

Es realmente difusa la barrera entre la revisión de la investigación de un tema especializado y una contribución para la actualización docente. Esta sección recoge artículos de revisión adecuados para la enseñanza.

El análisis químico de materiales geológicos

Fernando Velasco-Tapia¹ y Surendra Pal Verma^{1,2}

Abstract

Analytical techniques and the general analytical scheme usually applied in geological samples are reviewed. Additionally, the paper includes examples about application of International Geochemical Reference Samples for calibration of new techniques and quality control programs in geochemical laboratories.

Resumen

Se presenta una breve discusión sobre las técnicas y el esquema general del análisis químico aplicado en geoquímica de rocas. Además, se incluyen ejemplos sobre la aplicación de Muestras de Referencia Geoquímica en la calibración de nuevas técnicas y en los programas de control de calidad de los laboratorios geoquímicos.

Introducción

El término *Geochemie* fue introducido por el químico suizo Schönbein en 1838 (Mason, 1952). Sin embargo, fue hasta principios del siglo xx que quedó establecida como una disciplina separada dentro de las Ciencias de la Tierra.

En su concepción actual, el propósito principal de la Geoquímica es, por un lado, determinar cuantitativamente la composición global de la Tierra y de sus partes (núcleo, manto, corteza, hidrósfera, y atmósfera), así como conocer los principios que rigen esta distribución (Richardson y McSween, 1989).

Allègre y Michard (1974) han considerado a la Tierra como un gran sistema fisicoquímico (figura 1), en el que gran parte de los procesos que ocurren se encuentran relacionados con la migración de elementos y reacciones químicas. De esta manera, para la resolución de los más variados problemas en Ciencias de la Tierra en muchas ocasiones se ha utilizado información geoquímica, por ejemplo: en prospección minera, eventos volcánicos y geotermia, eventos globales en la historia de la Tierra, estudios ambientales,

etcétera. Para una discusión más profunda sobre el tema pueden consultarse diversas referencias (Henderson, 1982; Richardson, 1989; Rollinson, 1993).

Obviamente, la interpretación de un fenómeno geológico específico, con base en consideraciones geoquímicas, depende en gran medida de la calidad de la información analítica. En este campo, el control de calidad de los resultados experimentales ha recibido gran importancia, para asegurar que la información generada por cada laboratorio, tenga la precisión y exactitud adecuadas para su aplicación posterior (Analytical Methods Committee, 1989). En otras palabras, cualquier medición presenta un error analítico asociado, sea sistemático o al azar, que es necesario evaluar.

Revisión de técnicas aplicadas en Geoquímica

En principio, el análisis químico de rocas podría parecer una simple aplicación del análisis inorgánico. Sin embargo, el desarrollo de métodos en este campo implica un conocimiento muy completo sobre las propiedades fisicoquímicas y geoquímicas del elemento a analizar y la naturaleza de la matriz que lo contiene, la cual en la mayoría de los casos es bastante compleja (Potts, 1987). En general, el análisis químico de rocas puede dividirse en tres secciones:

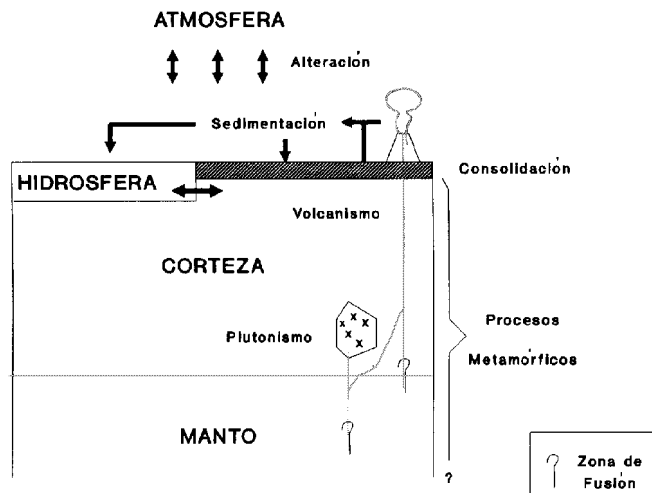


Figura 1. Relaciones dinámicas entre entidades químicas terrestres (modificado de Allègre y Michard, 1974).

(1) Facultad de Ciencias de la Tierra, Universidad Autónoma de Nuevo León, Apartado Postal 104, 67700 Linares, Nuevo León.

(2) Lab. de Energía Solar, Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 34, 62580 Temixco, Morelos.

Recibido: 22 de septiembre de 1995; Aceptado: 22 de abril de 1996.

