

MODELO ANAL6TICO PARA EL AN6LISIS QU6MICO DE COMPONENTES MAYORES EN ROCAS POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X

Liberto de Pablo-Gal6n* y
Patricia Altuzar-Coello*

RESUMEN

El an6lisis qu6mico de los componentes mayores Si, Al, Fe, Ca, Mg, K y Ti de las rocas, puede determinarse con una precisi6n superior a una desviaci6n est6ndar de la concentraci6n real del componente por fluorescencia de rayos x sobre muestras pulverizadas y prensadas. El modelo propuesto fue desarrollado utilizando rocas de mineralog6a y composici6n qu6mica similares a las que se analizar6a: diorita, granito, bauxita, granodiorita, andesita, caliza, peridotita, basalto, serpentina y dunita, y los minerales biotita, anortoclasa, flogopita y hematita, cubriendo composiciones entre los l6mites desde 0 hasta 75.80% SiO₂, 55.00% Al₂O₃, 95.16% Fe₂O₃, 50.90% CaO, 49.80% MgO, 6.20% Na₂O, 10.00% K₂O, 2.78% TiO₂ y hasta 46.70% de vol6tiles en forma de CO₂ y H₂O.

De los datos experimentales de intensidad neta-concentraci6n, se calcul6 las ecuaciones correspondientes y los factores proporcionales al efecto interelemental entre los componentes; las concentraciones quedaron expresadas de la manera siguiente: (1) MgO = (MgO)C - 0.9453 + 0.0043 Al₂O₃ + 0.1345 Fe₂O₃ + 0.0166 CaO + 0.0274 K₂O + 0.0129 TiO₂ + 0.1275 Na₂O; (2) Al₂O₃ = (Al₂O₃)C + 0.5302 - 0.0155 SiO₂ + 0.0415 Fe₂O₃ + 0.0089 CaO + 0.0007 MgO + 0.3892 K₂O + 0.3185 TiO₂ - 0.2150 Na₂O; (3) SiO₂ = (SiO₂)C - 1.8214 + 0.1809 Al₂O₃ + 0.6013 Fe₂O₃ + 0.0766 CaO - 0.0387 MgO + 0.6412 K₂O - 4.0676 TiO₂ - 0.6661 Na₂O; (4) K₂O = (K₂O)C - 0.0899 + 0.0012 SiO₂ + 0.0109 Al₂O₃ + 0.0457 Fe₂O₃ + 0.0063 CaO - 0.0065 MgO - 0.2813 TiO₂ - 0.0348 Na₂O; (5) CaO = (CaO)C + 0.0818 - 0.0064 SiO₂ - 0.0073 Al₂O₃ + 0.0242 Fe₂O₃ - 0.0039 MgO + 0.0870 K₂O + 0.0385 TiO₂ - 0.0166 Na₂O; (6) TiO₂ = (TiO₂)C + 0.0005 - 0.0009 SiO₂ + 0.0015 Al₂O₃ + 0.0061 Fe₂O₃ + 0.0003 CaO - 0.0003 MgO + 0.0159 K₂O - 0.0076 Na₂O; (7) Fe₂O₃ = (Fe₂O₃)C + 1.0686 - 0.0151 SiO₂ - 0.0092 Al₂O₃ - 0.0149 CaO - 0.0305 MgO + 0.2050 K₂O - 0.4598 TiO₂ - 0.1076 Na₂O.

Las concentraciones no modificadas por efectos interelementales quedaron representadas por las ecuaciones subsecuentes: (1) (MgO)C = - 0.914958 + 0.000715 I; (2) (Al₂O₃)C = - 2.617765 + 0.000545 I; (3) (SiO₂)C = - 0.782606 + 5.187670 I - 0.049208 I² - 0.001130 I³; (4) (K₂O)C = - 0.072114 + 0.094216 I + 0.000272 I²; (5) (CaO)C = - 0.170011 + 0.067614 I - 0.000014 I²; (6) (TiO₂)C = - 0.003386 + 0.035264 I - 0.000078 I² + 0.000002 I³; (7) (Fe₂O₃)C = - 0.036066 + 0.074904 I + 0.000242 I².

Se aplica las ecuaciones desde rocas 6cidas hasta ultrab6sicas, pero la precisi6n del an6lisis se incrementa, sustancialmente, si las rocas que se comparan son de igual mineralog6a, contenidos de Mg y Al, y si el Al est6 en la misma forma de coordinaci6n. En el modelo, la desviaci6n a largo tiempo del espectr6metro, as6 como las intensidades, son medidas respecto a una roca, basalto, cuyas intensidades fueron controladas estad6sticamente; de manera que el modelo presentado es aplicable a cualquier espectr6metro comparable.

Palabras clave: geoqu6mica, an6lisis de roca entera, modelo anal6tico, componentes mayores, fluorescencia de rayos x.

ABSTRACT

The chemical analysis of the major rock components Si, Al, Fe, Ca, Mg, K, and Ti can be determined with a precision superior to that of one standard deviation of the real concentration by x-ray fluorescence on pulverized and pressed material. The proposed model was developed using rocks of mineral and chemical composition similar to the unknown samples, and included diorite, granite, bauxite, granodiorite, andesite, limestone, peridotite, basalt, serpentine, and dunite, and the minerals biotite, anorthoclase, phlogopite, and hematite, covering compositions between the limits of 0 to 75.8% SiO₂; 55.00% Al₂O₃; 95.16% Fe₂O₃; 50.90% CaO; 49.80% MgO; 6.2% Na₂O; 10.00% K₂O; 2.78% TiO₂, and 46.70% volatiles as CO₂ and H₂O.

From the net intensity-concentration experimental data, the respective equations and factors proportional to the interelemental effect between the components were calculated. The concentrations were expressed by the following equations: (1) MgO = (MgO)C - 0.9453 + 0.0043 Al₂O₃ + 0.1345 Fe₂O₃ + 0.0166 CaO + 0.0274 K₂O + 0.0129 TiO₂ + 0.1275 Na₂O; (2) Al₂O₃ = (Al₂O₃)C + 0.5302 - 0.0155 SiO₂ + 0.0415 Fe₂O₃ + 0.0089 CaO + 0.007 MgO + 0.3892 K₂O + 0.3185 TiO₂ - 0.2150 Na₂O; (3) SiO₂ = (SiO₂)C - 1.8214 + 0.1809 Al₂O₃ + 0.6013 Fe₂O₃ + 0.0766 CaO -

* Instituto de Geolog6a, Universidad Nacional Aut6noma de M6xico,
Ciudad Universitaria, Delegaci6n Coyoac6n, 04510 M6xico, D. F.

$0.0387 \text{ MgO} + 0.6412 \text{ K}_2\text{O} - 4.0676 \text{ TiO}_2 - 0.6661 \text{ Na}_2\text{O}$; (4) $\text{K}_2\text{O} = (\text{K}_2\text{O})\text{C} - 0.0899 + 0.0012 \text{ SiO}_2 + 0.0109 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0.0457 \text{ Fe}_2\text{O}_3 + 0.0063 \text{ CaO} - 0.0065 \text{ MgO} - 0.2813 \text{ TiO}_2 - 0.0348 \text{ Na}_2\text{O}$; (5) $\text{CaO} = (\text{CaO})\text{C} + 0.0818 - 0.0064 \text{ SiO}_2 - 0.0073 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0.0242 \text{ Fe}_2\text{O}_3 - 0.0039 \text{ MgO} + 0.0870 \text{ K}_2\text{O} + 0.0385 \text{ TiO}_2 - 0.0166 \text{ Na}_2\text{O}$; (6) $\text{TiO}_2 = (\text{TiO}_2)\text{C} + 0.0005 - 0.0009 \text{ SiO}_2 + 0.0015 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0.0061 \text{ Fe}_2\text{O}_3 + 0.0003 \text{ CaO} - 0.0003 \text{ MgO} + 0.0159 \text{ K}_2\text{O} - 0.0076 \text{ Na}_2\text{O}$; (7) $\text{Fe}_2\text{O}_3 = (\text{Fe}_2\text{O}_3)\text{C} + 1.0686 - 0.0151 \text{ SiO}_2 - 0.0092 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 0.0149 \text{ CaO} - 0.0305 \text{ MgO} + 0.2050 \text{ K}_2\text{O} - 0.4598 \text{ TiO}_2 - 0.1076 \text{ Na}_2\text{O}$.

The concentrations not corrected by interelemental effect are expressed by the equations: (1) $(\text{MgO})\text{C} = -0.914958 + 0.000715 \text{ I}$; (2) $(\text{Al}_2\text{O}_3)\text{C} = -2.617765 + 0.000545 \text{ I}$; (3) $(\text{SiO}_2)\text{C} = -0.782606 + 5.187670 \text{ I} - 0.049208 \text{ I}^2 - 0.001130 \text{ I}^3$; (4) $(\text{K}_2\text{O})\text{C} = -0.072114 + 0.094216 \text{ I} + 0.000272 \text{ I}^2$; (5) $(\text{CaO})\text{C} = -0.170011 + 0.067614 \text{ I} - 0.000014 \text{ I}^2$; (6) $(\text{TiO}_2)\text{C} = -0.003386 + 0.035264 \text{ I} - 0.000078 \text{ I}^2 + 0.000002 \text{ I}^3$; (7) $(\text{Fe}_2\text{O}_3)\text{C} = -0.036066 + 0.074904 \text{ I} + 0.000242 \text{ I}^2$.

The equations can be applied to rocks varying from acid to ultrabasic composition, but the precision of the analysis is higher if the rocks compared are similar in mineralogy and Mg and Al content and if Al has the same coordination number. In this model, the long time deviation of the spectrometer and the intensities are measured with respect to a reference basalt, of statistically smoothed intensities. Such a model can then be applied to any comparable x-ray fluorescence spectrometer.

Key words: geochemistry, whole-rock analysis, analytical model, major components, x-ray fluorescence.

INTRODUCCIÓN

El análisis instrumental redujo, notablemente, el tiempo y costo del análisis químico de rocas y minerales; esto permitió la investigación de series completas de ellos y permitió, además, elucidar sus procesos formativos y petrológicos, a través del estudio de sus tendencias de variación química. Tomando en consideración que la composición de las rocas es variable, no basta con obtener, de unas cuantas muestras, una composición promedio, que represente una formación o un fenómeno petrológico; sino que es más significativo conocer la variación de su composición. Con este propósito, en el presente artículo se desarrolla un modelo para el análisis químico de rocas y minerales por fluorescencia de rayos x, sistematizado de tal manera que permita la determinación rápida de series de rocas.

En la espectrometría por fluorescencia de rayos x, la radiación característica que se produce al irradiar la roca es de una intensidad proporcional a la concentración del elemento químico que la genera. Esta concentración puede calcularse por medio de las ecuaciones que se menciona a continuación:

1.- Ecuaciones fundamentales, particularmente la de Shiraiwa y Fujimo (1966), en la cual se considera que la intensidad depende de la longitud de onda, el coeficiente de absorción de masa, la posibilidad de transferencia de electrones de uno a otro nivel atómico, la eficiencia de la fluorescencia y de la detección, la distribución espectral de la radiación incidente, la concentración del elemento, la composición del material, los efectos del segundo y del tercer elementos y de la absorción de la radiación, por componentes diferentes al analizado.

2.- Ecuaciones empíricas, derivadas de las ecuaciones fundamentales, en las cuales la intensidad medida para la radiación característica del elemento es la suma de la excitación primaria y del incremento secundario, producido por un segundo elemento, a su vez excitado por la radiación incidente o por la radiación característica de otro elemento. Distintos autores propusieron varias ecuaciones (Shermann, 1955, 1959; Criss y Birks, 1968; Stephenson, 1971; Tertian, 1972; Rasberry y Heinrich, 1974; Laquitton y Parrish, 1977; Mantler y Ebel, 1980). En ellas, se incorpora un factor de corrección, proporcional a la influencia interelemental o de un componente sobre el componente analizado (Criss y Birks, 1968; Jenkins, 1974; Rasberry y Heinrich, *op. cit.*; Lachance, 1979). La imposibili-

dad de establecer sistemas experimentales para algunos elementos, *e.g.*, Na - O, obliga, en algunos casos, a usar factores calculados o experimentales, que incluyen efectos adicionales de otros elementos, volátiles, disolventes, etc. (de Jongh, 1975, 1979; Lachance, 1979).

3.- Ecuaciones simplificadas, derivadas de las ecuaciones fundamentales, que incorporan los conceptos de longitud de onda efectiva, en lugar de espectro del tubo (Sherman, 1955; Jenkins y DeVries, 1970; Jenkins, 1974; Murata y Shibahara, 1981); el factor geométrico se sustituye por una constante, se ignora los efectos del segundo y del tercer elementos, y se relaciona la absorción total a las absorciones individuales de masa.

El modelo que se propone en este artículo queda incluido en el segundo caso, el de las ecuaciones empíricas. En su deducción, se consideró que la concentración del componente analizado es proporcional a la intensidad de su radiación característica y a los efectos que sobre ella tienen los otros componentes de la roca. En este contexto, adquieren importancia la composición química y la mineralogía de la roca.

