartado 6.2 Homogeneidad Química, y son referidos por [Miller y Miller \(2002\)](#). Los autores además mencionan que una práctica usual en la literatura de la química analítica es citar la media como la estimación de la cantidad medida y a la desviación estándar como la estimación de la precisión.

- Media aritmética: En forma abreviada media, se refiere a la suma de todas las medidas dividida por el número de medidas. Expresada por:

La media, \bar{x} , de n medidas viene dada por $\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}$

- Desviación estándar: Se refiere a una medida de dispersión, nos indica qué tan dispersos se encuentran los datos con respecto a la media. Mientras mayor sea ésta, por ende, mayor será la dispersión de los datos. La desviación estándar, s , de n medidas viene dada por:

$$s = \sqrt{\sum_i (x_i - \bar{x})^2 / (n - 1)}$$

- Varianza: Este dato se encarga de medir qué tan dispersos se encuentran los datos con respecto a la media. La diferencia entre la varianza y la desviación estándar radica en que la desviación estándar

muestra un resultado de dispersión en las mismas unidades de la media, mientras que, en la varianza al elevar el resultado de la desviación estándar al cuadrado, de cierta manera resalta o hace más notoria la diferencia entre las dispersiones.

Varianza = el cuadrado de la desviación estándar, s^2 .

- Grados de libertad: El símbolo habitual es ν , este término se refiere al número de desviaciones independientes utilizadas al calcular s . En este caso dicho número es $(n-1)$.
- Mediana: Este término se refiere a que si tenemos un conjunto de datos de número impar, entonces la mediana es el valor que se encuentre en el medio de dicho conjunto ordenado de datos. Si por el contrario, tenemos un conjunto de datos de número par, la mediana es el promedio de los dos números que se encuentren en el medio.
- Moda: En este sentido se trata del valor que ocurre con mayor frecuencia en un conjunto de datos.
- Hipótesis nula: Se refiere a aquella que indica que no hay diferencia entre un valor observado y el conocido. Esta se obtiene al hacer un contraste de significación (Miller y Miller, 2002).
- Contraste de dos colas o bilateral: Este tipo de contrastes se utiliza cuando no se tiene una idea preconcebida, previa a las mediciones experimentales en cuanto a si la diferencia entre la media experimental y el valor de referencia será positiva o negativa. De tal manera que el contraste utilizado debe cubrir cualquier posibilidad (Miller y Miller, 2002).
- Contraste de una cola o unilateral: Este tipo de contraste se utiliza cuando ya se tiene una idea preconcebida, previa a las mediciones experimentales sobre el resultado esperado ya sea positivo o negativo. Cabe mencionar que la decisión de realizar un contraste de una o dos colas depende del grado de conocimiento previo.

Preparación de tres materiales de referencia “in-house” con rocas ígneas de composición ácida procedentes del estado de Sonora, México, utilizando WD-FRX

- Prueba “F” o contraste “F”: considera la razón de las dos varianzas muestrales, es decir, la razón de los cuadrados de las desviaciones estándar. Se utiliza para probar si es significativa la diferencia entre dos varianzas muestrales, es decir, para probar la hipótesis nula se calcula el estadístico “F”.
- Coefficiente de variación o desviación estándar relativa (RSD): Se trata de una medida de dispersión relativa en un conjunto de datos. Nos sirve para comparar la dispersión de datos de distintos grupos. Este dato lo obtenemos a partir de la siguiente fórmula.

$$RSD = 100 \left(\frac{s}{\bar{x}} \right)$$

6.1 Homogeneidad Física

El análisis de tamaño de partícula para cada lote indicó que entre 97 y 98% del material procesado tiene un tamaño de partícula <75µm, en tanto que el restante se asume que corresponde a partículas de geometría elongada, con un lado corto más pequeño que 75 µm, lo cual permite pasar a través de la malla #200.

El tamaño de partícula deseable al someter las muestras al proceso de molienda, fue obtener entre 98-99 % de la muestra a un tamaño <99 µm (Kane et al. 2003), objetivo ambicioso en muestras con contenido en minerales duros, sin embargo los resultados en los gráficos de distribución de tamaño de partícula, Figuras 27, 28 y 29, muestran que los 3 lotes tienen al 99% de la muestra en un tamaño de partícula = o < a 90 µm. No se realizó una molienda adicional para evitar posibles problemas por sobremolienda, lo cual implica un desgaste de los viales y contaminación por acceso de esos materiales a la muestra. Por lo que consideramos a los materiales con homogeneidad física suficiente para proceder al siguiente paso, que es demostrar la homogeneidad química de 24 elementos mediante el análisis por WD-FRX.

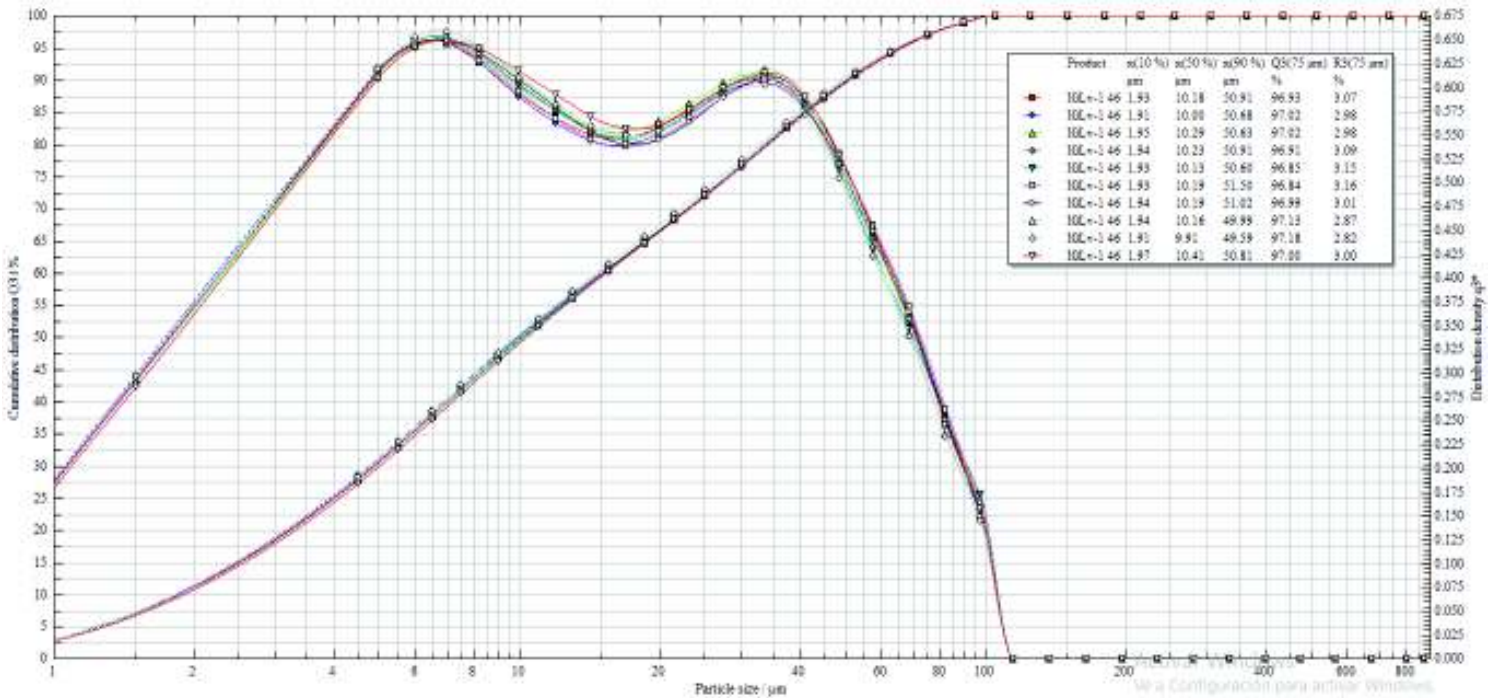


Figura 27. Gráficos de distribución acumulativa (Q3 en %) y densidad de distribución por tamaño (q3) para diez muestras IGLV-1 de un mismo bote, empleando 2 g de polvo en cada medición. En el cuadro interno, los percentiles 10, 50 y 90%, el Q3 acumulado <75µm, y el residual R3 >75µm. *fracción de masa=masa del componente/masa total.

Preparación de tres materiales de referencia “in-house” con rocas ígneas de composición ácida procedentes del estado de Sonora, México, utilizando WD-FRX

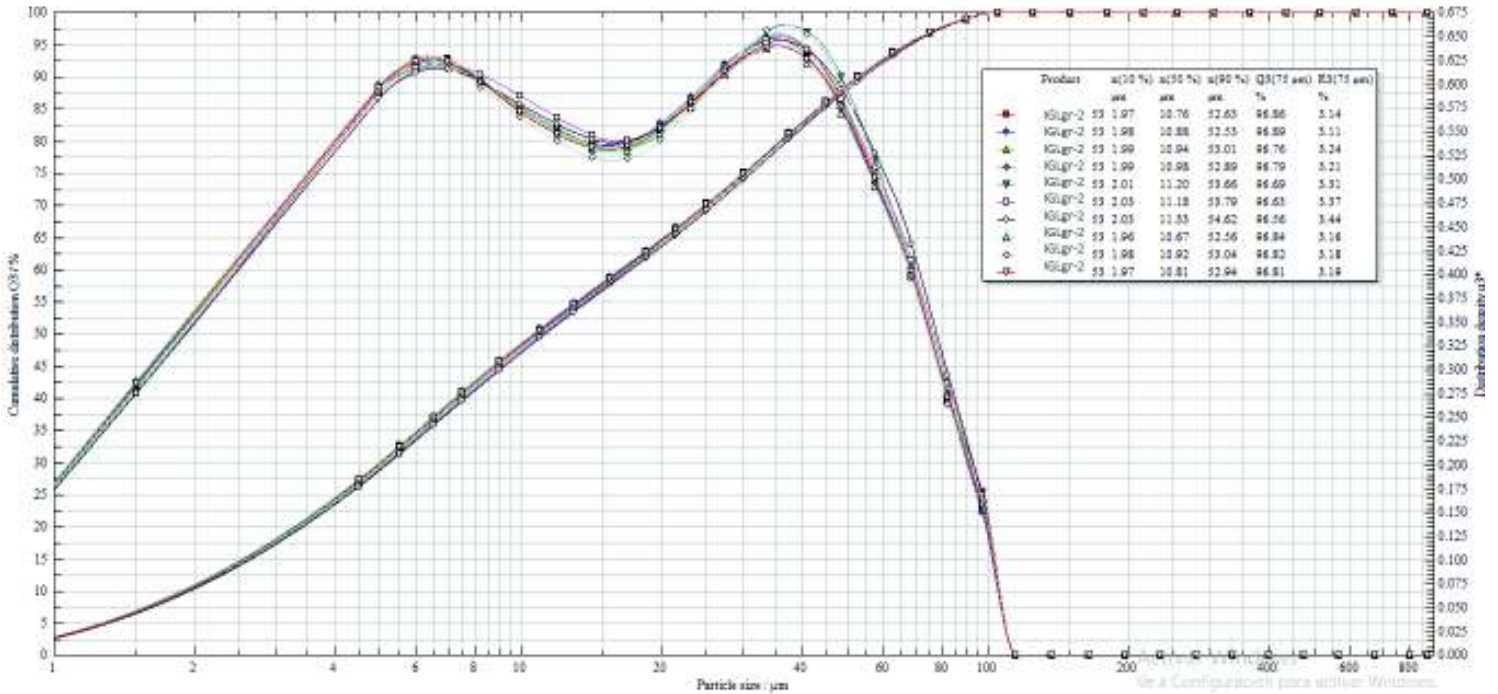


Figura 29. Gráficos de distribución acumulativa (Q3 en %) y densidad de distribución por tamaño (q3) para diez muestras IGLgr-2 de un mismo bote, empleando 2 g de polvo en cada medición. En el cuadro interno, los percentiles 10, 50 y 90%, el Q3 acumulado <75µm, y el residual R3 >75µm. *fracción de masa=masa del componente/masa total.