- (1) Elementos mayores (Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K y P), cuya composición se expresa como un porcentaje en peso de su óxido más común. Adicionalmente, junto con estos elementos se informan los contenidos de H₂O y pérdida por ignición (PPI; *loss on ignition*, LOI), que generalmente sumados no exceden 3%.
- (2) Elementos traza, o sea, constituyentes que presentan una concentración que se expresa en ppm o ppb. Entre los más frecuentes se encuentran Rb, Cs, Be, Ba, Sr, Y, lantánidos (La-Lu), Th, Nb, U, Ag, B, Sn, Pb, As, Sb, Se, Te, Hg, Mo y Bi; y con una menor frecuencia son determinados elementos del grupo del Pt y Au.
- (3) Análisis isotópico, el cual está encaminado a establecer las relaciones de abundancia de núclidos importantes, existentes en la roca (Faure, 1986; Cox *et al.*, 1979). Estas relaciones pueden tener aplicaciones en
 - (a) geocronología, como la relación $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$
 - (b) petrología, como la relación $^{87}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr}$.

La figura 2 presenta una clasificación de las técnicas analíticas aplicadas en Geoquímica. Los primeros esquemas de análisis químico para la determinación de elementos mayores se desarrollaron a finales del siglo XIX. Posteriormente, alrededor de 1920, se publicaron dos compendios sobre análisis de rocas (Washington, 1918; Hillebrand, 1919). En esta época las únicas técnicas bien establecidas eran de tipo gravimétrico y volumétrico. A partir de 1950, debido al avance del análisis químico y la electrónica, se establecieron la fotometría de llama y la espectrofotometría.

Este bloque de técnicas presentan dos desventajas evidentes:

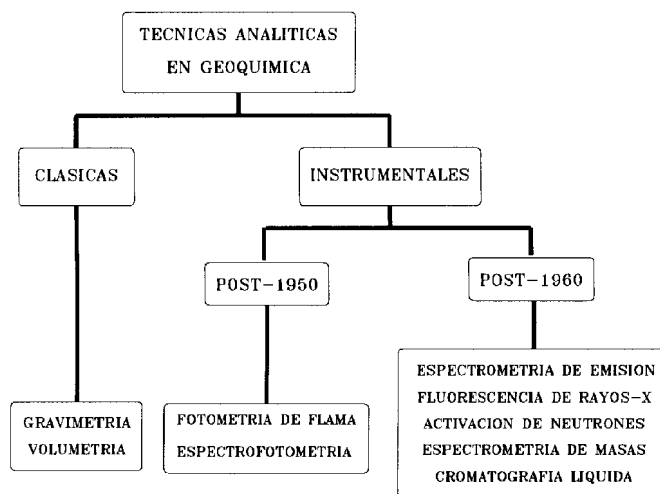


Figura 2. Técnicas analíticas aplicadas en Geoquímica.

- (1) se han aplicado para realizar análisis de elementos individuales, y
- (2) usualmente presentan efectos de interferencia de matriz o inter-elemento. Una revisión más extensa de estas técnicas puede ser consultada en Potts (1987).

A partir de la década de los sesenta, la Geoquímica Analítica recibió un auge importante, especialmente en el estudio de trazas e isótopos, con el desarrollo de las técnicas instrumentales para análisis multi-elemento.

De manera general, las técnicas instrumentales pueden subdividirse en cinco grupos:

(a) *Espectrometría de emisión*

Se basa en la cuantificación de las líneas de emisión característica de cada especie, después de ser excitada por una fuente de plasma, acoplada directa o inductivamente al espectrómetro. Para profundizar, véase Barnes (1976).

(b) *Fluorescencia de rayos-X*

Aquí, los rayos-X característicos de cada especie se cuantifican, después de ser generados por irradiación de la muestra con una fuente adecuada de rayos-X. En general, se ha aplicado al análisis de elementos mayores y algunos elementos traza (Cullity, 1978).

(c) *Análisis por activación de neutrones*

Se basa en la capacidad de algunos elementos para transformarse en radionúclidos, al ser irradiados con neutrones en un reactor nuclear, y en la cuantificación posterior de la radiación característica de estos radionúclidos (Meuke, 1980). En muchos laboratorios del mundo se ha convertido en la herramienta principal de estudio de elementos traza.

(d) *Espectrometría de masas*

La espectrometría de masas es la técnica básica en el análisis isotópico de materiales geológicos. En ella, la muestra se ioniza y las especies generadas se transportan y separan de acuerdo con su relación carga/masa, dentro de un sistema de deflexión magnética. Una de sus variantes, la espectrometría de masas con dilución isotópica, es quizá la técnica más sensible y precisa aplicada actualmente en Geoquímica (Jochum *et al.*, 1988).