La composición química afecta la precisión del análisis. El modelo propuesto se aplica al análisis de los componentes mayores de la roca, Si, Al, Fe, Ca, Mg, K y Ti, de energía baja de excitación o longitud de onda larga de la radiación característica, contenidos en matrices normalmente de poca absorción. Puesto que la energía para excitar a un elemento y producir la radiación primaria característica es suficiente para, a su vez, excitar a otro elemento de menor número atómico, ocurrirán efectos interelementales apreciables de los elementos más ligeros sobre los más pesados. Así, el O modificaría la intensidad de la radiación característica del Na, éste, a su vez, la del Mg, etc.; por ejemplo, la del Al estaría influenciada, progresivamente, por Si, Mg, Na y O, que a su vez ya estarían igual y afectados proporcionalmente (de Pablo-Galán, 1979). Si, como suele suceder, se compara rocas anhidras con hidratadas o carbonatadas, o de contenido diferente de oxígeno, la precisión y confiabilidad del análisis quedarán afectadas.

La mineralogía de la roca también es importante; por ello es necesario que sea similar en las rocas que se compara. Los minerales tienen composición y estructura, por lo tanto, es obvio que, para concentraciones iguales, la intensidad medida será diferente si la coordinación del elemento analizado es distinta, o si la concentración de otros elementos a su alre-

Tabla 3.- Composición química elemental de las rocas.

ROCA	COMPOSICIÓN (% EN PESO)								
	Si	Al	Fe	Ca	Mg	Na	K	Ti	O
BIOTITA	16.11	10.26	3.11	0.32	2.77	0.22	7.30	1.53	35.76
DIORITA DRN	24.65	9.22	2.72	5.06	2.71	2.23	1.41	0.67	44.55
GRANITO G2	32.41	8.16	1.85	1.39	0.45	3.07	3.69	0.29	48.36
BAUXITA BXN	2.81	29.10	4.06	0.21	0.01	0.01	0.01	1.67	53.53
GRANODIORITA GSP1	31.51	8.07	2.98	1.47	0.59	2.09	4.57	0.40	47.81
ANDESITA AGV1	27.62	9.09	4.65	3.51	0.90	3.15	2.37	0.63	47.09
CALIZA DOL 88 A	0.56	0.10	0.20	21.50	12.85	0.01	0.10	0.01	51.86
CALIZA ARC 1B	2.30	0.59	0.52	36.36	0.22	0.03	0.21	0.03	48.02
PERIDOTITA PCC1	19.61	0.39	5.70	0.31	26.11	0.01	0.00	0.01	46.38
FELDESPATO SÓDICO 99A	30.53	10.84	0.05	1.53	0.01	4.60	4.32	0.01	47.73
BASALTO BCR1	25.35	7.21	9.28	4.94	2.11	2.46	1.40	1.35	46.04
GRANITO GH	35.49	6.61	0.29	0.49	0.02	2.86	3.95	0.05	48.96
SERPENTINA UBN	18.45	1.58	3.86	0.80	21.11	0.07	0.02	0.07	47.51
FLOGOPITA	17.93	8.15	1.40	0.07	12.31	0.09	8.30	1.00	40.40
GRANITO GA	32.73	7.67	0.95	1.75	0.57	2.63	3.35	0.23	48.17
BASALTO BR	17.89	5.40	4.60	9.86	8.01	2.26	1.16	1.56	41.09
DUNITA DTS	19.03	0.13	6.02	0.00	30.04	0.03	0.00	0.01	44.57
MINERAL DE HIERRO 27E	1.71	0.00	66.55	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	30.55

Las rocas usadas son estándares o tipos internacionales, procedentes del U. S. Geological Survey (Flanagan, 1967, 1969), U. S. National Bureau of Standards (1970) y del Centre de Recherches Petrographiques et Géochimiques (Roubault *et al.*, 1970). Su composición se indica en las Tablas 2 y 3. El modelo incluye rocas con un contenido alto de cuarzo y feldespatos, como los granitos GH y GA y la granodiorita GSP1; rocas con un contenido mediano de sílice, como la andesita AGV1 y los basaltos BCR1 y BR; rocas ultrabásicas, del tipo de peridotita PCC1, serpentina UBN y dunita DTS; rocas sedimentarias, representadas por la caliza arcillosa 1B y dolomítica 88A y la bauxita BXN; y minerales del tipo de la micas biotita y flogopita, anortoclasa 99A y hematita 27E. En términos de composición, se cubre contenidos desde un número cercano a 0 hasta 75.80% SiO₂; 55.00% Al₂O₃; 95.16% Fe₂O₃; 50.90% CaO; 49.80% MgO; 6.20% Na₂O; 10.00% K₂O; 2.78% TiO₂; y 46.70% de volátiles en forma de H₂O o de CO₂.

PREPARACIÓN DE MUESTRAS

Las rocas tipos empleadas para deducir el modelo, estaban pulverizadas finamente y no requirieron más tratamiento que mezclarlas con el aglutinante (alcohol polivinílico o el polímero Elvacite Dupont) y prensarlas sobre un respaldo de ácido bórico; de este modo la superficie de la pastilla queda suave y brillante. En su aplicación, las rocas problema fueron molidas a -325 mallas, en molino centrífugo de acero, no sobre ágata.

En este modelo no se aplica la preparación de rocas por disolución en fundentes. Las razones para ello fueron que: (1) se destruiría la estructura de los minerales y se reduciría los efectos interelementales (Czamanske *et al.*, 1966); (2) se impediría analizar los componentes mayores entre límites amplios, sin bajar los niveles de concentración, particularmente de los componentes menores; (3) se modificaría el estado de oxidación y la concentración de los elementos volátiles; (4) se modificaría la base de cálculo y el carácter higroscópico de los vidrios, deteriorando sus superficies; (5) no se tendría un proceso analítico simple, aceptablemente preciso.

MODELO MATEMÁTICO

El modelo matemático aplicado al cálculo de las ecuaciones intensidad - concentración fue el siguiente:

1. Cálculo de la intensidad neta de la radiación característica, deduciendo, del máximo, el fondo a la misma longitud

de onda y tomando éste como el promedio de los valores, a ambos lados del máximo. Corrección de esta intensidad, por la variación a largo tiempo del espectrómetro, medida con el basalto tipo, multiplicándola por el factor que resulta de dividir la intensidad del componente j, medida en el basalto tipo, cuando se hace el análisis entre la intensidad para el mismo componente que se empleó para establecer las ecuaciones.

2. Estadística de los valores intensidad - concentración, calculando la media, desviación estándar, variancia, coeficiente de variación, error de la media, límites de confianza a 95 y a 99%, distribución, simetría y frecuencia relativa, poniendo en una gráfica los valores. Aquí se distingue entre valores aceptables, indicativos de una relación intensidad - concentración satisfactoria, valores no aceptables, posiblemente por causas atribuibles al equipo, la preparación de la roca, el operario, etc., y valores que serían aceptables si fuesen corregidos por los efectos de la composición misma de la roca.

3. Cálculo de la ecuación intensidad - concentración: concentración calculada = constante + AI + BI² + CI³ + ... + KIⁿ, por regresión polinómica.

4. Cálculo del valor residual o diferencia entre las concentraciones real y calculada. El valor residual se atribuye al efecto sobre la intensidad medida de la radiación característica de los otros componentes de la roca. Así, se establece un sistema complejo de ecuaciones, una para cada roca, en las cuales el valor residual es igual a la suma de los productos de las concentraciones, por los efectos interelementales de los componentes sobre el analizado. Su resolución, por regresión múltiple, determinó los factores proporcionales al efecto interelemental. Expresado simbólicamente, se maneja las ecuaciones siguientes: (1) res = conc real - conc calc; (2) res = SiO₂ (CaO/SiO₂) + Al₂O₃ (CaO/Al₂O₃) + ..., como ejemplo en el caso del CaO.

5. Se incorpora los factores a una nueva ecuación intensidad - concentración, que toma la forma: conc real = conc calc + res, en la cual la concentración calculada se sustituye de las ecuaciones deducidas en el punto 3 citado antes, y el valor residual por las indicaciones en el párrafo que precede.

6. Las nuevas ecuaciones aplicadas a las distintas rocas son manejadas estadísticamente, para determinar su precisión y confiabilidad. El cálculo de las concentraciones es iterativo.

DATOS EXPERIMENTALES E INTERPRETACIÓN

MAGNESIO

Es el elemento de menor número atómico y, aparentemente, está menos sujeto a los efectos de los otros componentes de la roca. Los límites de composición cubiertos varían desde 0% en el mineral de hierro (hematita), hasta 49.80% MgO en la dunita (Tablas 2 y 3). De los datos del coeficiente de absorción de masa (International Union of Crystallography, 1968) y de contribución a la absorción (Tabla 4), se deduce que a la longitud de onda característica del Mg, el O es el componente que mayor efecto de absorción ejerce. Los contenidos de oxígeno varían desde 30.55%, en la hematita, hasta 44.57% en la

Tabla 4.- Coeficiente de absorción de masa a las longitudes de onda

Table with columns: ROCA, COMP/LONG., SI, AL, FE, CA, MG, NA, K, TI, O TOTAL. Lists various rock types and their absorption coefficients for different elements and wavelengths.

dunita y hasta 53.53% en la bauxita (Tabla 3).

Los datos intensidad - concentración de MgO (Figura 1) muestran una correlación prácticamente lineal y solamente la serpentina (35.00% MgO) y la peridotita (43.28% MgO) producen intensidades ligeramente menores que lo que se esperaba. La ecuación que se calcula (Tabla 5) es $MgO = -0.914958 + 0.000715 I$, válida entre los límites desde 0 hasta 49.80% MgO (Figura 2). Su aplicación produjo valores residuales inferiores a una desviación estándar de la concentración real para la totalidad de las rocas, excepto para la flogopita y para la caliza dolomítica, en las cuales fueron de 1.5 y 1.6, respectivamente. Las contribuciones a la absorción (Tabla 4) son altas para Fe y O en la peridotita y en la serpentina, para Ca y O en la caliza y para K y O en la flogopita.

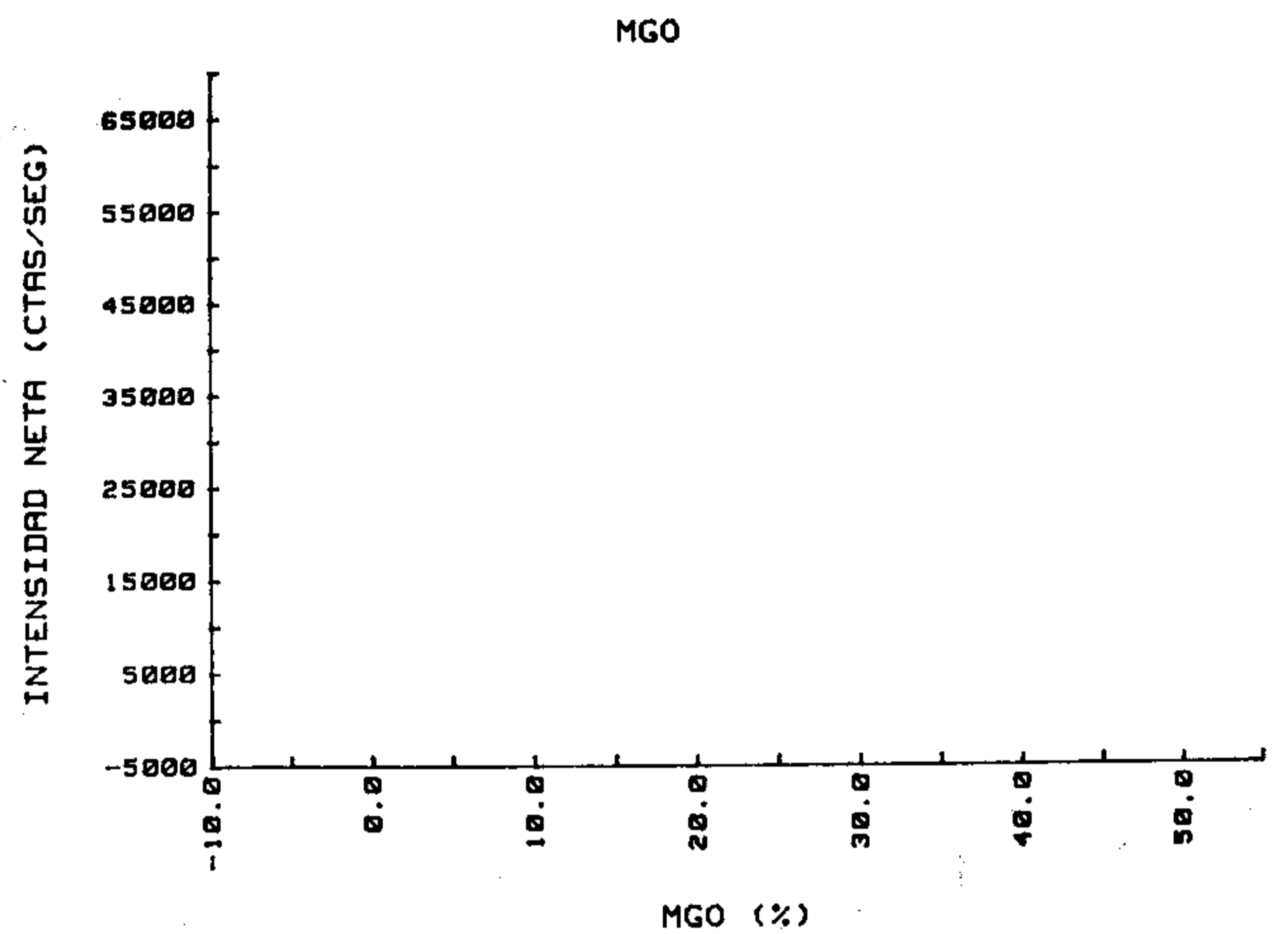


Figura 1.- Relación intensidad - concentración de MgO, para las rocas indicadas en las Tablas 2 y 3. Las intensidades que más se desvían corresponden a serpentina (35.00% MgO), peridotita (43.28% MgO) y dunita (49.80% MgO).