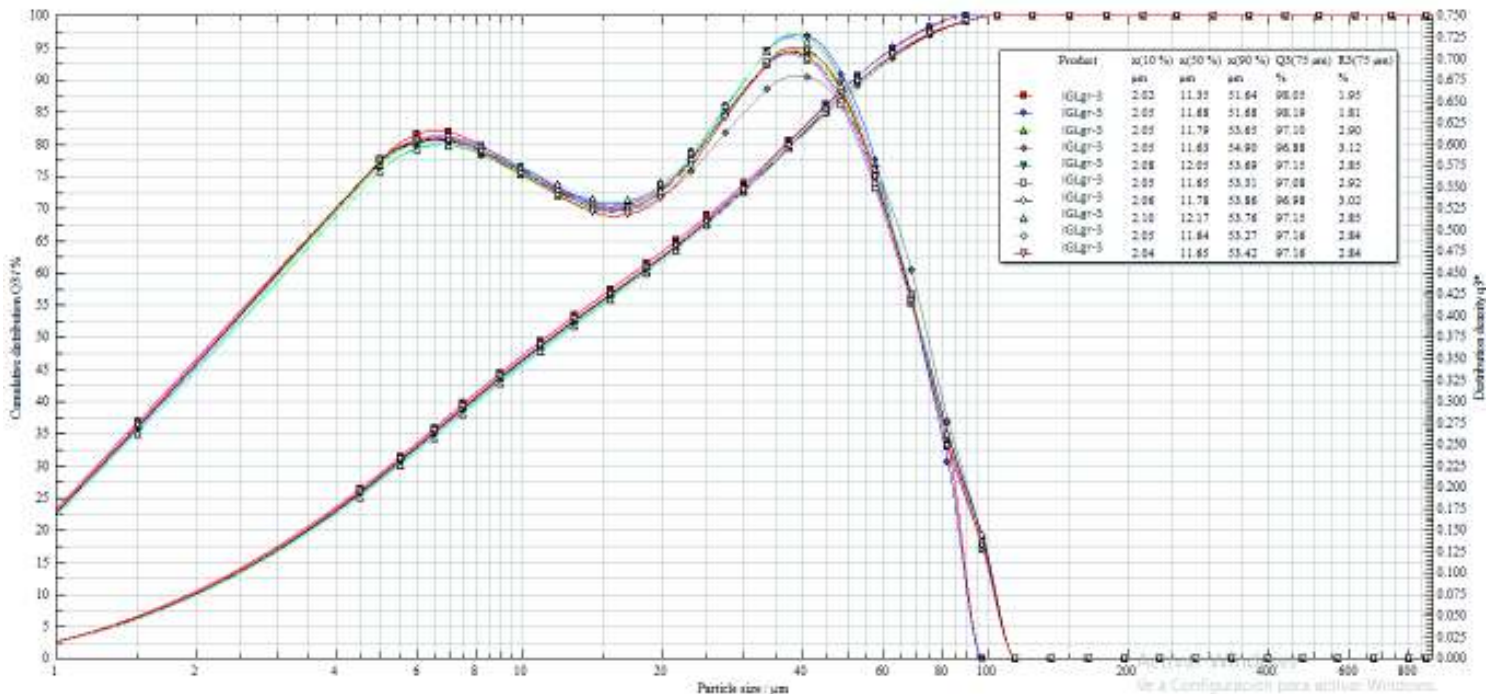


Figura 29. Gráficos de distribución acumulativa (Q3 en %) y densidad de distribución por tamaño (q3) para diez muestras IGLgr-3 de un mismo bote, empleando 2 g de polvo en cada medición. En el cuadro interno, los percentiles 10, 50 y 90%, el Q3 acumulado <75µm, y el residual R3 >75µm. *fracción de masa=masa del componente/masa total.

Los gráficos de la **figura 30** representan 10 muestras de cada lote. La distribución acumulativa promedio en %, indica que $96.95\% \pm 0.53$ de las muestras tienen un tamaño de partícula $\leq 75\mu\text{m}$, en tanto que $2.65\% \pm 0.54$ tienen un tamaño de partícula entre $75\mu\text{m}$ y $90\mu\text{m}$.

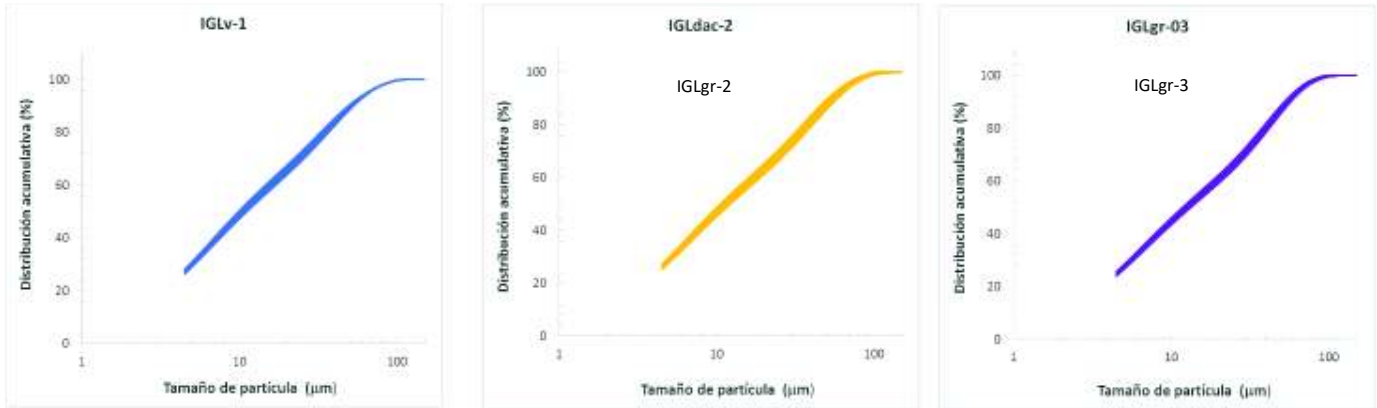


Figura 30. Gráficas del tamaño de partícula y su distribución acumulativa en % para las muestras IGLV-1, IGLgr-2 e IGLgr-3, medidas con el equipo de haz láser HELOS particle size analysis, Sympatec GmbH. Empleando 3g de muestra de cada lote.

Como se observa en la **figura 27** (correspondiente a 10 mediciones de un mismo bote para IGLV-1), se puede notar que los resultados de frecuencia indican un comportamiento bi-modal a $6.5\mu\text{m}$ y a $33\mu\text{m}$. El volumen porcentual indica que $96.99\% \pm$ tiene un tamaño de partícula $<75\mu\text{m}$, en tanto que el 3.01% fue el residuo con tamaño $>75\mu\text{m}$. Los tamaños de partícula de los percentiles 10 (x10), 50 (x50) y 90 (x90) son $x(10) = 1.94\mu\text{m}$, $x(50) = 10.17\mu\text{m}$, y $x(90) = 50.66\mu\text{m}$. La distribución se muestra en la **tabla 6**.

La **figura 28** (correspondiente a 10 mediciones de un mismo bote para IGLgr-2), expresa resultados de frecuencia con un comportamiento bi-modal a $6.5\mu\text{m}$ y a $38\mu\text{m}$. El volumen porcentual indica que 96.77% tiene un tamaño de partícula $<75\mu\text{m}$, en tanto que el 3.23% fue el residuo con tamaño $>75\mu\text{m}$. Los tamaños de partícula de los percentiles 10 (x10), 50 (x50) y 90 (x90) son $x(10) = 1.99\mu\text{m}$, $x(50) = 10.97\mu\text{m}$, y $x(90) = 53.17\mu\text{m}$. La distribución se muestra en la **tabla 6**.

Mientras que para la muestra IGLgr-3, la **figura 29** (correspondiente a 10 mediciones de un mismo bote), los resultados de la frecuencia indican un comportamiento bi-modal a $6.5\mu\text{m}$ y a $38\mu\text{m}$. El volumen porcentual indica que $97.39\% \pm$ tiene un tamaño de partícula $<75\mu\text{m}$, en tanto que el 2.61% fue el residuo

con tamaño >75 μm . Los tamaños de partícula de los percentiles 10 (x10), 50 (x50) y 90 (x90) son $x(10) = 2.056 \mu\text{m}$, $x(50) = 11.74 \mu\text{m}$, y $x(90) = 53.32 \mu\text{m}$. La distribución se muestra en la [tabla 6](#).

Se entiende que este comportamiento bi-modal, que se observó en las tres muestras, se debe o se atribuye a los diferentes grados de dureza de los minerales que conforman a cada muestra y su resistencia a la fragmentación durante el proceso de molienda.