(e) *Cromatografía líquida*

Ésta se basa en la separación de especies disueltas, debido a una distribución diferencial entre dos fases inmiscibles. Aunque tradicionalmente se ha aplicado en el campo de la Química Orgánica, se la ha utilizado con éxito en el estudio de algunos metales de transición y lantánidos (Verma, 1991).

Esquema general

En la figura 3 se muestra un esquema simplificado de las etapas que conforman el análisis químico actual de materiales geológicos. Tal como se muestra en la esquina inferior derecha, la obtención de datos geoquímicos confiables requiere el análisis de Muestras Internacionales de Referencia Geoquímica (MIRG) dentro del programa de calibración de la técnica analítica y previo al análisis de muestras de campo (Johnson, 1991).

Una MIRG se define como una muestra de roca o mineral finamente dividida, de una alta homogeneidad y de una composición tan exactamente conocida como sea posible, en términos de todos sus constituyentes de interés (Abbey, 1992). Una amplia selección de MIRG (aproximadamente 300) está disponible para su uso en laboratorios geoquímicos (Potts, 1992).

Es importante señalar que actualmente existe una gran controversia acerca de la metodología para establecer la composición más probable de cada elemento en una MIRG. Uno de los métodos de evaluación consiste en:

- (a) la recolección de un gran número de datos analíticos,
- (b) la identificación y exclusión de valores desviados, aplicando a los datos compilados una serie de pruebas estadísticas (Barnett y Lewis, 1987), y

- (c) la estimación de una media aritmética de los datos remanentes, la cual representa el valor de concentración probable en el material. La calidad de estos datos puede establecerse con base en el nivel de concentración del elemento y de su error asociado (*i.e.* Potts y Kane, 1992).

Un ejemplo de evaluación de una MIRG (tomado de Velasco y Verma, 1996) se presenta a continuación. En la figura 4a se presenta un histograma (y sus parámetros estadísticos asociados), para mediciones de lantano en la diabasa W-2, obtenidas por varias técnicas y recopiladas en la literatura (1976-1995). La aplicación de un esquema estadístico en esta población, basado en coeficientes de asimetría (*skewness*) y aplastamiento (*kurtosis*), dio como resultado la identificación de siete valores desviados. Con los datos remanentes se construyó un nuevo histograma (figura 4b) en el que la media representa el valor de concentración más probable de Lantano en la roca. En la figura 5 se presenta gráficamente la concentración recomendada para cada lantánido en la diabasa W-2 y su banda de error ($\pm 2\sigma$), normalizados (es decir divididos) con respecto a la concentración de estos elementos en un meteorito condrítico (material primitivo del cual se formó la Tierra hace aproximadamente 4,500 millones de años).

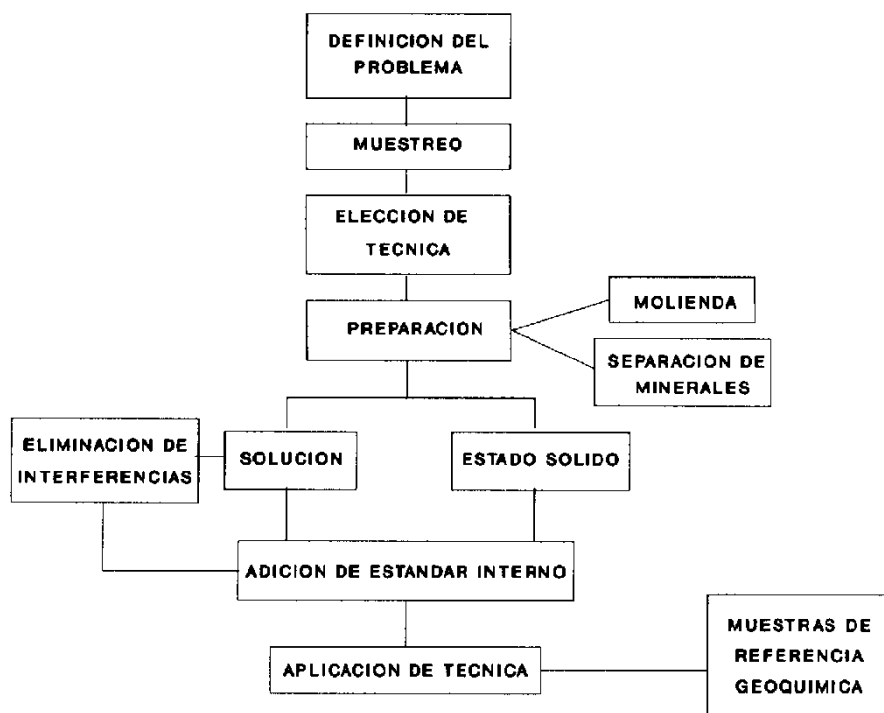


Figura 3. Esquema general de análisis químico de materiales geológicos.