De los valores residuales y de las concentraciones se calculó los efectos interelementales indicados en la Tabla 6. Con ellos la correlación intensidad - concentración queda definida por la ecuación $MgO = (MgO)C - 0.9453 + 0.0043 Al_2O_3 + 0.1345 Fe_2O_3 + 0.0166 CaO + 0.0274 K_2O + 0.0129 TiO_2 + 0.1275 Na_2O$, en la cual $(MgO)C$ corresponde a la concentración calculada y $Al_2O_3, Fe_2O_3,$ etc., a las concentraciones de los demás componentes de la roca. Su aplicación produce valores residuales inferiores a una desviación estándar de la concentración real de MgO, entre límites desde 0 hasta 49.80% MgO, para rocas que contienen entre 0 y 75.80% $SiO_2, 20.50% Al_2O_3, 8.61% Fe_2O_3, 50.90% CaO, 6.20% Na_2O, 8.80% K_2O$ y 1.67% TiO_2 .

Tabla 5.- Ecuaciones intensidad - concentración.

Table with columns: COMPONENTE, CONSTANTE, ECUACIÓN* (A, B, C). Lists regression coefficients for various components.

* La ecuación general es: Concentración = constante + AI + BI² + CI³

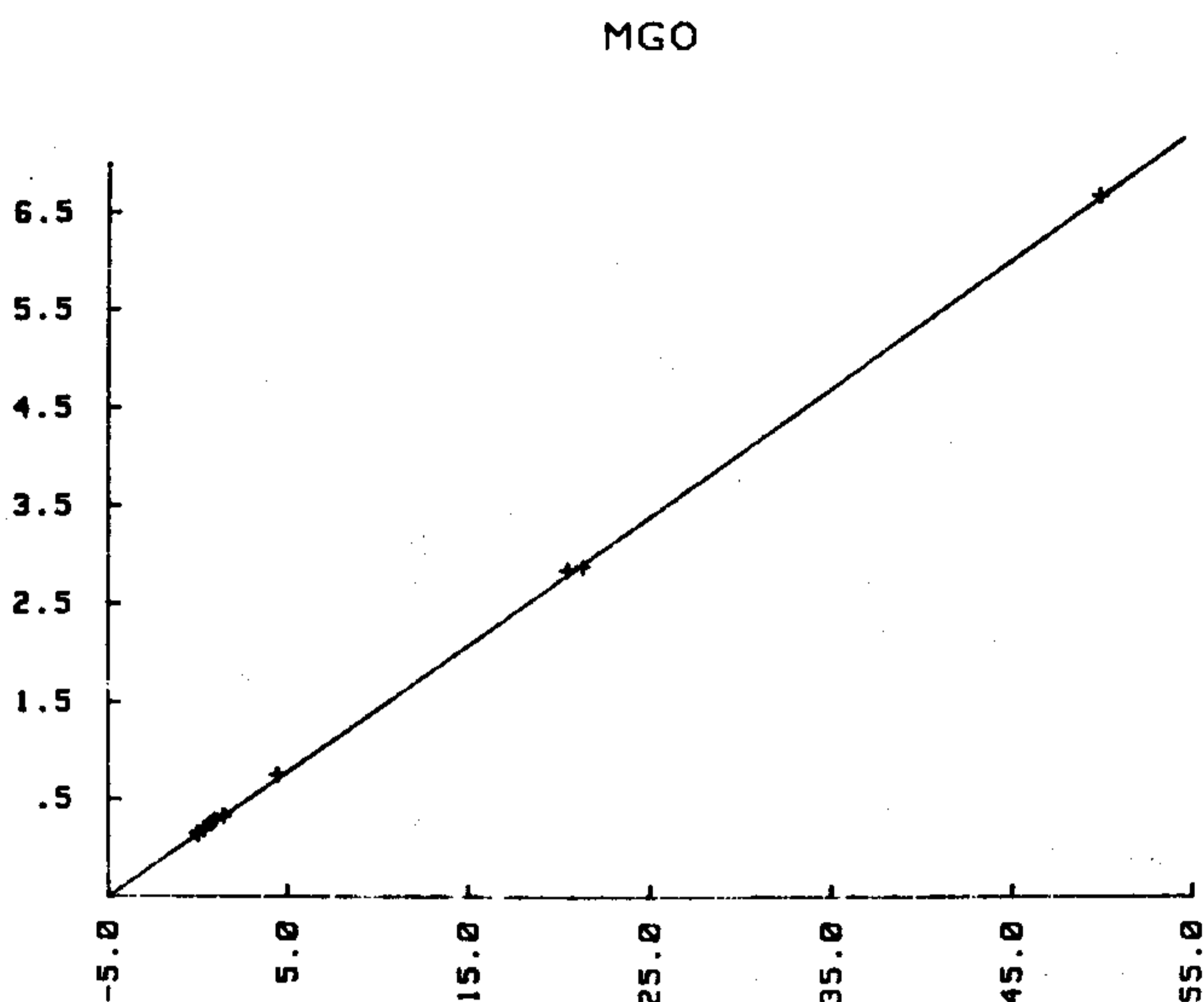


Figura 2.- Relación intensidad neta - concentración de MgO, calculada por regresión de los valores representados en la Figura 1. Corresponde a la ecuación $MgO = -0.914958 + 0.000715 I$, válida entre límites desde 0 hasta 49.80% MgO.

ALUMINIO

El aluminio tiene un número atómico progresivamente más alto, por lo tanto, se esperaría que su radiación característica estuviese sujeta a efectos de absorción por O, Na y Mg. Los límites de composición cubiertos varían desde 0% Al₂O₃ en la hematita (Tabla 2), hasta 55.00% en la bauxita. De los datos de contribución a la absorción (Tabla 4) se deduce que a la longitud Al K α afectan el O, Na, Mg, Fe y Ca. El primero siempre está en concentraciones altas (Tabla 3) que varían entre 30.55 y 53.53% de O; los demás suelen estar en concentraciones bajas, o en concentraciones altas de Al, acompañadas de valores bajos de Mg o Ca.

Los datos experimentales intensidad - concentración de Al₂O₃ corresponden a una correlación lineal entre los límites desde 0 hasta 55.00% Al₂O₃ (Figura 3). En la flogopita (15.40% Al₂O₃) y la biotita (19.40% Al₂O₃) la intensidad es menor que lo que se pensaría, relativa a las demás rocas granito GH (12.50% Al₂O₃), basalto BCR (13.63% Al₂O₃), granito GA (14.50% Al₂O₃) y granito G2 (15.42% Al₂O₃). Ello se atribuye a la coordinación octaédrica del Al en las micas, la cual conlleva una mayor concentración de oxígeno a su alrededor y, por tanto, un efecto mayor de absorción de masa, respecto a su coordinación tetraédrica en los feldespatos y plagioclasas presentes en las demás rocas.

La ecuación intensidad - concentración que se calcula es la siguiente: $Al_2O_3 = -2.617765 + 0.000545 I$ (Figura 4, Ta-

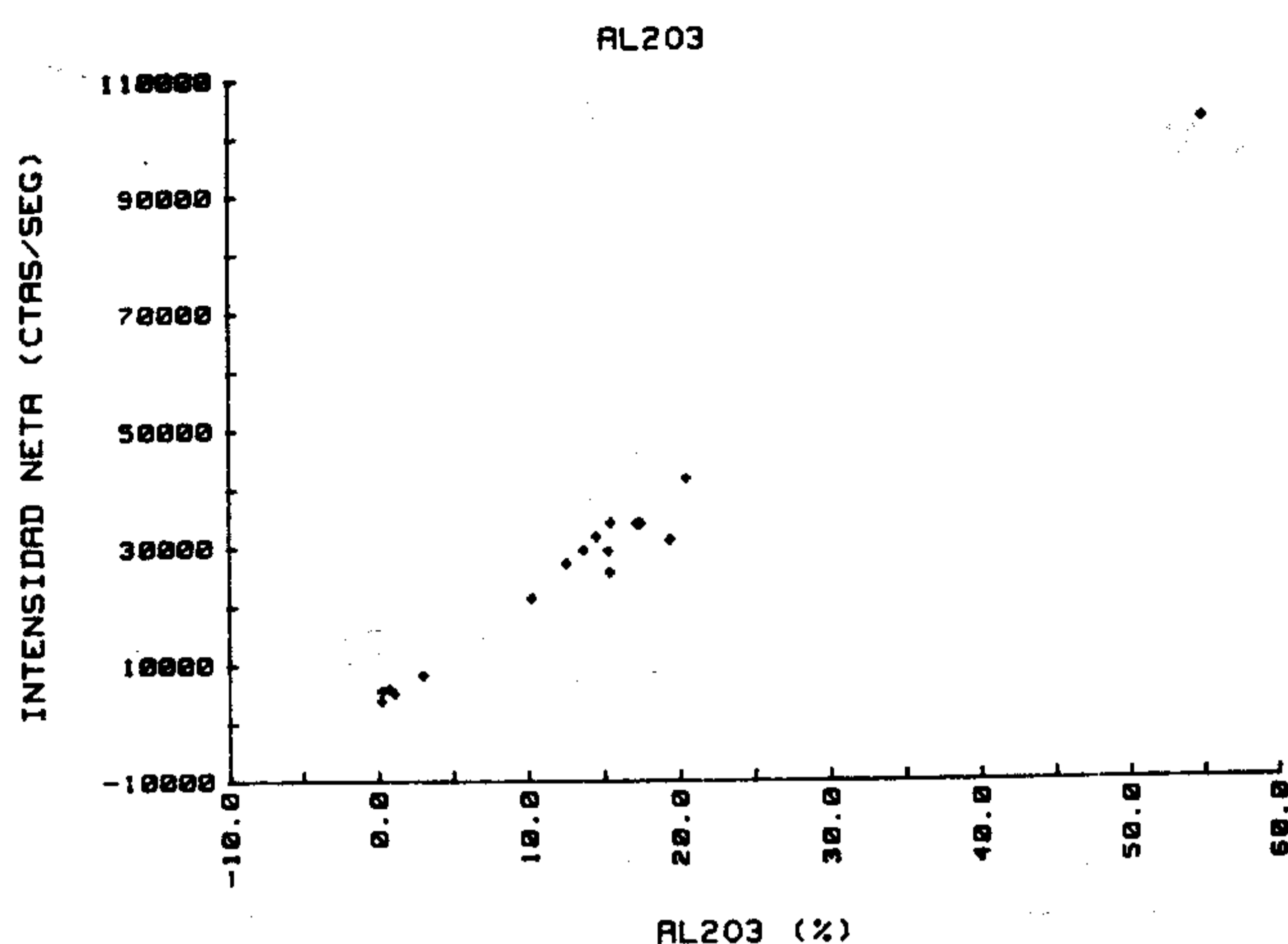


Figura 3.- Relación intensidad - concentración de Al₂O₃. Las intensidades son bajas para flogopita (15.40% Al₂O₃) y biotita (19.40%), y ligeramente altas para granito GH (12.50%), basalto BCR (13.63%), granito GA (14.50%) y granito G2 (15.42%), indicando efectos mineralógicos y de estructura.

bla 5). Su aplicación produce valores residuales inferiores a una desviación estándar de la concentración real para las diferentes rocas, excepto las micas. Con los factores interelementales calculados (Tabla 6), la ecuación final adquiere la forma siguiente: $Al_2O_3 = (Al_2O_3)C + 0.5302 - 0.0155 SiO_2 + 0.0415 Fe_2O_3 + 0.0089 CaO + 0.0007 MgO + 0.3892 K_2O + 0.3185 TiO_2 - 0.2150 Na_2O$. Aplicada a las diferentes rocas, entre los límites (Tabla 2) desde 0 Al₂O₃ hasta 55.00%, produce valores residuales inferiores a una desviación estándar de la concentración entre 0 y 75.80% SiO₂, 13.27% Fe₂O₃, 50.90% CaO, 43.28% MgO, 6.20% Na₂O, 5.51% K₂O y 2.78% TiO₂.