Tabla 6. Distribución del tamaño de partícula en las muestras. $x(10\%)$, $x(50\%)$, $x(90\%)$: diámetro medio de partícula en base volumétrica, en donde el 10, el 50 y el 90% de las partículas es más pequeño que el diámetro reportado en μm . $Q3(x)$ en %: distribución acumulativa en porcentaje (<75 μm), $R3(x)$ en %: residuo de x en porcentaje (> o = 75 μm)

Promedios de distribución del tamaño de partícula en las muestras							
	$x(10\%)$	$x(50\%)$	$x(90\%)$	Q3 (75 μm)	R3 (75 μm)	Std dev	Rsd %
	μm	μm	μm	masa %	masa %		
IGLv-1	1.935±0.02	10.17±0.14	50.66±0.54	96.99±0.11	3.01±0.11	0.1103	0.1134
IGLgr-2	1.99±0.02	10.97±0.21	53.17±0.66	96.77±0.11	3.24±0.11	0.106	0.1099
IGLgr-3	2.056±0.02	11.74±0.23	53.32±0.99	97.39±0.48	2.71±0.45	0.448	0.460

6.2 Homogeneidad química

A excepción de los materiales de referencia líquidos, todos los materiales de referencia muestran cierto grado de heterogeneidad. Esto es especialmente cierto para los materiales de referencia geológica, donde los polvos multi-elementales son heterogéneos a escala suficientemente pequeña (Lozano y Bernal, 2005).

La homogeneidad química de las muestras fue verificada utilizando la prueba estadística “F” de una cola (Miller y Miller, 2002), con el fin de examinar la hipótesis nula de que la composición química de los botes analizados es la misma y evaluar si la variación entre los diferentes botes es significativa a un nivel de confianza de 95%.

En general se obtiene comparando la varianza asociada con el método analítico (S^2_{met}) después de n_1 observaciones repetidas o análisis del mismo espécimen, con el resultado de medir un número, n_2 , de diferentes sub-muestras del mismo material (S^2_{lote}). Por lo tanto, $F_{\text{exp}} = S^2_{\text{lote}}/S^2_{\text{met}}$, el resultado obtenido se

compara entonces contra un valor crítico previamente estimado, F_{crit} , que es una función de un nivel de significación, n_1 y n_2 .

De tal manera que si los valores de $F_{exp} < F_{crit}$, entonces la varianza entre las sub-muestras, es similar a la varianza del sistema de medición y, por lo tanto, las muestras son indistinguibles entre sí, es decir, el lote es homogéneo. Por el contrario, si, $F_{exp} > F_{crit}$, quiere decir que la varianza observada, entre diferentes sub-muestras, es mayor que la varianza intrínseca al método de medición y, por lo tanto, el lote no es homogéneo.

En este caso se obtuvo, que la $F_{crit} = 3.179$ con 18gl. Este valor crítico se encuentra en [Miller y Miller \(2002\)](#) en el apartado de apéndice 2, tabla A.3., y en este trabajo en el apartado de “Anexos II”, así como las tablas que comprueban que $F_{exp} < F_{crit}$, resultando satisfactoria esta prueba.

7. Conclusiones

Con base en los resultados obtenidos, tanto en las pruebas de tamaño de partícula para la homogeneidad física, como en las mediciones realizadas para la homogeneidad química, se puede llegar a las siguientes conclusiones:

Para la muestra IGLv-1, los resultados obtenidos indican, que tanto la homogeneidad física, como química son satisfactorios, tanto para elementos mayoritarios, como para los elementos traza, ya que, al comparar los valores medidos obtenidos en 10 muestras de distintos botes, contra 10 muestras de un mismo bote, no se arrojaron indicios de diferencia significativa entre los resultados, con un intervalo de confianza del 95%.

En cuanto a las muestras IGLgr-2 e IGLgr-3 restantes, se permite llegar a conclusiones semejantes.

La determinación de la pérdida por calcinación (PXC) de los tres lotes de muestras arrojó valores que tampoco muestran diferencias significativas, dentro de cada lote de muestras.

De tal manera que en base a lo mencionado anteriormente, se puede concluir que las tres muestras son aptas para ser distribuidas a otros laboratorios. Con el objetivo de ser analizadas por distintas metodologías, de forma que se disponga de valores para realizar el proceso estadístico que permita obtener valores de consenso para 24 elementos químicos y la PXC.

Además a continuación se presentan los resultados obtenidos, los cuales fueron evaluados para determinar la calidad de los mismos usando el criterio de [Potts y Kane, \(1992\)](#). Todos los resultados cumplen con los requisitos, excepto los que aparecen como valores provisionales.

Preparación de tres materiales de referencia “in-house” con rocas ígneas de composición ácida procedentes del estado de Sonora, México, utilizando WD-FRX

Tabla 7. Evaluación de la calidad de los resultados para la muestra IGLv-1, los cuales fueron estimados considerando la información sugerida en Potts y Kane (1992). CV=valor certificado, RV=valor recomendado, PV=valor provisional.

		IGLv-1			
Componente	n	Xprom (%)	sd	RSD %	Calidad
SiO ₂	20	73.27815	0.05145	0.0705	CV
TiO ₂	20	0.27305	0.00305	1.106	CV
Al ₂ O ₃	20	12.9072	0.0288	0.2235	CV
Fe ₂ O _{3t}	20	1.6093	0.00985	0.6125	CV
MnO	20	0.0343	0.0007	1.3935	CV
MgO	20	0.32285	0.0106	3.3505	CV
CaO	20	1.10965	0.0022	0.2135	CV
Na ₂ O	20	3.22925	0.0258	0.805	CV
K ₂ O	20	4.7618	0.0068	0.1455	CV
P ₂ O ₅	20	0.039	0.0009	1.87	CV
PXC	20	2.435	0.03865	1.591	CV
Componente	n	Xprom (ppm)	sd	RSD %	Calidad
Rb	20	184.15	0.369	0.2005	CV
Sr	20	140.3	0.483	0.344	CV
Ba	20	994.9	7.169	0.7205	CV
Y	20	39.9	0.211	0.5295	CV
Zr	20	185.05	1.5605	0.8435	CV
Nb	20	12.85	0.369	2.8725	RV
V	20	13.2	1.142	8.5555	RV
Cr	20	0.05	0.158	316	PV
Co	20	2.85	0.495	17.316	RV
Ni	20	10.05	0.754	7.5225	RV
Cu	20	5.8	0.5255	9.0475	RV
Zn	n	33.45	0.5215	1.5595	CV
Th	20	16.5	0.617	3.7395	CV
Pb	20	17.55	0.7745	4.4145	CV

Preparación de tres materiales de referencia “in-house” con rocas ígneas de composición ácida procedentes del estado de Sonora, México, utilizando WD-FRX

Tabla 8. Evaluación de la calidad de los resultados para la muestra IGLgr-2, los cuales fueron estimados considerando la información sugerida en Potts y Kane (1992). CV=valor certificado, RV=valor recomendado, PV=valor provisional.

		IGLgr-2			
Componente	n	Xprom (%)	sd	RSD %	Calidad
SiO ₂	20	68.302	0.109	0.162	CV
TiO ₂	20	0.636	0.007	1.082	CV
Al ₂ O ₃	20	14.5815	0.0415	0.252	CV
Fe ₂ O _{3t}	20	3.6915	0.0195	0.503	CV
MnO	20	0.0825	0.001	0.6415	CV
MgO	20	0.8815	0.008	1.986	CV
CaO	20	2.4905	0.006	0.2415	CV
Na ₂ O	20	3.5865	0.12	3.343	RV
K ₂ O	20	4.337	0.0115	0.255	CV
P ₂ O ₅	20	0.166	0.001	0.6195	CV
PXC	20	1.236	0.0515	4.1535	RV
Componente	n	Xprom (ppm)	sd	RSD %	Calidad
Rb	20	156.6	0.51619889	0.287	CV
Sr	20	250.5	0.61702314	0.2255	CV
Ba	20	1254.5	18.2451181	2.9	CV
Y	20	46	0.52722777	1.253	CV
Zr	20	317.15	4.29339223	1.361	CV
Nb	20	12.15	0.36881851	2.1205	CV
V	20	49.7	0.92033334	1.751	CV
Cr	20	8.15	8.05918151	140.6425	PV
Co	20	7.1	0.39961389	6.1795	CV
Ni	20	14.75	0.45252295	3.0065	CV
Cu	20	8.3	0.54732311	6.823	CV
Zn	n	56.8	0.52532311	1.113	CV
Th	20	16.9	0.83447428	5.0375	RV
Pb	20	16.85	1.00117496	5.415	RV

Preparación de tres materiales de referencia “in-house” con rocas ígneas de composición ácida procedentes del estado de Sonora, México, utilizando WD-FRX

Tabla 9. Evaluación de la calidad de los resultados para la muestra IGLgr-3, los cuales fueron estimados considerando la información sugerida en Potts y Kane (1992). CV=valor certificado, RV=valor recomendado, PV=valor provisional.

		IGLgr-3			
Componente	n	Xprom (%)	sd	RSD %	Calidad
SiO ₂	20	75.8885	0.069	0.0905	CV
TiO ₂	20	0.1295	0.003	2.6305	CV
Al ₂ O ₃	20	12.764	0.035	0.276	CV
Fe ₂ O _{3t}	20	1.505	0.0075	0.4725	CV
MnO	20	0.0295	0.001	2.869	CV
MgO	20	0.0985	0.0055	5.727	RV
CaO	20	0.517	0.003	0.5485	CV
Na ₂ O	20	3.5935	0.023	0.6495	CV
K ₂ O	20	5.0485	0.016	0.3185	CV
P ₂ O ₅	20	0.008	0.0005	6.4505	CV
PXC	20	0.439	0.0235	5.2935	RV
Componente	n	Xprom (ppm)	sd	RSD %	Calidad
Rb	20	195.25	0.4525	0.2255	CV
Sr	20	32.9	0.316	0.6365	CV
Ba	20	245	4.6065	1.8385	CV
Y	20	45.1	0.4465	0.783	CV
Zr	20	170	4.7145	2.6825	CV
Nb	20	17.9	0.316	1.01	CV
V	20	7.85	0.9295	12.4735	RV
Cr	20	3.45	7.3655	106.6115	PV
Co	20	2.3	0.483	22.113	RV
Ni	20	11	0.7105	5.2175	RV
Cu	20	4.75	0.542	7.229	CV
Zn	n	34.1	0.4465	1.074	CV
Th	20	19.25	0.5575	2.9915	CV
Pb	20	18.6	0.6665	3.5735	CV

8. Bibliografía

Ahmedali S.T. (ed.), 1989, X-ray fluorescence analysis in the geological sciences: Advances in methodology. Geol. Assn. Canada.

Benítez Chávez Roberto., 2004, Una vez más: Trazabilidad. Simposio de metrología. México.

Cabriales García, J. A., 2002, ANÁLISIS QUÍMICO DE MATERIALES SILICOALUMINOSOS POR FLUORESCENCIA DE RAYOS-X: Tesis de Maestría en Ciencias con Especialidad en Química Analítica. Universidad Autónoma de Nuevo León.