SILICIO

Desde el punto de vista de la absorción, se esperaría

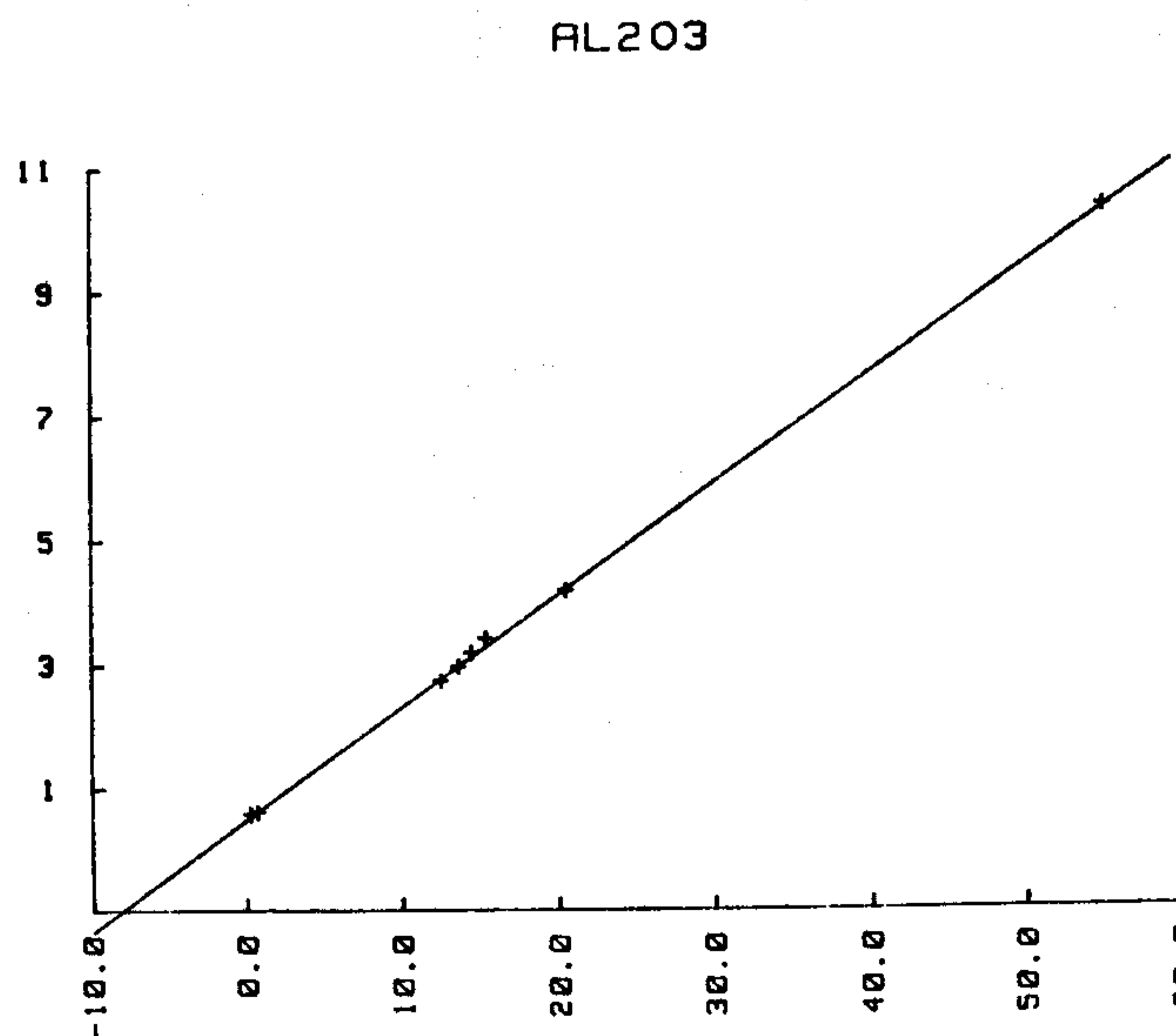


Figura 4.- Relación intensidad neta - concentración de Al₂O₃, calculada por regresión. Corresponde a la ecuación $Al_2O_3 = -2.617765 + 0.000545 I$, aplicable entre 0 y 55.00% Al₂O₃.

Tabla 6.- Factores de corrección interelemental.

COMPONENTE	CONSTANTE	FACTORES							
		Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
MgO	-0.945	0.127	0.000	0.004	0.000	0.027	0.016	0.013	0.134
Al ₂ O ₃	0.530	-0.215	0.007	0.000	-0.015	0.389	0.009	0.318	0.041
SiO ₂	-1.821	-0.666	-0.039	0.181	0.000	0.641	0.076	-4.067	0.601
K ₂ O	-0.090	-0.035	-0.006	0.011	0.001	0.000	0.006	-0.281	0.046
CaO	0.082	-0.017	-0.004	-0.007	-0.006	0.087	0.000	0.038	0.024
TiO ₂	0.001	-0.008	0.000	0.001	-0.001	0.016	0.000	0.000	0.006
Fe ₂ O ₃	1.069	-0.107	-0.015	-0.009	-0.015	0.205	-0.015	-0.460	0.000

efectos sobre la radiación característica Si K α del Al, Mg, Na y O. El efecto sería más difícil de controlar en la medida en que Al estuviese afectado por Mg, éste por Na u O, etc. Las concentraciones cubiertas varían entre los límites desde 1.20% SiO₂ en la caliza dolomítica (Tabla 2), hasta 75.80% en el granito GH. Las contribuciones mayores a la absorción (Tabla 4) son de O, Al y Mg. Las concentraciones de oxígeno oscilan entre un mínimo que va desde 30.53% en la hematita hasta 53.53% en la bauxita (Tabla 3); las de Al y Mg varían inversamente, esto es, valores altos de Al₂O₃ normalmente llevan consigo concentraciones bajas de MgO.

Los datos intensidad - concentración (Figura 5) sugieren una correlación lineal de primer grado entre 0 y 45% SiO₂, que pasa a exponencial, en concentraciones hasta de 75.80%. Se registra intensidades altas en la hematita (4.92% SiO₂) y la caliza arcillosa (6.01% SiO₂) y baja en la bauxita (6.01% SiO₂); a niveles más altos, se esperarían intensidades mayores en la dunita (40.63% SiO₂). La relación queda definida en la ecuación siguiente: $SiO_2 = -0.782606 + 5.187670 I - 0.049208 I^2 - 0.001130 I^3$ (Figura 6, Tabla 5). Su aplicación produce valores residuales de 1.5 desviaciones estándar en la peridotita, andesita y anortoclosa, las cuales son rocas en las que suceden efectos apreciables de absorción de Mg y de Al (Tablas 2-4). La ecuación trata de agrupar los efectos de ambos elementos, con el objeto de no manejar dos ecuaciones, una para rocas básicas y otra para rocas ácidas.

La correlación intensidad - concentración, incorporando los efectos interelementales (Tabla 6), se expresa en la forma siguiente: $SiO_2 = (SiO_2)C - 1.8214 + 0.1809 Al_2O_3 + 0.6013 Fe_2O_3 + 0.0766 CaO - 0.0387 MgO + 0.6412 K_2O - 4.0676 TiO_2 - 0.6661 Na_2O$. Es válida entre 0 y 75.80% SiO₂ y desde 0 hasta 55.00% Al₂O₃, 13.27% Fe₂O₃, 30.10% CaO, 43.28% MgO, 6.20% Na₂O, 10.00% K₂O y 2.78% TiO₂, con valores residuales inferiores a una desviación estándar de la concentración en las rocas consideradas, excepto serpentina y peridotita.

POTASIO

En el potasio podría esperarse que la intensidad de su

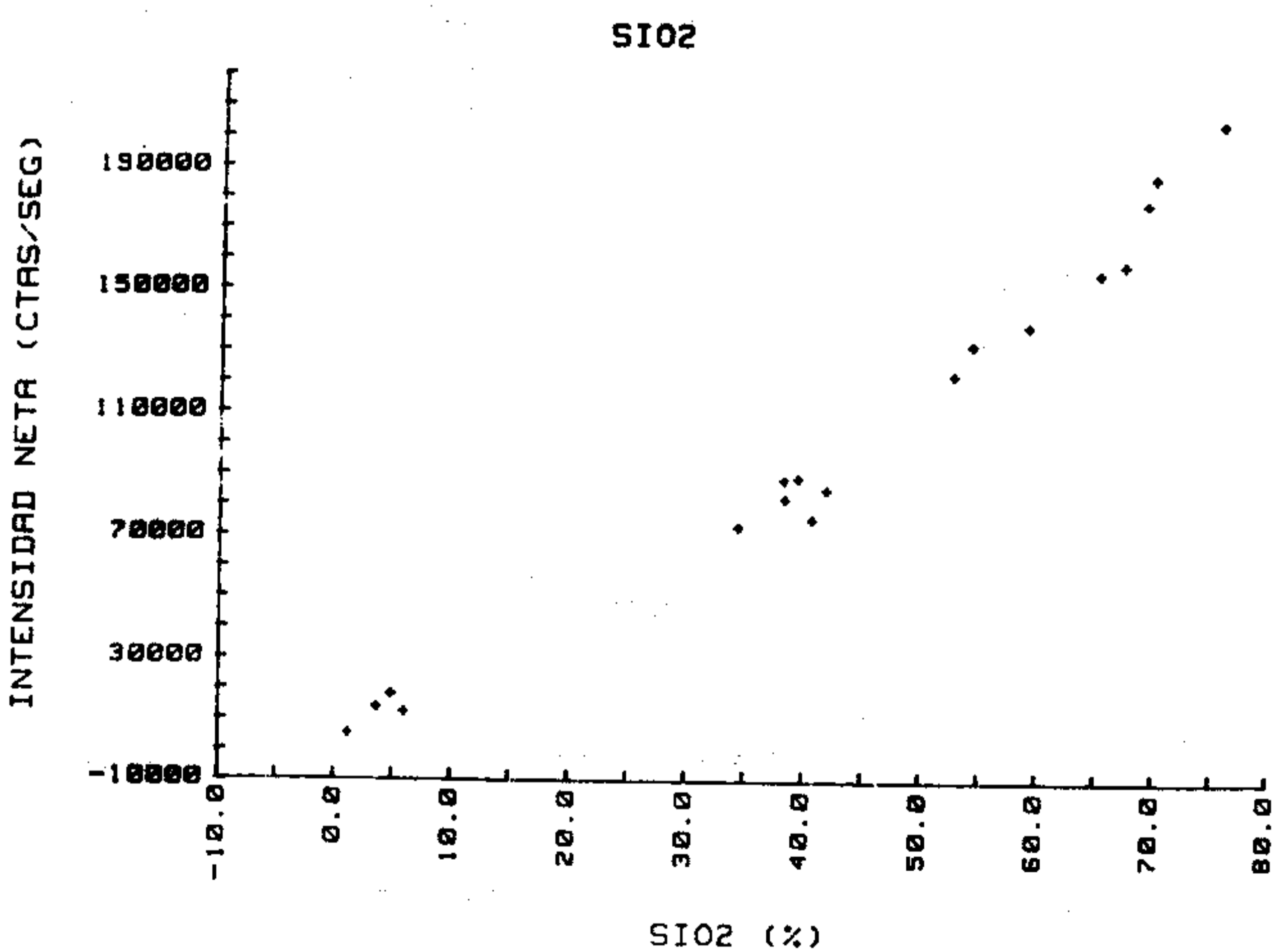


Figura 5.- Relación intensidad - concentración de SiO₂. Las intensidades son bajas para bauxita (6.01% SiO₂), dunita (40.65%) y peridotita (41.89%). La relación tiende a ser asintótica para valores superiores a 45.00% SiO₂.

SI O2

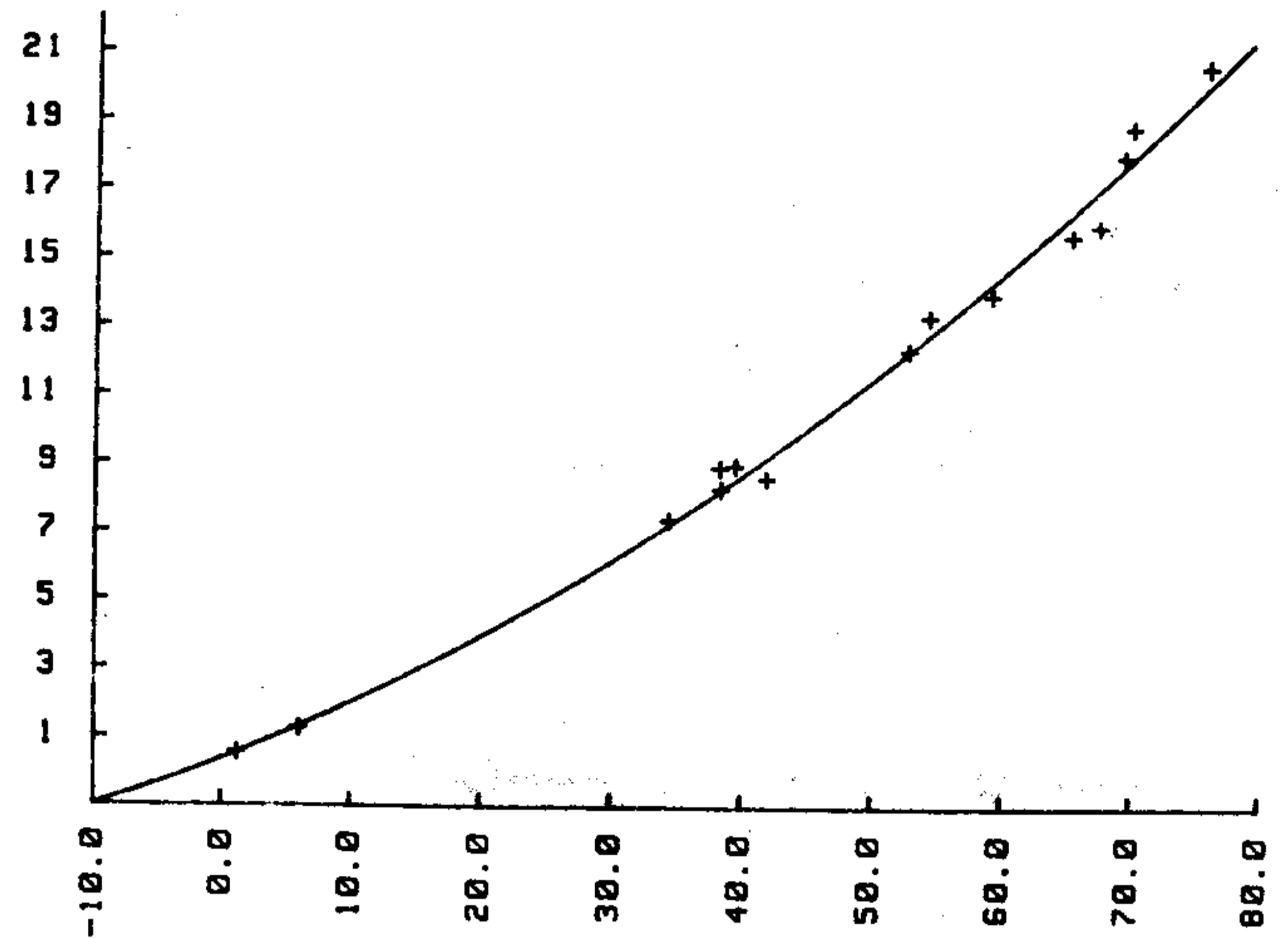


Figura 6.- Relación intensidad neta - concentración de SiO₂. Corresponde a la ecuación $SiO_2 = -0.782606 + 5.187670 I - 0.049208 I^2 - 0.001130 I^3$, entre 0 y 75.80% SiO₂.