Damon, P. E., Shafiqullah, M., Roldán-Quintana, J., & Cochemé, J.J., 1983, El Batolito Laramide (90-40 Ma) de Sonora: Asociación de Ingenieros de Minas, Metalurgistas y Geólogos de México, Convención Nacional, 15, Guadalajara, Jal., Memorias.

Díaz Jiménez Julio César., 2007, Caracterización de líquidos para ser usados como Materiales de Referencia Certificados en densidad. Tesis de maestría en ingeniería química. Instituto Tecnológico de Aguascalientes.

Espejo C. Manuel., 2016, Importancia de la calibración en los laboratorios de química analítica. Trabajo fin de grado en farmacia. Universidad de Sevilla, Sevilla.

Figuroa Salguero, G. D., 2006, Desarrollo de una metodología analítica para el análisis de elementos de tierras raras (REE) y trazas en rocas, utilizando LA-ICP-AES: Tesis de Maestría en Ciencias-Geología. Universidad de Sonora, 1-4 p.

Girón, P., Lozano Santa Cruz, R., 2001, El uso de tarjetas de control como herramienta de la calidad en el laboratorio de FRX, reportes a largo plazo del BCU-3: Actas INAGEQ, 7, 26.

Gómez-Valencia A. M., 2014, Evolución espacio-temporal y petrología del magmatismo Mioceno relacionado al cese de la subducción en el NW de México., Tesis de Maestría en Ciencias Geología. Universidad de Sonora, 270 p.

Herman, S. W., 2013, A paleomagnetic investigation of vertical-axis rotations in coastal Sonora, Mexico: Evidence for distributed transtensional deformation during the Proto-Gulf shift from a subduction-dominated to transform-dominated plate boundary in the Gulf of California. University of California EUA, 38 p.

Ingamells, CO, Pitard, FF, 1986, Análisis geoquímico aplicado: Nueva York, John Wiley & Sons, 733 p.

Kane, J.S., Path, P.J., Wiedenbeck, M., Carignan, J., Wilson, S.A., 2003, International Association of Geoanalysts' protocol for the certification of geological and environmental reference materials: Geostandards Newsletter, 27(3), 227-244 p.

Kiipli, T., Batchelor, R. A., Bernal, J. P., Cowing, C., Hagel-Brunnstrom, M., Ingham, M. N., Johnson, D., Kivisilla, J., Knaack, C., Kump, P., Lozano, R., Michiels, D., Orlova K., Pirrus, E., Rousseau, R. M., Ruzicka, J., Sandstrom, H., Willis, J.P., 2000, Seven sedimentary rock reference samples from Estonia: Oil shale, 17 (3), 215-233 p.

Lozano Santa Cruz, R., Verma, S. P., Girón, P., Velasco, F., Morán, D., Viera, F., & Chávez, G. (1995). Calibración preliminar de fluorescencia de rayos X para análisis cuantitativo de elementos mayores en rocas ígneas. Actas INAGEQ, 1, 203-208.

Lozano, R., Bernal, J. P., 2005, Characterization of a new set of eight geochemical reference materials for XRF major and trace element analysis: Revista Mexicana de Ciencias Geológicas, V 22, 329-343 p.

Malvern Panalytical., 2019, Fluorescencia de rayos X, recuperado de: <https://www.malvernpanalytical.com/es/products/technology/x-ray-fluorescence>

McDowell, F. W., & Clabaugh, S. E., 1979, Ignimbrites of the Sierra Madre Occidental and their relation to the tectonic history of western México: Geological Society of America Bulletin, v. 88, 113-124 p.

Miller, N. J., Miller, C. J., 2002, Estadística y quimiometría para química analítica, Cuarta edición. Editorial Prentice Hall.

Norrish K. and Chappell B.W., 1977, X-ray fluorescence spectrometry. In: Zussman. (ed.), Physical methods in determinative mineralogy, 2nd edition. Academic Press, New York.

Pérez Aguilar, Lidio., 2017, Evolución Tectono-Magmática en la región sur de la Sierra Libre, Sonora, México, y su relación con el Proto-Golfo de California durante el Mioceno Medio-Tardío, Tesis de Maestría en Ciencias Geología, Departamento de Geología, Universidad de Sonora, 98, 143-148, 177 p.

Pérez, J., Pal, S., Terrel, D.J., Urrutia, J., López, M., 1979, Preliminary report on the analysis of some “In-house” geochemical reference samples from Mexico: Geofísica Internacional, 18(2), 197-209 p.

Potts, P.J., Kane J.S., 1992, Terminology for geological reference material values: A proposal to the ISO, Producers and Users. Geostandard Newsletters Vol. 16 (2) Oct. 1992, p. 333-341

Potts, P.J., Thompson, H.A., Kane, J.S., Webb, P.C., Watson, J.S., 2001, GeoPT9; An international proficiency test for analytical geochemistry laboratories, report on round 9/July 2001 (OU-6 Penrhyn slate): International Association of Geoanalysts, 22 p.

Potts, P.J., Thompson, H.A., Chenery, S., Webb, P.C., Batjargal, B., 2003a, GeoPT12; An international proficiency test for analytical geochemistry laboratories, report on round 12/January 2003 (GAS serpentinite): International Association of Geoanalysts, 12 p.

Potts, P.J., Thompson, M., Chenery, S.R.N., Webb, P.C., Kasper, H.U., 2003b, GeoPT13; An international proficiency test for analytical geochemistry laboratories, report on round 13/July 2003 (Köln Loess): International Association of Geoanalysts, 22 p.

Rivera Romero B., 2015, Uso del concepto de trazabilidad metrológica por los laboratorios de calibración. Centro español de metrología y entidad Nacional de acreditación. España.

Roldán Quintana, J., Mora Klepeis, G., Calmus, T., Valencia Moreno, M., Lozano Santa Cruz, R., 2004, El graben de Empalme, Sonora, México: Magmatismo y tectónica extensional asociados a la ruptura inicial del Golfo de California, *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, v. 21, 319-332 p.

Rollinson, Hug R., 1993, *UsinBg geochemical data: evaluation, presentation, interpretation*: Pearson Education Limited, 10-18 p.

Skoog, A. D., Holler, J. F., Crouch, R. S., 2008, *Principios de Análisis Instrumental*, Sexta edición 131-143, 303-331 p.

Tertian R. and Claisse F., 1982, *Principles of quantitative X-ray fluorescence analysis*. Wiley-Heyden, New York.

Till, C.B., Gans, P.B., Spera, F.J., MacMillan, I., and Blair, K.D., 2009, Perils of petrotectonic modeling: A view from southern Sonora, Mexico, *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, v. 186

Vega-Granillo, R., De La O Villanueva, M., Vega-Granillo, E. L., Pérez-Álvarez, M. E., Morales - Montaña, M., & Araux - Sánchez, E., 2004, *Geología urbana de la Ciudad de Guaymas, informe final CONACYT (Clave 489100-5-4148PT)*, México.

Velasco-Tapia, F., Guevara, M., Verma, S.P., 2001, Evaluation of concentration data in geochemical reference materials: *Chemie der Erde/Geochemistry*, 61(2).

Velderrain Rojas, L. A., 2014, *Contribución al estudio de los eventos volcánicos del Mioceno en la Sierra El Aguaje, porción Costera de Sonora, México*, Tesis de Licenciatura, Departamento de Geología, Universidad de Sonora.

Velderrain Rojas, L. A., 2016, *Evolución tectono-magmática en la región de Guaymas, Sonora, México: Relación geodinámica con el Proto-Golfo de California*, Tesis de Maestría en Ciencias-Geología, Departamento de Geología, Universidad de Sonora, p. 13-42.

Verma, S.P., 1984, Sr and Nd isotopic evidence for petrogenesis of mid-Tertiary felsic volcanism in the mineral district of Zacatecas, Zac. (Sierra Madre Occidental), Mexico: *Isotope Geoscience*, 2.

Verma, S.P., Armienta-H., M.A., 1985, 87Sr/86Sr alkali and alkaline earth element geochemistry of Chichinautzin sierra, México: *Geofísica Internacional*, 24(4), 665-678 p.

Verma, S.P., 2000, Geochemistry of the subducting Cocos plate and the origin of subduction-unrelated mag volcanism at the volcanic front of the central Mexican Volcanic Belt, in Delgado-Granados, H., Aguirre-Díaz, G.J., Stock, J.M., *Cenozoic Tectonics and Volcanism of Mexico: Geological Society of America, Special Paper 334*.

Vidal-Solano, J. R., 2005, Le volcanisme hyperalcalin d'âge Miocène moyen du nord-ouest du Mexique (Sonora). *Minéralogie, géochimie, cadre géodynamique: Université Paul Cézanne (Aix-Marseille 3), Thèse de doctorat*, 256 p.

Vocabulario Internacional de Metrología., 2012, *Conceptos fundamentales y generales, y términos asociados (VIM)*. Centro Español de metrología, CEM 3ª ed.

Williams K.L., 1987, *Introduction to X-ray spectrometry*. Allen and Unwin, London.

Zapata, E., Ramírez, E., Martínez, F., 2000, Informe de la intercomparación en análisis cuantitativo de Fe total, Mg, Ca y K en un mineral de hierro por espectrometría de Fluorescencia de rayos X: Querétaro, Centro Nacional de Metrología, 32 p.

9. Anexos I

9.1 Espectroscopía

La espectroscopía es un término general para la ciencia que trata de las distintas interacciones de la radiación con la materia. Históricamente las interacciones de interés se producían entre la radiación electromagnética y la materia, sin embargo, ahora el término espectroscopía se ha ampliado para incluir las interacciones entre la materia y otras formas de energía. Ejemplos de ello son las ondas acústicas y los haces de partículas como iones y electrones. (Figueroa Salguero, 2006).

De tal manera que un gráfico de la respuesta como función de la longitud de onda (o más comúnmente la frecuencia) se conoce como un espectro.

9.2 Espectrometría

La espectrometría resulta ser una técnica espectroscópica para medir la concentración o bien la cantidad de especies determinadas. En estos casos, el instrumento que realiza tales medidas se trata de un espectrómetro.

La espectrometría a menudo se usa en física y química analítica para la identificación de sustancias mediante el espectro emitido o absorbido por las mismas.