radiación característica K α estaría afectada mayormente por Si y Al, quedando los efectos del Mg, Na y O reducidos a un nivel bajo. Los límites de concentración que se cubre varían desde 0 hasta 10.00% K₂O en la flogopita (Tablas 2 y 3). Las contribuciones a la absorción (Tabla 4) son apreciables en el Si y el Al y menores en el O.

Los datos de intensidad - concentración (Figura 7) indican una correlación casi lineal desde 0% K₂O hasta 5.51%, quedando excluidas solamente la biotita y flogopita, seguramente por los efectos de orientación preferente y de la coordinación octaédrica del Al. La ecuación que se calcula es como sigue: $K_2O = -0.072114 + 0.094216 I + 0.000272 I^2$ (Figura 8, Tabla 5). Los valores residuales, o diferencia entre las concentraciones real y calculada, que genera son inferiores a una desviación estándar, excepto en la andesita AGV1 (2.85% K₂O), anortoclosa (5.20% K₂O) y granodiorita (5.51% K₂O), en las cuales la contribución del SiO₂ a la absorción es apre-

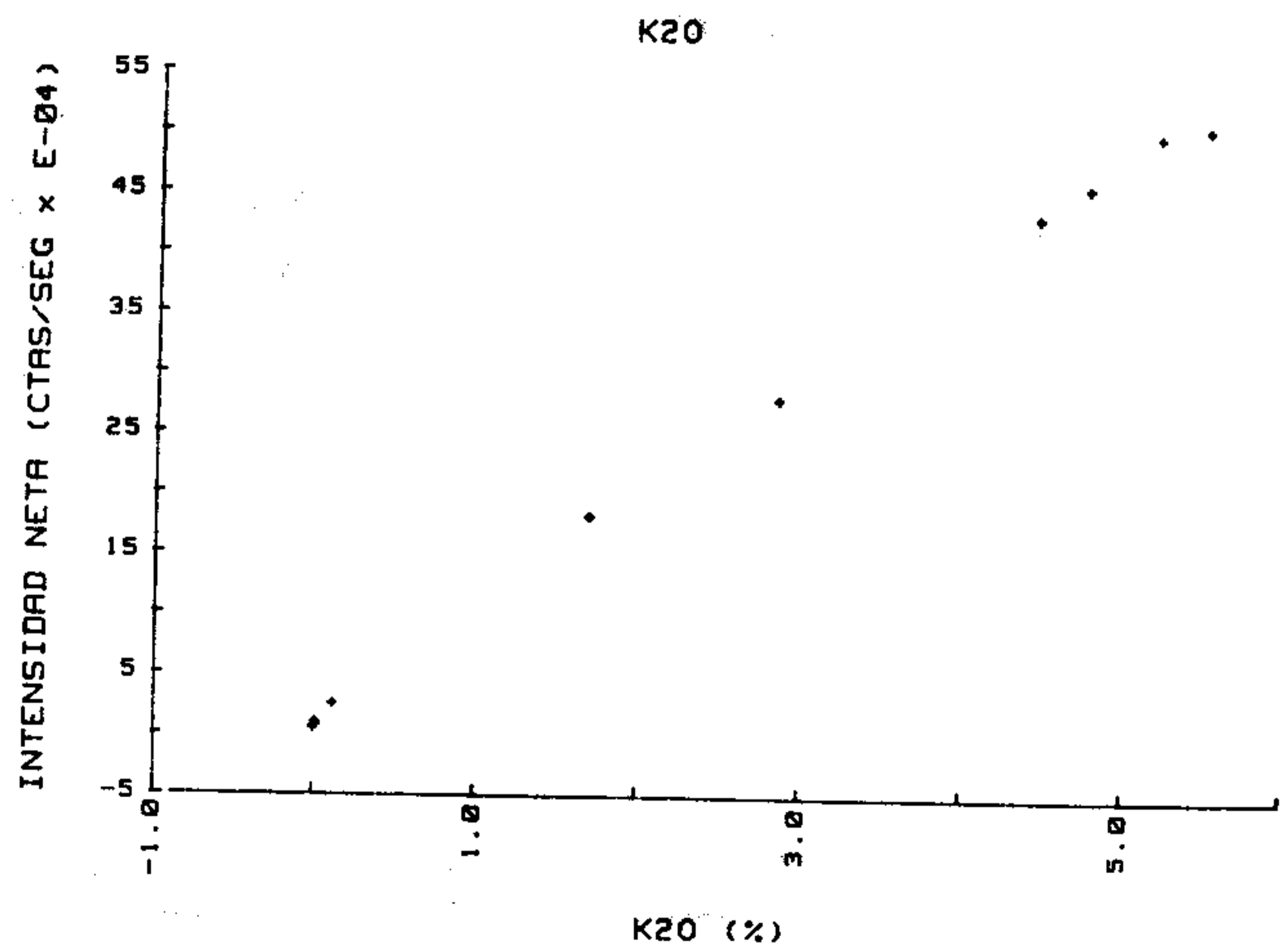


Figura 7.- Relación intensidad - concentración de K₂O.

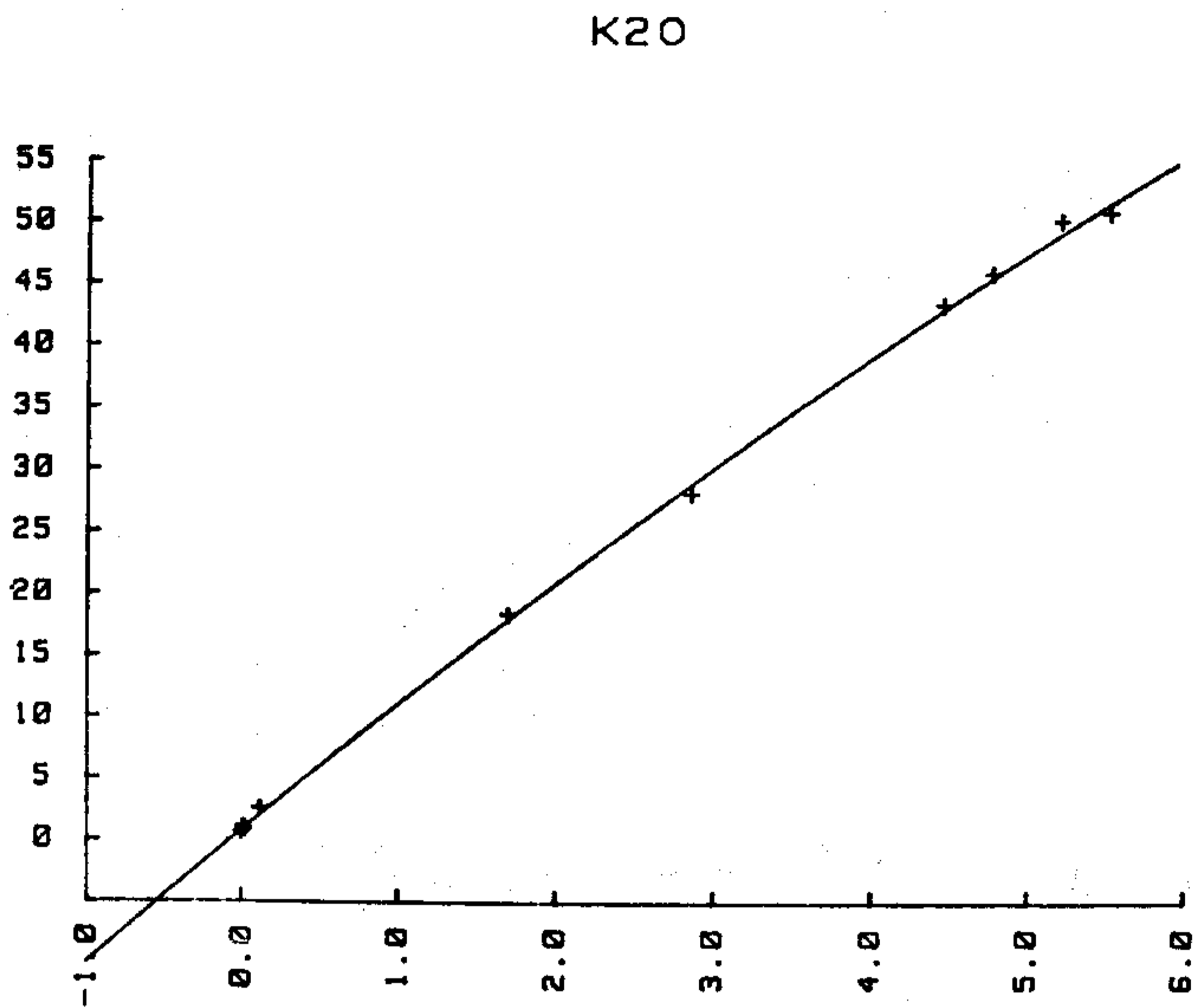


Figura 8.- Relación intensidad neta - concentración de K₂O (%). Representa la ecuación $K_2O = -0.072114 + 0.94216I + 0.000272 I^2$, válida entre 0 y 5.51% K₂O.

ciable (Tabla 4).

La ecuación intensidad - concentración que queda, una vez que se incorpora los efectos de interelemento (Tabla 6) es la siguiente: $K_2O = (K_2O)C - 0.0899 + 0.0012 SiO_2 + 0.0109 Al_2O_3 + 0.0457 Fe_2O_3 + 0.0063 CaO - 0.0065 MgO - 0.2813 TiO_2 - 0.0348 Na_2O$. Es válida entre los límites desde 0 hasta 5.51% K₂O, produciendo valores residuales inferiores a una desviación estándar de la concentración entre 0 y 75.80% SiO₂, 55.00% Al₂O₃ y 13.27% Fe₂O₃, excepto para la caliza arcillosa, andesita y anortoclasa, en las cuales son ligeramente mayores.

CALCIO

Los datos experimentales intensidad - concentración de CaO (Figura 9) corresponden a una correlación aproximadamente lineal entre 0 y 30.10% CaO; quedan con intensidades

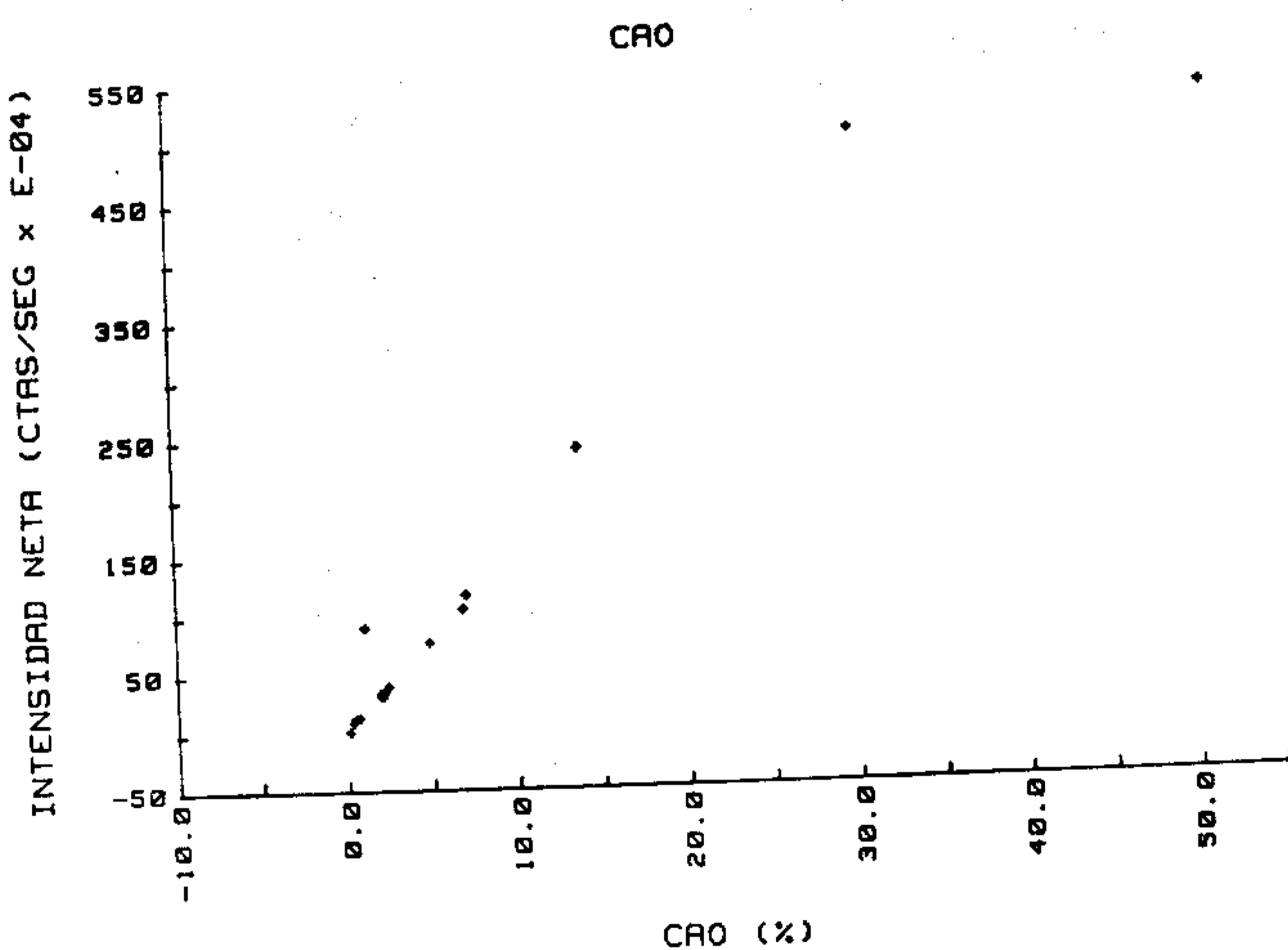


Figura 9.- Relación intensidad - concentración de CaO. Para la serpentina (1.12% CaO), la intensidad es mayor que la esperada; para la caliza arcillosa (50.90%), se presenta saturación del detector.

bajas la serpentina (1.12% CaO) y caliza arcillosa (50.90% CaO). En la primera es posible la influencia del Mg en la absorción (Tabla 4) y, en la segunda, hay saturación del detector. Los componentes que más parecen afectar la intensidad de la línea Ca K α son K, Si y Al (Tabla 4); sus concentraciones varían desde 0 hasta 10.00% K₂O, desde 1.20 hasta 75.80% SiO₂ y desde 0 hasta 55.00% Al₂O₃ (Tabla 2).

La concentración de Ca queda expresada en la ecuación siguiente: $CaO = -0.170011 + 0.067614 I - 0.000014 I^2$ (Figura 10, Tabla 5), válida entre los límites desde 0 hasta 30.10% CaO. Los valores residuales calculados son inferiores a una desviación estándar de la concentración real, excepto en la diorita (7.08% CaO) y basalto (6.92% CaO).

La ecuación final, incorporando los efectos del interelemento (Tabla 6), toma la forma que se presenta enseguida: $CaO = (CaO)C + 0.0818 - 0.0064 SiO_2 - 0.0073 Al_2O_3 + 0.0242 Fe_2O_3 - 0.0039 MgO + 0.0870 K_2O + 0.0385 TiO_2 - 0.0166 Na_2O$. Se calcula concentraciones con valores residuales inferiores a una desviación estándar para todas las rocas consideradas, entre los límites desde 0 hasta 75.80% SiO₂, 55.00% Al₂O₃, 13.27% Fe₂O₃, 21.30% MgO, 6.20% Na₂O, 5.51% K₂O y 2.78% TiO₂.

TITANIO

Los datos experimentales intensidad - concentración de TiO₂ - indican una correlación aceptable entre los límites desde 0 hasta 2.78% TiO₂ (Figura 11), excepto para la flogopita (1.67% TiO₂), basalto (2.26% TiO), biotita (2.55% TiO₂) y bauxita (2.78% TiO₂), cuyas desviaciones son atribuibles a la orientación preferente y a los efectos de K y Al (Tabla 4). La ecuación que se deriva es la siguiente: $TiO_2 = -0.003386 + 0.035264 I - 0.000078 I^2 + 0.000002 I^3$ (Figura 12, Tabla 5). Las concentraciones calculadas varían en menos de una desviación estándar de la concentración real, excepto para el granito, donde es del orden de 2.1.

Los efectos del interelemento (Tabla 6) quedan incorporados en la ecuación subsecuente: $TiO_2 = (TiO_2)C + 0.0005 - 0.0009 SiO_2 + 0.0015 Al_2O_3 + 0.0061 Fe_2O_3 + 0.0003 CaO - 0.0003 MgO + 0.0159 K_2O - 0.0076 Na_2O$. Los valores resi-

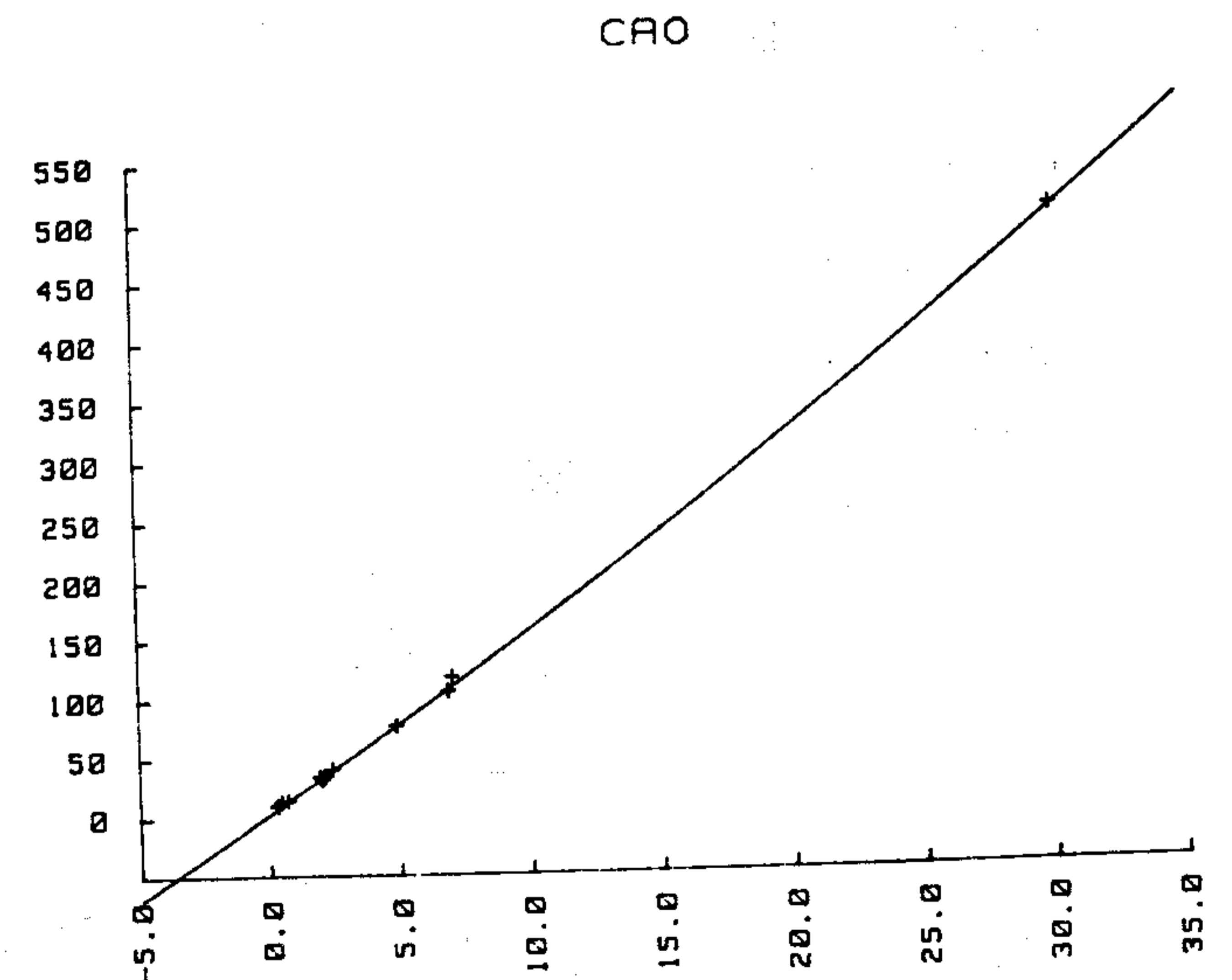


Figura 10.- Relación intensidad neta - concentración de CaO. Representa la ecuación $CaO = -0.170011 + 0.067614 I - 0.000014 I^2$, entre 0 y 30.10% CaO.

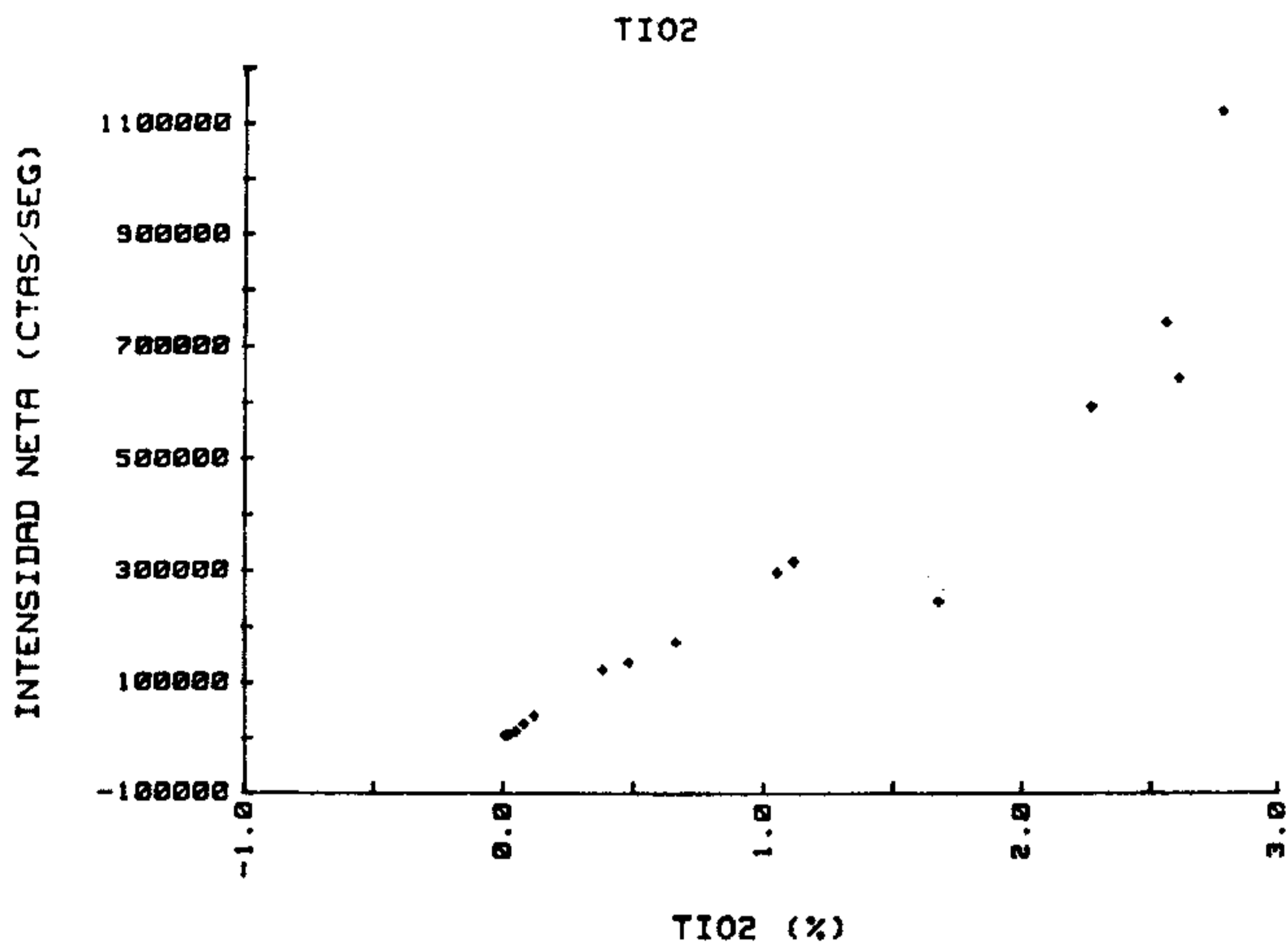


Figura 11.- Relación intensidad - concentración de TiO₂. Las intensidades son baja para flogopita (1.67% TiO₂) y alta para biotita (2.55%) y bauxita (2.78%).

duales que produce son inferiores a una desviación estándar, entre los límites desde 0 hasta 2.78% TiO₂ y desde 0 hasta 75.80% SiO₂, 20.50% Al₂O₃, 8.61% Fe₂O₃, 50.90% CaO, 43.28% MgO, 6.20% Na₂O y 5.20% K₂O.