Sin embargo existen distintas maneras de medir la composición química de determinado objeto, por lo tanto existen distintos tipos de espectrometría, entre los cuales podemos encontrar:

- Espectrometría de absorción
- Espectrometría de fluorescencia
- Espectrometría de rayos X
- Espectrometría de llama
 - ◆ Espectrometría de emisión atómica
 - ◆ Espectrometría de absorción atómica
 - ◆ Espectrometría de fluorescencia atómica
- Espectrometría de emisión de plasma

Preparación de tres materiales de referencia “in-house” con rocas ígneas de composición ácida procedentes del estado de Sonora, México, utilizando WD-FRX

- ◆ Espectrometría de plasma de corriente continua (DCP).
- ◆ Espectrometría de emisión óptica por descarga luminiscente (GD-OES)
- ◆ Espectrometría de emisión plasma-atómica acoplada inductivamente (ICP-AES)
- ◆ Espectrometría de ruptura inducida por láser (LIBS), también llamada espectrometría de plasma inducida por láser (LABIOS)
- ◆ Espectrometría de plasma inducida por microondas(MIP)
- Espectrometría de chispa o arco
- Espectrometría visible
- Espectrometría ultravioleta
- Espectrometría de emisión de plasma (ICP)
- Espectrometría de masas
 - ◆ Espectrometría de masas por dilución isotópica (IDMS)
 - ◆ Espectrometría de masas por emisión de plasma acoplada inductivamente (ICP-MS)
 - ◆ Espectrometría de masas de fuente de chispa (SSMS)
- Entre muchos otros tipos.

9.2.1 Los métodos espectrométricos

Los métodos espectrométricos son un amplio grupo de métodos analíticos que se basan en la espectroscopia atómica y molecular. La espectroscopía y los métodos espectrométricos hacen referencia a la medida de la intensidad de la radiación mediante un detector o con un tipo de dispositivo electrónico. (Figueroa Salguero, 2006).

Los métodos espectrométricos más ampliamente usados son los relacionados con una radiación electromagnética, que es un tipo de energía que toma varias formas, de las cuales las más fácilmente reconocibles incluyen los rayos gamma y los rayos X, así como las radiaciones ultravioletas, de microondas y de radiofrecuencia. (Figueroa Salguero, 2006).

9.2.2 Espectrómetro

Un espectrómetro por lo tanto es un instrumento científico el cual se ha utilizado para estudiar la estructura o composición de algún material, midiendo de manera cualitativa y cuantitativa.

Estos aparatos se usan en la rama de la espectroscopía para producir líneas espectrales y de esta manera medir las longitudes de onda así como las intensidades. Son instrumentos que funcionan en una amplia variedad de longitudes de onda.

Dependiendo del tipo de espectrómetro, este funcionara sobre una porción en específico del espectro electromagnético dependiendo de la técnica empleada para medir cierta porción en particular del espectro electromagnético.

9.2.3 El espectro electromagnético

El espectro electromagnético abarca una enorme gama de longitudes de onda y frecuencias (y, por tanto, de energías). De hecho, el intervalo es tan grande que se requiere una escala logarítmica. Las divisiones se basan en los métodos usados para generar y detectar las distintas clases de radiación. Varios traslapes son evidentes (Figura 31). Observe también que los métodos espectroquímicos que emplean no sólo radiación visible, sino también ultravioleta se llaman métodos ópticos a pesar de la incapacidad del ojo humano para detectar cualquiera de los dos tipos de radiación. Esta terminología un poco ambigua surge de las muchas características comunes de los instrumentos para las tres regiones espectrales y las similitudes en cómo se ven las interacciones de los tres tipos de radiación con la materia. (Skoog et al., 2008)

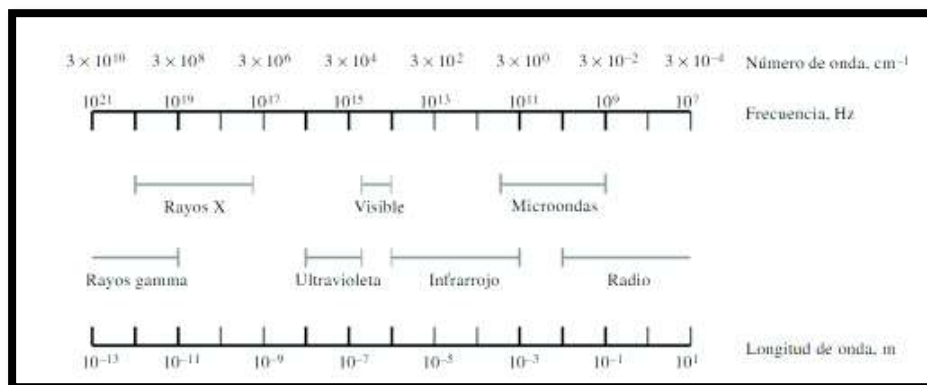


Figura 31. Tomada de Skoog et al., 2008 en donde se presentan de manera gráfica las regiones en el espectro electromagnético.

9.3 Los rayos X

Los rayos X son radiación electromagnética de longitud de onda corta que se produce cuando se desaceleran los electrones de alta energía o por transiciones de electrones que están en los orbitales internos de los átomos. (Skoog et al., 2008).

Skoog et al. (2008) mencionan que para fines analíticos, los rayos X se obtienen de cuatro maneras:

- 1) Por el bombardeo de un blanco metálico con un haz de electrones de elevada energía.
- 2) Por exposición de una sustancia a un haz primario de rayos X con el objetivo de generar un Haz secundario de Fluorescencia de rayos X.
- 3) Al usar una fuente radiactiva cuyo proceso de desintegración produce una emisión de rayos X.
- 4) A partir de una fuente de radiación sincrotrón.

9.3.1 Espectros de líneas continuo

Como resultado de bombardear una muestra con un tubo de rayos X se obtienen distintos espectros, entre los cuales tenemos los espectros continuos, los cuales se dan solo en ciertas condiciones (Figura 32) y en otras condiciones un espectro de líneas se superpone al continuo (Figura 33). (Skoog et al., 2008).

Además mencionan que el espectro continuo se caracteriza por un límite de longitud de onda corta bien definido (λ_0), que depende del potencial de aceleración V pero es independiente del material del blanco. Así, la λ_0 del espectro producido por un blanco de molibdeno a 35 kV (Figura 33) es idéntica a la λ_0 para un blanco de tungsteno al mismo potencial (Figura 32).

9.3.2 Espectros de líneas características

El bombardeo de un blanco de molibdeno produce líneas de emisión intensas alrededor de 0.63 y 0.71 Å. (Figura 33) Además una serie de líneas adicionales sencillas (que no se muestran en la figura 33) aparece en el intervalo de longitudes de onda más largo entre 4 y 6 Å. (Skoog et al., 2008).

Así que mencionan que el comportamiento de emisión del molibdeno es característico de todos los elementos cuyos números atómicos son superiores a 23. El grupo de longitud de onda más corta se llama serie K y el otro serie L. Los elementos con números atómicos inferiores a 23 dan sólo la serie K.

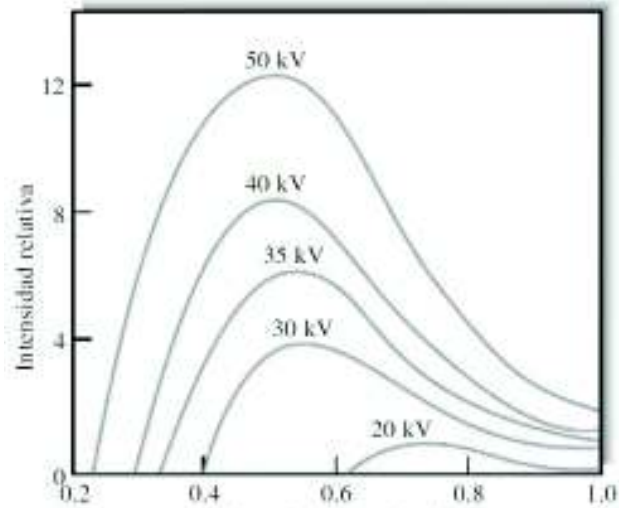


Figura 32. Tomada de Skoog et al., 2008 en donde se observa una distribución de radiación continua de un tubo de rayos X con un blanco de tungsteno y los números sobre las curvas son los voltajes de aceleración.

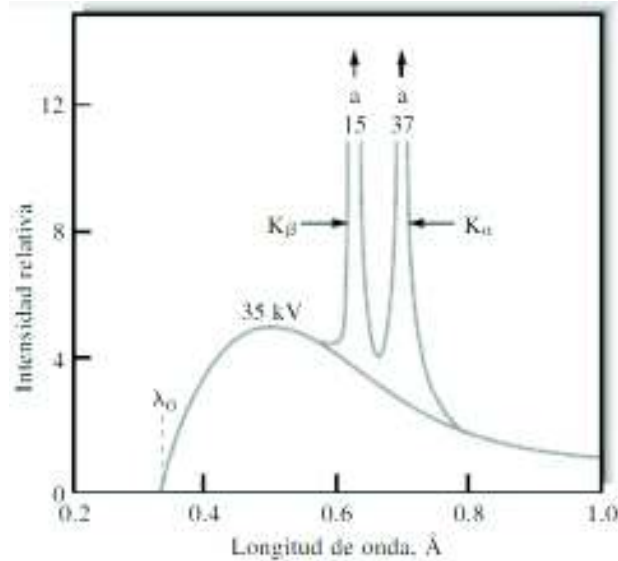


Figura 33. Tomada de Skoog et al., 2008 en donde se presenta un espectro de línea para un rayo X con un blanco de molibdeno.

Skoog et al. (2008) mencionan que otra característica de los espectros de rayos X es que el voltaje de aceleración mínimo necesario para la excitación de las líneas de cada elemento aumenta con el número atómico. Por consiguiente, el espectro de línea para el molibdeno (número atómico=42) desaparece si el potencial de excitación es inferior a 20 kV. (Figura 33) el bombardeo de tungsteno (número atómico=74) no produce líneas en la región de 0.1 incluso a 1.0 Å, incluso a 50 kV. Sin embargo, si el voltaje se incrementa a 70 kV, las líneas K características aparecen a 0.18 y 0.21Å.

De tal manera que los espectros de líneas de rayos X son el resultado de transiciones electrónicas que implican a los orbitales atómicos más internos. Las series K con longitud de onda más corta se generan cuando los electrones de más energía que provienen del cátodo expulsan electrones de orbitales más cercanos al núcleo de los átomos presentes en el blanco. Esta colisión genera iones excitados, los cuales emiten cuantos de radiación X cuando los electrones de orbitales externos sufren transiciones para ocupar el orbital vacío. (Skoog et al., 2008).

Cabe mencionar que las diferencias de energía entre las transiciones son tan pequeñas que sólo se observa una línea incluso en los espectrómetros que presentan una mayor resolución.