HIERRO

En el sistema considerado, el hierro se presenta como el componente mayor más problemático para analizar, a pesar de que representa el caso de un componente pesado en una matriz poco absorbente. Los datos de absorción de masa (Tabla 4) indican que a su longitud de onda característica Fe K α , podrían acumularse, prácticamente, los efectos de todos los demás componentes mayores, particularmente de aquéllos contenidos en concentraciones elevadas, como es el caso del Si, Al, Ca y O. Las rocas consideradas cubren concentraciones desde 0.07% Fe₂O₃ en la anortoclasa hasta 13.27% Fe₂O₃ en

el basalto BCR1 (Tablas 2 y 3). Las intensidades medidas (Figura 13), aparentemente son altas en el granito GH (0.41% Fe₂O₃), granito GA (1.36%), bauxita (5.80%), basalto BR (6.57%), peridotita (8.15%) y dunita (8.61%), respecto a las demás rocas.

Considerando que en el caso del Fe parece que se acumulan los efectos de los demás componentes, se optó por incluir todas las mediciones en el cálculo de la ecuación intensidad - concentración, quedando de la manera que sigue: Fe₂O₃ = -0.036066 + 0.074904 I + 0.000242 I², válida desde 0 hasta 13.27% Fe₂O₃ (Figura 14, Tabla 5). La dispersión en las concentraciones calculadas es superior a una desviación estándar en la granodiorita, andesita y basalto.

La correlación intensidad - concentración, corregida por efectos del interelemento (Tabla 6), toma la forma siguiente: Fe₂O₃ = (Fe₂O₃)C + 1.0686 - 0.0151 SiO₂ - 0.0092 Al₂O₃ - 0.0149 CaO - 0.0305 MgO + 0.2050 K₂O - 0.4598 TiO₂ - 0.1076 Na₂O. Es aplicable a rocas cuya composición incluye desde 0 hasta 75.80 SiO₂, 55.00% Al₂O₃, 50.90% CaO, 49.80% MgO, 6.20% Na₂O, 5.51% K₂O y 2.78% TiO₂; en andesita, el valor residual es mayor que una desviación estándar, cercano a dos.

CONCLUSIONES

Se presentó las ecuaciones intensidad - concentración de los componentes mayores de las rocas, deducidas de rocas estándar en un modelo analítico que no requiere mayor preparación que pulverizado fino y prensado de pastillas y que es, entre límites razonables, independiente de la condición o variación a largo tiempo del espectrómetro e, inclusive, puede aplicarse a diferentes espectrómetros. Los datos experimentales muestran que la precisión del análisis podrá verse afectada por: (1) la coordinación del Al; (2) la orientación preferente; (3) el contenido de O, particularmente de aquél en forma de H₂O, CO₂ o volátiles. El primer caso requiere, si se pretende aumentar la precisión, separar rocas ricas en minerales en los

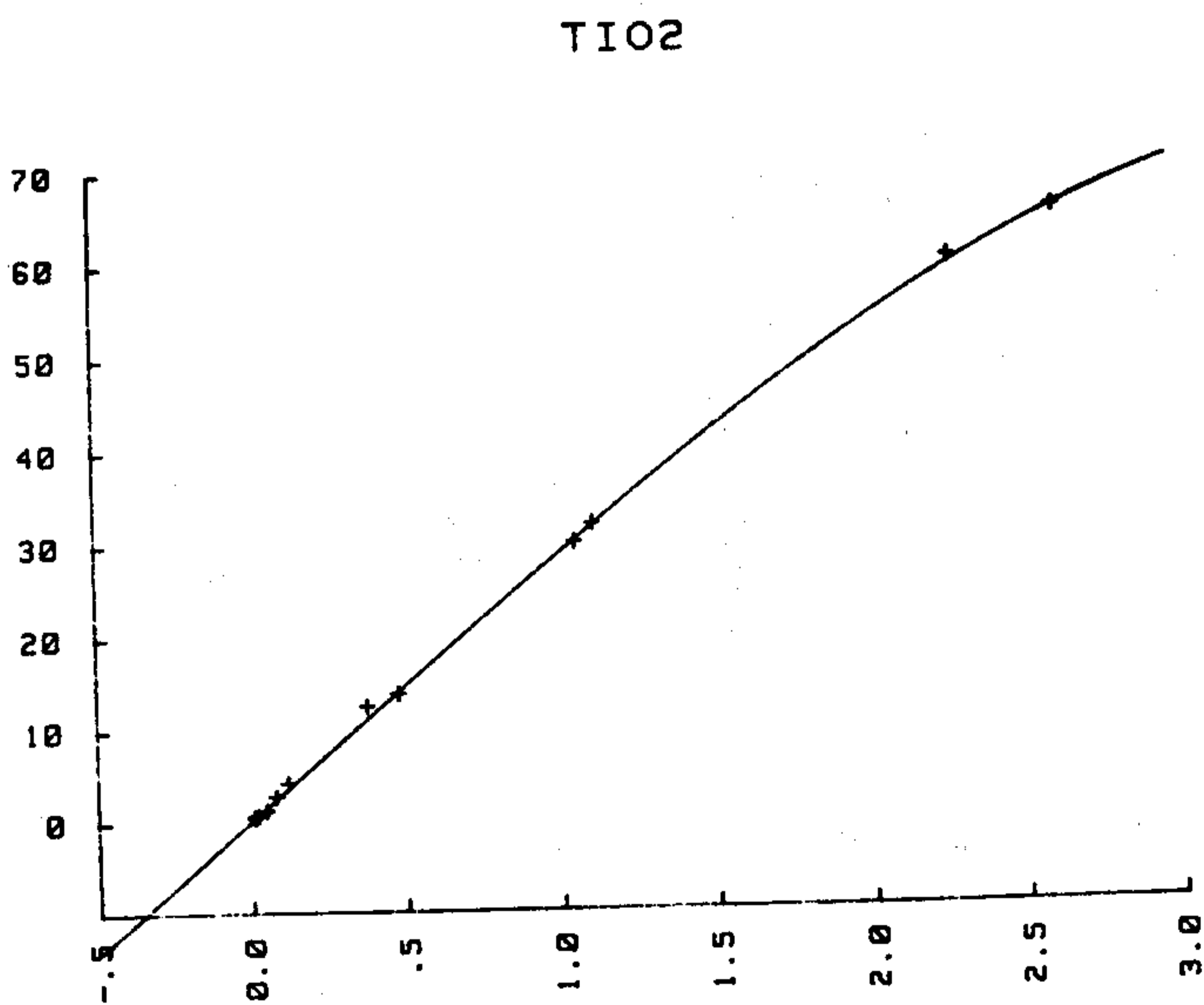


Figura 12.- Relación intensidad neta - concentración de TiO₂. Corresponde a la ecuación $TiO_2 = -0.003386 + 0.035264 I - 0.000078 I^2 + 0.000002 I^3$, entre 0 y 2.60% TiO₂.

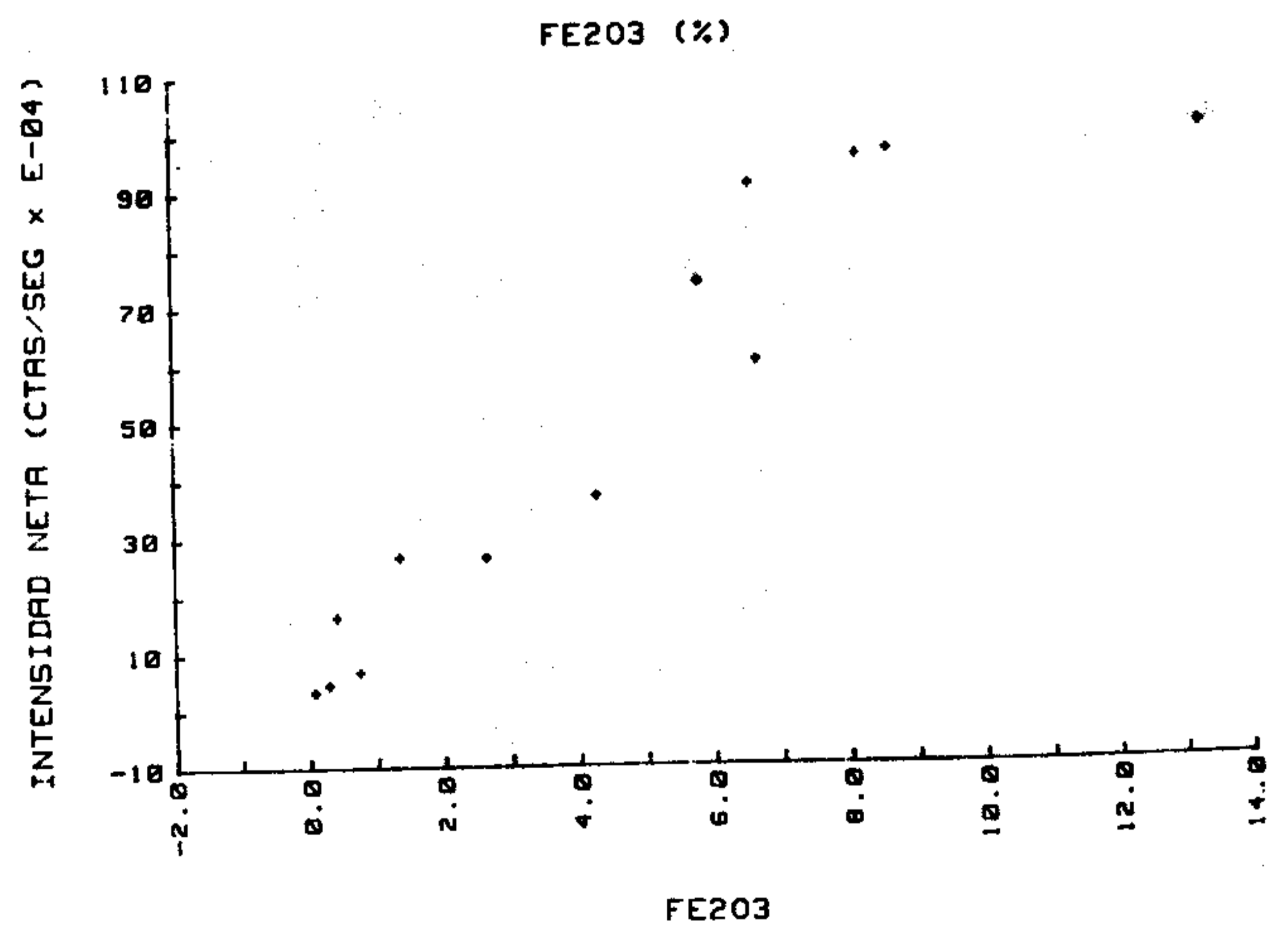


Figura 13.- Relación intensidad - concentración de Fe₂O₃. La dispersión en los valores de intensidad es apreciable y superior a la observada para los otros componentes mayores. Para granito GH (0.41% Fe₂O₃), granito GA (1.36%), bauxita (5.80%), basalto BR (6.57%), peridotita (8.15%) y dunita (8.61%), se registra intensidades relativamente altas respecto a las demás rocas.