Las diferencias de energías entre los niveles aumentan regularmente con el número atómico debido al aumento de carga del núcleo; por esta razón, la radiación de las series K tiene lugar a longitudes de onda más corta para los elementos más pesados.

Es importante señalar que para todos los elementos excepto los más ligeros, las longitudes de onda de las líneas de rayos X características son independientes del estado físico y químico del elemento, ya que la transición responsable de estas líneas implica electrones que no intervienen en el enlace. Así, la posición de las líneas K es la misma independientemente de si el blanco es el metal puro, su sulfuro o su óxido. (Skoog et al., 2008).

9.4 Espectrometría de Fluorescencia de rayos X (XRF)

La espectrometría de fluorescencia de rayos X (XRF) es actualmente la técnica de análisis analítico más utilizada en la determinación de elementos mayores y traza en muestras de roca. Es versátil y puede analizar hasta 80 elementos a través de una amplia gama de sensibilidades. Es un método rápido y se pueden hacer grandes cantidades de análisis precisos en un espacio de tiempo relativamente corto. La principal limitación es que los elementos más ligeros que el Na (número atómico = 11) no puede ser analizado por XRF. Buenas críticas del método de XRF se dan por Norrish y Chappell (1977), Tertian y Claisse (1982), Williams (1987) y Ahmedali (1989). (Rollinson, 1993).

La espectrometría de fluorescencia de rayos-X se basa en la excitación de una muestra por rayos-X. Un haz de rayos X primarios excita los rayos-X secundarios (fluorescencia de rayos-X) que tienen longitudes de onda características de los elementos presentes en la muestra. La intensidad de los rayos-X secundarios se usa para determinar las concentraciones de los elementos presentes por calibración de estándares de referencia, con correcciones apropiadas hechas para errores instrumentales y los efectos que tiene la composición de la muestra en sus intensidades de emisión de rayos X.

De tal manera que la técnica de WD-FRX forma parte de la química analítica, la cual a su vez tiene como finalidad el estudio de la composición química de determinada muestra. Por lo tanto en cualquier laboratorio el principal objetivo es el obtener resultados que sean de calidad, ya que los resultados serán utilizados en tomas de decisiones y/o resolución de problemas científicos, técnicos o sociales.

9.4.1 Instrumentos

Actualmente existen dos tipos principales de espectrómetros de fluorescencia de rayos X; los espectrómetros de fluorescencia de rayos X dispersores de longitudes de onda y los espectrómetros de fluorescencia de rayos X dispersores de energía. La diferencia entre ambos radica en el sistema de detección.

El concepto básico de todos los espectrómetros es una fuente de radiación, una muestra y un sistema de detección.

9.4.1.1 Instrumentos dispersores de longitud de onda

Estos tipos de espectrómetros se dividen a su vez en dos tipos: de un solo canal o secuencial y multicanal o simultáneo.

En espectrómetros de WD-XRF, el tubo de rayos X que actúa como fuente irradia una muestra directamente, y la fluorescencia procedente de la muestra se mide con un sistema de detección de dispersión por longitud de onda. La radiación característica procedente de cada elemento individual se puede identificar mediante el análisis de los cristales que separan los rayos X en función de la longitud de onda o, por el contrario, de las energías. Este análisis se puede hacer mediante la medición de la intensidad de los rayos X en diferentes longitudes de onda, una tras otra (secuencial), o en posiciones fijas mediante la medición de la intensidad de los rayos X en diferentes longitudes de onda, todas al mismo tiempo (simultánea). (Malvern panalytical., 2019).

9.4.1.2 Instrumentos de dispersión de energía

En espectrómetros de ED-XRF, el tubo de rayos X que actúa como fuente irradia una muestra directamente, y la fluorescencia procedente de la muestra se mide con un detector de dispersión de energía. Este detector es capaz de medir las diferentes energías de la radiación característica que proviene directamente de la muestra. El detector puede separar la radiación procedente de la muestra en la radiación de los diferentes elementos presentes en la muestra. Esta separación se denomina dispersión. (Malvern panalytical., 2019).

9.5 Principales fuentes de error en análisis geoquímico

9.5.1 Contaminación

La contaminación de la muestra es un principal factor para que los resultados analíticos sean erróneos. Rollinson (1993) menciona que una de las maneras más comunes que se contamine una muestra es en la preparación de la muestra, más específicamente en los procesos de trituración y molienda ya que puede surgir como contaminación cruzada de muestras preparadas previamente.

En este caso en particular para tratar de eliminar la contaminación, se trabajaron de manera individual cada muestra desde los procesos de recolección de campo así como en las preparaciones de las muestras, así mismo de manera simultánea se trabajaron con el cuidado necesario y limpieza de todos los aparatos que fueron utilizados.

9.5.2 Efecto matriz

Puesto que los rayos X emitidos por el tubo atraviesan una capa o un grosor de la muestra, estos pueden ser absorbidos y dispersados. Por lo tanto, la intensidad neta reflejada por la muestra de cierto elemento presente puede ser ya sea menor o mayor a la intensidad verdadera.

Cabriales García. (2002) menciona que este efecto de matriz puede manifestarse de dos maneras, por un efecto de absorción en el cual la radiación emitida por el analito es menor a la verdadera y por un efecto de incremento en donde la radiación emitida por el analito es mayor a la verdadera.

De tal manera que la explicación que menciona se puede observar de manera gráfica (Figura 34).

La absorción primaria ocurre gracias a que todos los elementos que conforman la matriz pueden absorber los fotones de la fuente primaria, así la radiación primaria disponible para la excitación del analito (A) puede ser modificada por otro elemento (B) de la matriz (Figura 34 (a)). La absorción secundaria ocurre cuando la radiación emitida por el analito (A) es absorbida por otro elemento en la matriz (B), (Figura 34 (b)). El efecto de incremento, el cual ocurre cuando el analito (A) absorbe la radiación secundaria emitida por otro elemento (B) de la matriz. (Figura 34 (c)).

Sin embargo los efectos de matriz pueden ser corregidos mediante procedimientos de calibración, con la finalidad de que los resultados obtenidos por el equipo que este analizando la muestran sean lo más cercanos a la realidad tanto de manera cuantitativa como cualitativamente. Para lograr esto existen distintos tipos de calibración, los cuales serán descritos más adelante.

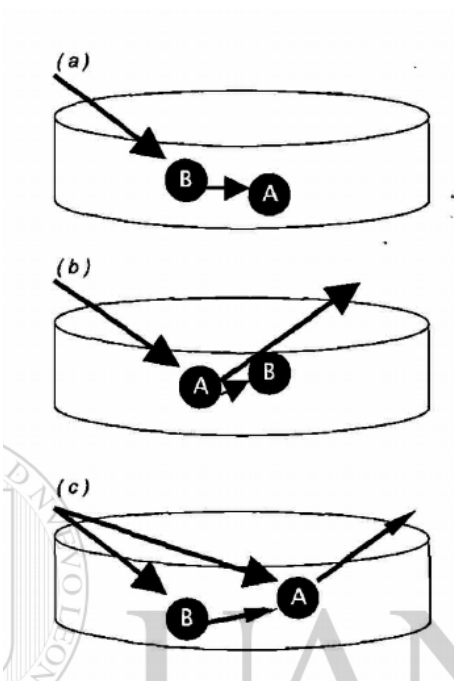


Figura 34. Tomada de Cabriales García., 2002 en donde se presentan el efecto de matriz. Mostrando en el inciso (a) la absorción primaria, inciso (b) la absorción secundaria e inciso (c) el efecto de incremento.

9.6 Conceptos básicos de química analítica.

Existen varios conceptos que son básicos en la química analítica, los cuales serán mencionados a continuación. (Espejo, 2016)

➤ Exactitud

Se refiere a la diferencia entre una medida y el valor verdadero, se expresa en forma de error.

➤ Representatividad

Es la coherencia entre el resultado y las necesidades del cliente.

➤ Precisión

Es la magnitud de la dispersión obtenida a partir de análisis múltiples de una muestra homogénea.

Preparación de tres materiales de referencia “in-house” con rocas ígneas de composición ácida procedentes del estado de Sonora, México, utilizando WD-FRX

➤ Repetibilidad

Condiciones donde los resultados de pruebas independientes se obtienen con el mismo método, en idénticas muestras, en el mismo laboratorio, por el mismo operador, utilizando el mismo equipo, dentro de intervalos cortos de tiempo (en el mismo día)

➤ Reproducibilidad

Condiciones donde los resultados de prueba se obtienen con el mismo método, en muestras del mismo tipo y modelo, (muestras medidas en diferentes días).

➤ Sensibilidad

Capacidad de un método para diferenciar dos analitos de similar concentración o determinar pequeñas concentraciones de un analito en la muestra.

➤ Selectividad

Capacidad de que un método sea específico para el analito problema, para su identificación o cuantificación.

➤ Trazabilidad

La trazabilidad se define según el Vocabulario Internacional de Metrología ([VIM, 2012](#)) como “propiedad del resultado de una medición (o el valor de un estándar) que consiste en que se pueda establecer el resultado previsible de su comparación directa con los patrones apropiados, generalmente nacionales o internacionales, mediante una cadena ininterrumpida de comparaciones reales, todas con incertidumbres conocidas”. De tal manera que indica la vinculación del valor de un resultado de medición, a los patrones nacionales e internacionales por medio de comparaciones en las cuales se asocian las incertidumbres.

Atendiendo a su definición, se puede considerar que el concepto de trazabilidad consta de seis elementos principales ([Benítez Chávez, 2004](#)):

Cadena ininterrumpida de comparaciones: se inicia en los patrones nacionales o internacionales y termina con el valor del resultado de una medición. Se trata de una cadena documentada de calibraciones hasta una referencia, mediante unos procesos de medición, que permiten relacionar los resultados de

medida, en general a las unidades del Sistema Internacional, con su incertidumbre de medida conocida (Rivera, 2015).

Incertidumbre de medición: en cada etapa o eslabón de la cadena, está presente la incertidumbre de medida, que debe ser calculada, para poder después estimar la incertidumbre para la cadena completa.

Documentación: cada paso debe realizarse según procedimientos documentados y estos serán posteriormente registrados.

Competencia: los laboratorios encargados de las comparaciones, deben acreditar su competencia técnica para ello.

Referencia al Sistema Internacional de unidades (SI): la cadena de comparaciones debe tener como único punto de origen patrones de máxima calidad metrológica, utilizados para la realización de las unidades del SI.

Recalibraciones: Se deben calibrar los patrones usados con frecuencia, para asegurar que se mantengan la trazabilidad de las mediciones realizadas. Los patrones también tienen su incertidumbre asociada, y con esta etapa se intenta que no se degrade en un tiempo determinado.

9.7 Calibración

Como fue definido por el Vocabulario Internacional de Metrología, VIM (2012) se entiende por calibración a la relación que existe ya sea entre valores de una magnitud indicados por un instrumento o sistema de medida, o los valores representados por una medida materializada o por un material de referencia, y los valores correspondientes de esa magnitud realizados por patrones. Skoog et al. (2008) hacen mención de los principales métodos de calibración en este caso para fluorescencia de rayos X, los cuales se mencionan a continuación.

9.7.1 Calibración con patrones externos

En este caso, la relación entre la intensidad de la línea analítica y la concentración se determina de modo empírico con un grupo de patrones que se aproximen mucho a la muestra en cuanto a su composición global. Luego se supone que los efectos de absorción y de intensificación son idénticos para la muestra y los patrones, y se usan los datos empíricos obtenidos para convertir los datos de

emisión en concentraciones. El grado de compensación que se alcanza por esta vía depende de la similitud entre las muestras y los patrones.

9.7.2 Calibración con uso de patrones internos

En este procedimiento se introduce un elemento a una concentración conocida y fija, tanto en las muestras como en los patrones de calibración; el elemento añadido no debe estar presente en la muestra original. La relación de las intensidades entre el elemento por determinar y el patrón interno es la variable analítica. En este caso se supone que los efectos de absorción y de intensificación son iguales para las dos líneas, y que el uso de la relación de intensidades compensa estos efectos.

9.7.3 Calibración por dilución de la muestra y de los patrones

Tanto la muestra como los patrones se diluyen con una sustancia que absorbe muy poco los rayos X, es decir, contiene elementos cuyos números atómicos son bajos. Entre los ejemplos de tales diluyentes están el agua; disolventes orgánicos que sólo contienen carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno; almidón; carbonato de litio; alúmina, y ácido bórico o vidrio de borato. Cuando se utiliza un exceso de diluyente, los efectos de la matriz llegan a ser constantes en esencia para las muestras y los patrones diluidos, y se alcanza una compensación adecuada. Este procedimiento es muy útil para el análisis de minerales, en el que tanto las muestras como los patrones se disuelven en bórax fundido; después de enfriarse, la masa fundida se excita de la manera usual.

9.8 Material de referencia

Según Díaz Jiménez. (2007) define a un material de referencia como un material o sustancia que tiene una o varias de sus propiedades suficientemente bien establecidas que permiten su uso para: Calibrar un aparato o instrumento, calibrar el método analítico del instrumento, asignar valores a un material o sistema.

Además menciona que han sido considerados esenciales para la calibración y comprobar la operación correcta del equipo usado para la determinación de características fisicoquímicas.

De tal manera que se utilizan en la calibración de equipos debido a que es necesario contar con alguna referencia que nos indique el valor verdadero que el equipo tiene que entregar con una cierta incertidumbre, la cual está definida como: Parámetro asociado al resultado de una medición.

Menciona que los materiales de referencia tienen varias aplicaciones y de acuerdo a las necesidades el material que se ocupa. Estos pueden ser usados para la determinación de propiedades físicas y químicas, y pueden presentarse ya sea en estado sólido, líquido o gaseoso. Estos materiales tienen una gran importancia como se ha mencionado anteriormente ya que son un componente clave de todo programa de calidad y son utilizados en todo el mundo.

Existen materiales de referencia los cuales tienen sus propiedades certificadas o son trazables, a un cuerpo de autoridad nacional o internacional, a estos materiales de referencia se les llama materiales de referencia certificados (Díaz Jiménez, 2007).

Tipos de materiales de referencia mencionados por Díaz Jiménez. (2007)

- Físicos, como pueden ser de masa, longitud de onda, temperatura y otras propiedades físicas.
- Sustancias puras, soluciones y mezclas de alta pureza utilizadas para la calibración en procedimientos de análisis
- Matriciales, matrices naturales y/o matrices naturales adicionados a sintéticos usados para la verificación de procedimientos analíticos y en casos específicos para la calibración de instrumentos de medida.

En este caso para el presente trabajo se elaboraron materiales de referencia matriciales.

Preparación de tres materiales de referencia “in-house” con rocas ígneas de composición ácida procedentes del estado de Sonora, México, utilizando WD-FRX

A continuación se presenta una tabla con algunos ejemplos de materiales de referencia de interés geológico correspondientes al CENAM y sus costos.

Tabla 10. Tabla con ejemplos de materiales de referencia de interés geológico correspondientes al CENAM y sus costos, con datos actualizados al 2020.

Material	Precio
Arena Silica	\$4,260.00
Caliza Arcillosa	\$3,460.00
Caliza Alto Sílice	\$4,200.00
Mineral de Hierro	\$4,280.00
Caliza Arcillosa bajo Mg	\$4,200.00
Concentrado de Mineral de Hierro	\$4,330.00
Feldespatos	\$4,450.00

10. Anexos II

Tabla 11. Tomada de Miller y Miller., 2002 en donde se muestran los valores de F_{crit} para contrastes de una cola, con nivel de confianza de 95%.

v_2	v_1													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	
1	161.4	199.5	215.7	224.6	230.2	234.0	236.8	238.9	240.5	241.9	243.9	245.9	248.0	
2	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.38	19.40	19.41	19.43	19.45	
3	10.13	9.552	9.277	9.117	9.013	8.941	8.887	8.845	8.812	8.786	8.745	8.703	8.660	
4	7.709	6.944	6.591	6.388	6.256	6.163	6.094	6.041	5.999	5.964	5.912	5.858	5.803	
5	6.608	5.786	5.409	5.192	5.050	4.950	4.876	4.818	4.772	4.735	4.678	4.619	4.558	
6	5.987	5.143	4.757	4.534	4.387	4.284	4.207	4.147	4.099	4.060	4.000	3.938	3.874	
7	5.591	4.737	4.347	4.120	3.972	3.866	3.787	3.726	3.677	3.637	3.575	3.511	3.445	
8	5.318	4.459	4.066	3.838	3.687	3.581	3.500	3.438	3.388	3.347	3.284	3.218	3.150	
9	5.117	4.256	3.863	3.633	3.482	3.374	3.293	3.230	3.179	3.137	3.073	3.006	2.936	
10	4.965	4.103	3.708	3.478	3.326	3.217	3.135	3.072	3.020	2.978	2.913	2.845	2.774	
11	4.844	3.982	3.587	3.357	3.204	3.095	3.012	2.948	2.896	2.854	2.788	2.719	2.646	
12	4.747	3.885	3.490	3.259	3.106	2.996	2.913	2.849	2.796	2.753	2.687	2.617	2.544	
13	4.667	3.806	3.411	3.179	3.025	2.915	2.832	2.767	2.714	2.671	2.604	2.533	2.459	
14	4.600	3.739	3.344	3.112	2.958	2.848	2.764	2.699	2.646	2.602	2.534	2.463	2.388	
15	4.543	3.682	3.287	3.056	2.901	2.790	2.707	2.641	2.588	2.544	2.475	2.403	2.328	
16	4.494	3.634	3.239	3.007	2.852	2.741	2.657	2.591	2.538	2.494	2.425	2.352	2.276	
17	4.451	3.592	3.197	2.965	2.810	2.699	2.614	2.548	2.494	2.450	2.381	2.308	2.230	
18	4.414	3.555	3.160	2.928	2.773	2.661	2.577	2.510	2.456	2.412	2.342	2.269	2.191	
19	4.381	3.522	3.127	2.895	2.740	2.628	2.544	2.477	2.423	2.378	2.308	2.234	2.155	
20	4.351	3.493	3.098	2.866	2.711	2.599	2.514	2.447	2.393	2.348	2.278	2.203	2.124	

v_1 = número de grados de libertad del numerador y v_2 = número de grados de libertad del denominador.

Preparación de tres materiales de referencia “in-house” con rocas ígneas de composición ácida procedentes del estado de Sonora, México, utilizando WD-FRX

Tabla 12. Se muestran los resultados obtenidos por WD-FRX para los 10 elementos principales de 10 distintos botes (Intra) contra los resultados de 10 mediciones de un mismo bote (Inter) para la muestra IGLV-1. Además de la desviación estándar, RSD y varianza, con lo cual se calculó el valor estadístico F_{exp} .

Component	Unit	IGLv1 intra n=10	Std dev.	Varianza	RSD(%)	IGLv-1 inter n=10	Std dev.	Varianza	RSD(%)	$F_{exp.}=S^2_{inter}/S^2_{intra}$
SiO ₂	masa%	73.295	0.0429	0.00184041	0.059	73.2613	0.060	0.0036009	0.082	1.957
TiO ₂	masa%	0.273	0.0041	0.00001681	1.491	0.2731	0.002	3.8778E-06	0.721	0.231
Al ₂ O ₃	masa%	12.913	0.0316	0.00099856	0.245	12.9014	0.026	0.00068116	0.202	0.682
Fe ₂ O _{3t}	masa%	1.608	0.0117	0.00013689	0.727	1.6106	0.008	6.4267E-05	0.498	0.469
MnO	masa%	0.034	0.0004	0.00000016	1.295	0.0346	0.001	2.6667E-07	1.492	1.667
MgO	masa%	0.327	0.0142	0.00020164	4.348	0.3187	0.007	5.6233E-05	2.353	0.279
CaO	masa%	1.109	0.0024	0.00000576	0.219	1.1103	0.002	5.3444E-06	0.208	0.928
Na ₂ O	masa%	3.228	0.0216	0.00046656	0.67	3.2305	0.030	0.00092272	0.940	1.978
K ₂ O	masa%	4.757	0.0066	0.00004356	0.138	4.7666	0.007	5.3378E-05	0.153	1.225
P ₂ O ₅	masa%	0.039	0.0008	0.00000064	2.031	0.039	0.001	4.4444E-07	1.709	0.694
LOI	masa%	2.417	0.0323	0.00104329	1.338	2.453	0.045	0.00204556	1.844	1.961

Preparación de tres materiales de referencia “in-house” con rocas ígneas de composición ácida procedentes del estado de Sonora, México, utilizando WD-FRX

Tabla 13. Se muestran los resultados obtenidos por WD-FRX para los 14 elementos traza, de 10 distintos botes (Intra) contra los resultados de 10 mediciones de un mismo bote (Inter) para la muestra IGLv-1. Además de la desviación estándar, RSD y varianza, con lo cual se calculó el valor estadístico F_{exp} .