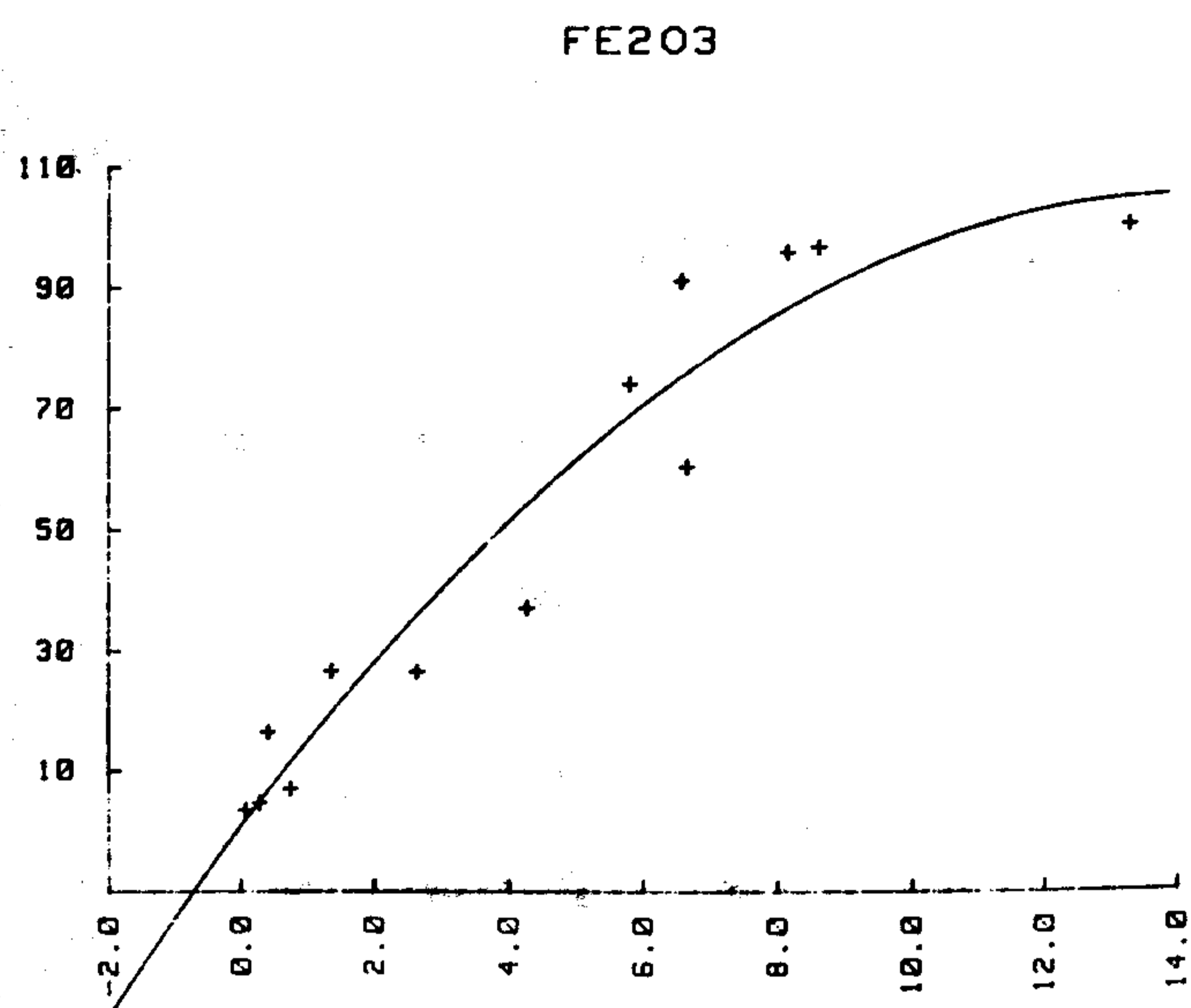


Figura 14.- Relación intensidad neta - concentración de Fe₂O₃.
Representa la ecuación $Fe_2O_3 = -0.036066 + 0.074904 I + 0.000242 I^2$, entre 0 y 13.27% Fe₂O₃.

que el Al esté en coordinación octaédrica (micas, arcillas) de aquéllas en que predomine la coordinación tetraédrica (feldespatos, plagioclasas). El segundo demanda molienda fina y aún así se manifiesta pero, afortunadamente, la concentración de micas en las rocas más comunes suele ser baja. El efecto del O, especialmente de aquél en forma de volátiles, sí afecta, pero no tan substancialmente como los anteriores, de manera que puede ignorarse, sin llegar al extremo de pretender comparar, por ejemplo, rocas anhidras con rocas hidratadas. Finalmente, los valores residuales calculados, siempre indicaron desviaciones mayores para las rocas ultrabásicas que para las intermedias y las ácidas; por lo tanto, cuando se intente mejorar la precisión, a niveles del orden de media desviación estándar de la concentración, es conveniente clasificar previamente las rocas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Andermann, G., y Kemp, J. W., 1958, Scattered x rays as internal standards in x-ray emission spectroscopy: *Anal. Chemistry*, v. 30, p. 1306-1309.
 Bauer, E. L., 1971, *A statistical manual for chemists*: Nueva York, Academic Press, 139 p.
 Bertin, E. P., 1970, *Principles and practices of x-ray spectrometric analysis*: Nueva York, Plenum Press, 1071 p.
 Birks, L. S., 1959, *X-ray spectrochemical analysis*: Nueva York, Interscience Publishers, 137 p.
 Champion, K. P., Taylor, J. C., y Whittam, R. N., 1966, Rapid x-ray fluorescence determination of traces of strontium in samples of biological and geological origin: *Anal. Chemistry*, v. 38, p. 109-112.
 Criss, J. W., y Birks, L. S., 1968, Calculation methods for fluorescence x-ray spectrometry. Empirical coefficients vs. fundamental parameters: *Anal. Chemistry*, v. 40, p. 1080-1086.
 Czamanske, G. K., Hower, J., y Millard, R. C., 1966, Nonproportional, nonlinear results from x-ray emission techniques involving moderate dilution rock fusion: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 30, p. 745-756.
 Daniel, C., y Wood, F. S., 1971, *Fitting equations to data*: Nueva York, Wiley-Interscience, 139 p.
 Datta, S., y Sadasivan, S., 1981, Theoretical evaluation of overlap coefficients in XRF spectra: *X-Ray Spectrometry*, v. 10, p. 180-186.

Feret, F., 1982, Minimum flux fusion processing of iron ores for XRF analysis: *X-Ray Spectrometry*, v. 11, p. 128-134.
 Flanagan, F. J., 1967, U. S. Geological Survey silicate rock standards: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 31, p. 289-308.
 ——— 1969, U. S. Geological Survey Standards-II. First compilation of data for the new U.S.G.S. rocks: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 33, p. 81-120.
 ——— 1973, 1972 values for international geochemical reference samples: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 37, p. 1189-1200.
 Glauque, R. D., Goulding, F. S., Jaklevic, J. M., y Pehl, R. H., 1973, Trace element determination with semiconductor detector x-ray spectrometers: *Anal. Chemistry*, v. 45, p. 671-681.
 Glauque, R. D., Garret, R. B., y Goda, L. Y., 1979, Determination of trace elements in light element matrices by x-ray fluorescence spectrometry with incoherent scattered radiation as an internal standard: *Anal. Chemistry*, v. 51, p. 511-516.
 Govil, R., y Kataria, S. K., 1982, A semi-empirical method for quantitative XRF analysis of thick samples: *X-Ray Spectrometry*, v. 11, p. 144-148.
 Gunn, E. L., 1967, Quantitative techniques: in Kaelble, E. F., ed., *Handbook of x rays*. Nueva York, McGraw-Hill, p. 48.
 Holynska, B., y Markowicz, A., 1979, Empirical method of matrix effect elimination for samples of intermediate thickness in EDXRF analysis: *X-Ray Spectrometry*, v. 8, p. 92-94.
 International Union of Crystallography, 1968, *International tables for x-ray crystallography*: Birmingham, Inglaterra, The Kynoch Press, p. 157-192.
 Jenkins, Roy, 1974, *An introduction to x-ray spectrometry*: Londres, Macmillan, 189 p.
 Jenkins, Roy, y DeVries, J. L., 1970, *Practical x-ray spectrometry*: Londres, Macmillan, 189 p.
 Jongh, W. K. de, 1975, Tables of influence coefficients: *Philips Bulletin* 17, 7000.38.5510.11, 14 p.
 ——— 1979, The atomic number Z=0. Loss and gain on ignition in XRF analysis treated by the Jongh-Norrish equation: *X-Ray Spectrometry*, v. 8, p. 52-56.
 Kalman, Z. H., y Heller, Lisa, 1962, Theoretical study of x-ray fluorescence. Determination of traces of heavy elements in a light matrix: *Anal. Chemistry*, v. 34, p. 946-951.
 Lachance, G. R., 1979, The family of alpha coefficients in x-ray fluorescence analysis: *X-Ray Spectrometry*, v. 8, p. 190-195.
 Laquitton, D., y Parrish, W., 1977, Simultaneous determination of composition and mass thickness of thin films by quantitative x-ray fluorescence analysis: *Anal. Chemistry*, v. 49, p. 1152-1156.
 Leconte, R., Landsberger, S., Paradis, P., y Monaro, S., 1981, Analyses automatique des spectres de rayons x par dépouillement spectral: *X-Ray Spectrometry*, v. 10, p. 113-116.
 Lee, R. F., y McConchis, D. M., 1982, Comprehensive major and trace element analysis of geological materials by x-ray fluorescence using low dilution fusions: *X-Ray Spectrometry*, v. 11, p. 55-63.
 Levinson, A. A., y Pablo-Galán, Liberto de, 1975, A rapid x-ray fluorescence procedure applicable to exploration geochemistry: *Jour. Explor. Geochemistry*, v. 4, p. 399-408.
 Livingstone, L. G., 1982, A modified background ratio method for x-ray fluorescence analysis of soil and plant materials: *X-Ray Spectrometry*, v. 11, p. 89-98.
 Mantler, M., y Ebel, H., 1980, X-ray fluorescence analysis without standards: *X-Ray Spectrometry*, v. 9, p. 146-149.
 Mills, J. C., Turner, K. E., Roller, P. W., y Belcher, C. B., 1981, Direct determination of trace elements in coal. Wavelength dispersive x-ray spectrometry with matrix correction using Compton scattered radiation: *X-Ray Spectrometry*, v. 10, p. 131-137.
 Murata, Michihiro, y Shibahara, Hiroyasu, 1981, An evaluation of x-ray tube spectra for quantitative x-ray fluorescence analysis: *X-Ray Spectrometry*, v. 10, p. 41-45.
 National Bureau of Standards, 1970, *Catalog of Standard Reference Materials*: Washington, D. C., U. S. Gov. Print. Office, National Bureau of Standards Special Publication 260, Superintendent of Documents, 84 p.
 Norrish, Keith, y Hutton, J. T., 1969, An accurate x-ray spectrographic method for the analysis of a wide range of geological samples: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 33, p. 431-453.
 Ohno, Katsumi, Fujinara, Jun, y Morimoto, Ichiro, 1979, Determination without standards of small amounts of metal compounds

- in microfilters by x-ray fluorescence spectrometry: *X-Ray Spectrometry*, v. 8, p. 76-78.
- Pablo-Galán, Liberto de, 1979, Factores interelementales para análisis geoquímico por fluorescencia de rayos x: Univ. Nal. Autón. México, *Inst. Geología, Revista*, v. 3, p. 146-154.
- Parker, R. J., 1980a, Preparation of silicate rock samples for XRF analysis: London Univ., Imperial College, Dept. Geology, Technical Report XRF-3, 35 p.
- Parker, R. J., 1980b, Computer processing and evaluation of XRF analytical data for silicate rock samples: London Univ., Imperial College, Dept. Geology, Technical Report XRF-4, 16 p.
- Radmacher, H. W., y Swardt, M. C., 1968, The spectrochemical analysis of powdered samples using a d. c. arc fusion technique: *Spectrochim. Acta*, v. 23, p. 353-361.
- Rasberry, S. D., y Heinrich, K. F., 1974, Calibration for interelement effects in x-ray fluorescence analysis: *Anal. Chemistry*, v. 46, p. 81-89.
- Reynolds, R. C., 1963, Matrix corrections in trace element analysis by x-ray fluorescence; estimation of the mass absorption coefficient by Compton scattering: *Am. Mineralogist*, v. 48, p. 1133-1143.
- 1967, Estimation of mass absorption coefficients by Compton scattering; improvements and extensions of the method: *Am. Mineralogist*, v. 52, p. 1493-1502.
- Roubault, M., La Roche, H., y Govindaraju, K., 1970, État actuel (1970) des études cooperatives sur les standards géochimiques du Centre de Recherches Petrographiques et Géochimiques: *Sciences Terre*, v. 15, p. 351-393.
- Sato, Kimitaka, Tanaka, Isamu, y Otsuki, Takashi, 1979, X-ray fluorescence analysis in the x-ray region of 0.4 to 0.7 nm. Application to determination of fluorine in slags: *X-Ray Spectrometry*, v. 8, p. 69-72.
- Sherman, J., 1955, The theoretical derivation of fluorescent x-ray intensities from mixtures: *Spectrochim. Acta*, v. 7, p. 283-306.
- 1959, Simplification of a formula in the correlation of fluorescent x-ray intensities from mixtures: *Spectrochim. Acta*, v. 14, p. 466-470.
- Shiraiwa, T., y Fujimo, N., 1966, Theoretical calculation of fluorescent x-ray intensities in fluorescent x-ray spectrochemical analysis: *Japanese Jour. Appl. Phys.*, v. 5, p. 886-899.
- Stephenson, D. A., 1969, An improved flux fusion technique for x-ray emission analysis: *Anal. Chemistry*, v. 41, p. 966-967.
- 1971, Theoretical analysis of quantitative x-ray emission data. Glasses, rocks, and metals: *Anal. Chemistry*, v. 43, p. 1761-1764.
- Taylor, D. L., y Andermann, G., 1971, Evaluation of an isolated atom model in the use of scattered radiation for internal standardisation in x-ray fluorescence analysis: *Anal. Chemistry*, v. 43, p. 712-716.
- Tertian, R., 1972, X-ray fluorescence analysis of liquid and solid solution specimens. A theoretical account of the double concentration method and its performances: *Spectrochim. Acta*, v. 27, p. 159-183.
- Walker, D., 1973, Behaviour of x-ray mass absorption coefficients near absorption edges. Reynolds method revised: *Am. Mineralogist*, v. 58, p. 1069-1072.
- Wilband, J. T., 1975, Rapid method for background correction in trace element analysis by x-ray fluorescence. An extension of Reynolds method: *Am. Mineralogist*, v. 60, p. 320-323.

Manuscrito entregado: 26 de noviembre de 1987.

Manuscrito corregido devuelto por el autor: 26 de septiembre de 1988.

Manuscrito aceptado: 4 de octubre de 1988.