Component	Unit	IGLv1 intra n=10	Std dev.	Varianza	RSD(%)	IGLv-1 inter n=10	Std dev.	Varianza	RSD(%)	$F_{exp.} = S^2_{inter}/S^2_{intra}$
Rb	ppm	184.200	0.422	0.17777778	0.229	184.100	0.316	0.1	0.172	0.563
Sr	ppm	140.300	0.483	0.23333333	0.344	140.300	0.483	0.23333333	0.344	1.000
Ba	ppm	992.200	6.546	42.84444444	0.660	997.600	7.792	60.71111111	0.781	1.417
Y	ppm	39.800	0.422	0.17777778	1.059	40.000	0.000	0	0.000	0.000
Zr	ppm	184.700	1.947	3.78888889	1.054	185.400	1.174	1.37777778	0.633	0.364
Nb	ppm	12.900	0.316	0.1	2.451	12.800	0.422	0.17777778	3.294	1.778
V	ppm	13.500	1.716	2.94444444	12.711	12.900	0.568	0.32222222	4.400	0.109
Cr	ppm	0.100	0.316	0.1	316.228	0.000	0.000	0	316	0.000
Co	ppm	2.800	0.422	0.17777778	15.058	2.900	0.568	0.32222222	19.574	1.813
Ni	ppm	9.900	0.876	0.76666667	8.844	10.200	0.632	0.4	6.201	0.522
Cu	ppm	5.900	0.568	0.32222222	9.621	5.700	0.483	0.23333333	8.474	0.724
Zn	ppm	33.500	0.527	0.27777778	1.573	33.400	0.516	0.26666667	1.546	0.960
Th	ppm	16.500	0.527	0.27777778	3.194	16.500	0.707	0.5	4.285	1.800
Pb	ppm	17.500	0.850	0.72222222	4.856	17.600	0.699	0.48888889	3.973	0.677

Preparación de tres materiales de referencia “in-house” con rocas ígneas de composición ácida
 procedentes del estado de Sonora, México, utilizando WD-FRX

Tabla 14. Se muestran los resultados obtenidos por WD-FRX para los 10 elementos principales de 10 distintos botes (Intra) contra los resultados de 10 mediciones de un mismo bote (Inter) para la muestra IGLgr-2. Además de la desviación estándar, RSD y varianza, con lo cual se calculó el valor estadístico F_{exp} .

Component	Unit	IGLgr-2 intra n=10	Std dev.	Varianza	RSD(%)	IGLgr-2 inter n=10	Std dev.	Varianza	RSD(%)	$F_{exp}=S2$ inter/S2 intra
SiO ₂	masa%	68.260	0.160	0.02567321	0.239	68.344	0.058	0.00337444	0.085	0.131
TiO ₂	masa%	0.636	0.008	5.9822E-05	1.209	0.636	0.006	3.6178E-05	0.955	0.605
Al ₂ O ₃	masa%	14.573	0.051	0.00256023	0.282	14.590	0.032	0.00104877	0.222	0.410
Fe ₂ O ₃	masa%	3.681	0.020	0.0003945	0.480	3.702	0.019	0.00037573	0.526	0.952
MnO	masa%	0.082	0.002	3.6556E-06	0.636	0.083	0.000	1.7778E-07	0.647	0.049
MgO	masa%	0.877	0.006	3.9511E-05	1.487	0.886	0.010	0.00010766	2.485	2.725
CaO	masa%	2.489	0.006	3.9556E-05	0.248	2.492	0.006	0.000032	0.235	0.809
Na ₂ O	masa%	3.617	0.222	0.04938516	6.183	3.556	0.018	0.00031868	0.503	0.006
K ₂ O	masa%	4.336	0.011	0.00011804	0.237	4.338	0.012	0.00013854	0.273	1.174
P ₂ O ₅	masa%	0.166	0.001	1.2889E-06	0.584	0.166	0.001	1.5111E-06	0.655	1.172
LOI	masa%	1.272	0.045	0.00199556	3.512	1.200	0.058	0.00331111	4.795	1.659

Preparación de tres materiales de referencia “in-house” con rocas ígneas de composición ácida procedentes del estado de Sonora, México, utilizando WD-FRX

Tabla 15. Se muestran los resultados obtenidos por WD-FRX para los 14 elementos traza, de 10 distintos botes (Intra) contra los resultados de 10 mediciones de un mismo bote (Inter) para la muestra IGLgr-2. Además de la desviación estándar, RSD y varianza, con lo cual se calculó el valor estadístico F_{exp} .

Component	Unit	IGLgr-2 intra n=10	Std dev.	Varianza	RSD(%)	IGLgr-2 inter n=10	Std dev.	Varianza	RSD(%)	$F_{exp}=S2_{inter}/S2_{intra}$
Rb	ppm	156.6	0.516	0.26666667	0.330	156.6	0.51639778	0.26666667	0.244	1.000
Sr	ppm	250.5	0.707	0.5	0.282	250.5	0.52704628	0.27777778	0.169	0.556
Ba	ppm	1258.3	19.664	386.677778	1.563	1250.7	16.8262361	283.122222	4.237	0.732
Y	ppm	45.8	0.422	0.17777778	0.921	46.2	0.63245553	0.4	1.585	2.250
Zr	ppm	315.5	4.972	24.722222	1.576	318.8	3.61478446	13.066667	1.146	0.529
Nb	ppm	12.1	0.316	0.1	2.613	12.2	0.42163702	0.17777778	1.628	1.778
V	ppm	49.4	1.174	1.37777778	2.376	50	0.66666667	0.44444444	1.126	0.323
Cr	ppm	10.7	8.782	77.122222	82.074	5.6	7.33636301	53.822222	199.211	0.698
Co	ppm	7.3	0.483	0.23333333	6.617	6.9	0.31622777	0.1	5.742	0.429
Ni	ppm	14.8	0.422	0.17777778	2.849	14.7	0.48304589	0.23333333	3.164	1.313
Cu	ppm	8.5	0.527	0.27777778	6.201	8.1	0.56764621	0.32222222	7.445	1.160
Zn	ppm	56.7	0.483	0.23333333	0.852	56.9	0.56764621	0.32222222	1.374	1.381
Th	ppm	17.1	0.994	0.98888889	5.815	16.7	0.67494856	0.45555556	4.26	0.461
Pb	ppm	17	0.943	0.88888889	5.546	16.7	1.05934991	1.12222222	5.284	1.263

Preparación de tres materiales de referencia “in-house” con rocas ígneas de composición ácida
procedentes del estado de Sonora, México, utilizando WD-FRX

Tabla 16. Se muestran los resultados obtenidos por WD-FRX para los 10 elementos principales de 10 distintos botes (Intra) contra los resultados de 10 mediciones de un mismo bote (Inter) para la muestra IGLgr-3. Además de la desviación estándar, RSD y varianza, con lo cual se calculó el valor estadístico F_{exp} .

Component	Unit	IGLgr-3 intra n=10	Std dev.	Varianza	RSD(%)	IGLgr-3 inter n=10	Std dev.	Varianza	RSD(%)	$F_{exp}=S^2_{inter}/S^2_{intra}$
SiO ₂	masa%	75.900	0.052	0.00269317	0.068	75.877	0.086	0.00736182	0.113	2.734
TiO ₂	masa%	0.130	0.004	1.8767E-05	3.330	0.129	0.002	6.2333E-06	1.931	0.332
Al ₂ O ₃	masa%	12.773	0.033	0.00111366	0.261	12.755	0.037	0.00137557	0.291	1.235
Fe ₂ O ₃	masa%	1.507	0.006	3.0844E-05	0.369	1.503	0.009	7.4844E-05	0.576	2.427
MnO	masa%	0.030	0.001	7.6667E-07	2.928	0.029	0.001	6.7778E-07	2.810	0.884
MgO	masa%	0.097	0.004	1.7167E-05	4.294	0.100	0.007	5.1567E-05	7.160	3.004
CaO	masa%	0.518	0.003	7.8333E-06	0.541	0.516	0.003	8.2222E-06	0.556	1.050
Na ₂ O	masa%	3.599	0.017	0.00030271	0.483	3.588	0.029	0.00085801	0.816	2.834
K ₂ O	masa%	5.049	0.012	0.00014143	0.236	5.048	0.020	0.00040934	0.401	2.894
P ₂ O ₅	masa%	0.008	0.001	3.2222E-07	7.008	0.008	0.000	2.2222E-07	5.893	0.690
LOI	masa%	0.451	0.023	0.00052111	5.062	0.427	0.024	0.00055667	5.525	1.068

Preparación de tres materiales de referencia “in-house” con rocas ígneas de composición ácida procedentes del estado de Sonora, México, utilizando WD-FRX

Tabla 17. Se muestran los resultados obtenidos por WD-FRX para los 14 elementos traza, de 10 distintos botes (Intra) contra los resultados de 10 mediciones de un mismo bote (Inter) para la muestra IGLgr-3. Además de la desviación estándar, RSD y varianza, con lo cual se calculó el valor estadístico F_{exp} .

Component	Unit	IGLgr-3 intra n=10	Std dev.	Varianza	RSD(%)	IGLgr-3 inter n=10	Std dev.	Varianza	RSD(%)	$F_{exp}=S^2_{inter}/S^2_{intra}$
Rb	ppm	195.3	0.483	0.23333333	0.255	195.2	0.422	0.17777778	0.196	0.762
Sr	ppm	32.9	0.316	0.1	0.634	32.9	0.316	0.1	0.639	1.000
Ba	ppm	246	5.981	35.777778	2.399	244	3.232	10.444444	1.278	0.292
Y	ppm	45	0.471	0.22222222	1.092	45.2	0.422	0.17777778	0.474	0.800
Zr	ppm	170.1	5.021	25.211111	2.833	169.9	4.408	19.433333	2.532	0.771
Nb	ppm	17.9	0.316	0.1	0.692	17.9	0.316	0.1	1.328	1.000
V	ppm	8.4	0.699	0.48888889	9.395	7.3	1.160	1.3444444	15.552	2.750
Cr	ppm	6.9	14.731	216.988889	213.223	0	0.000	0	0	0.000
Co	ppm	2.3	0.483	0.23333333	19.696	2.3	0.483	0.23333333	24.53	1.000
Ni	ppm	11.2	0.789	0.62222222	6.029	10.8	0.632	0.4	4.406	0.643
Cu	ppm	4.9	0.568	0.32222222	7.606	4.6	0.516	0.26666667	6.852	0.828
Zn	ppm	34	0.471	0.22222222	1.165	34.2	0.422	0.17777778	0.983	0.800
Th	ppm	19.3	0.483	0.23333333	2.514	19.2	0.632	0.4	3.469	1.714
Pb	ppm	18.5	0.850	0.72222222	4.505	18.7	0.483	0.23333333	2.642	0.323