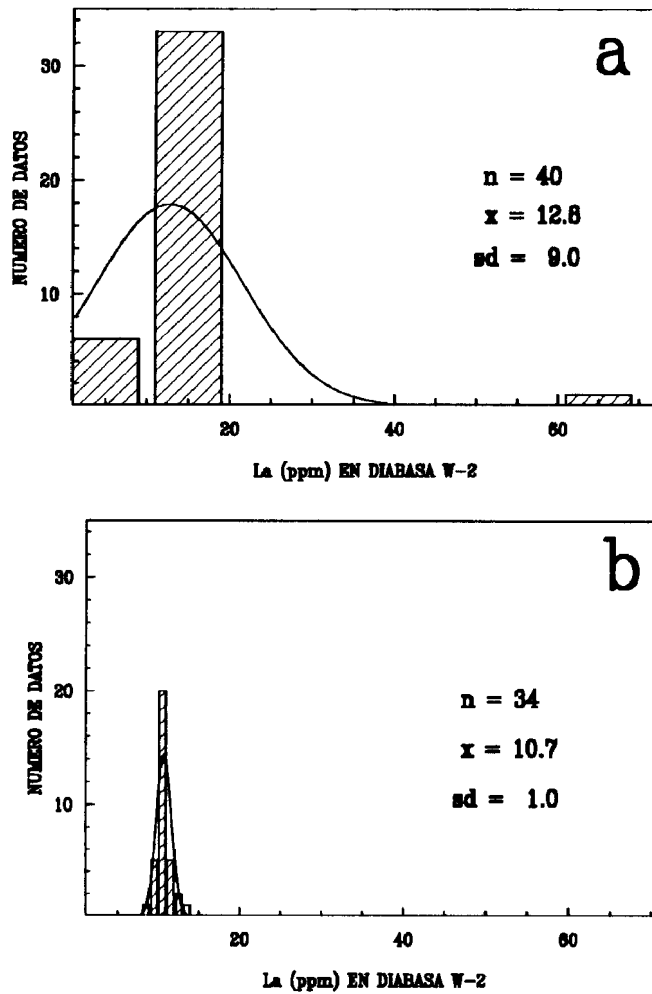


Figura 4. Histogramas para datos de lantano en la diabasa W-2 (tomados de Velasco y Verma, 1996): (a) todas las observaciones antes de la identificación de valores desviados, y (b) datos remanentes después de la eliminación de datos desviados.

Calibración y control de calidad en el laboratorio geoquímico

Una vez que se han establecido valores de concentración en las MIRG y la calidad de los mismos, éstos pueden ser utilizados para:

- (1) establecer una calibración primaria, en algunos esquemas de análisis. Por ejemplo, Verma (1991) ha calibrado un método analítico en el cual los elementos lantánidos son cuantificados por una técnica de cromatografía líquida de alta resolución (CLAR). En la misma figura 5, los cuadrados sólidos son los resultados de análisis de CLAR a la diabasa W-2 (normalizados a condrita). Como se observa, los valores experimentales se encuen-

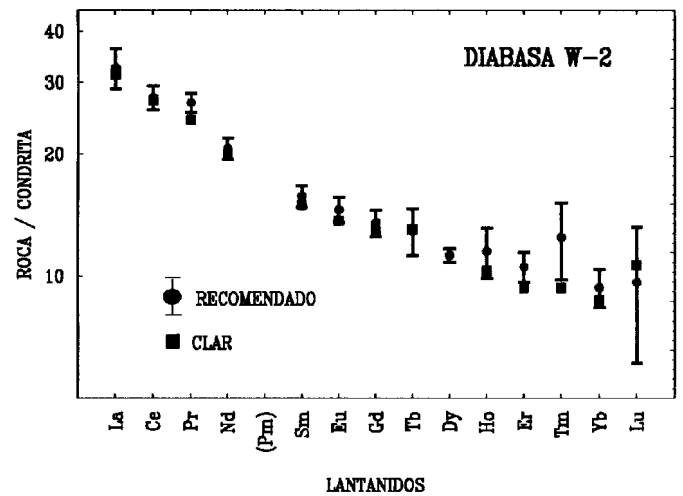


Figura 5. Valores de concentración para lantánidos, normalizados a condrita, en la diabasa W-2: (a) datos recomendados (●) y banda de error 2 (Velasco y Verma, 1996). (b) datos obtenidos por CLAR (■) (Verma, 1991).

tran dentro de la banda de error de los valores recomendados, excepto los obtenidos para Pr, Er y Tm, elementos que presentan la mayor dificultad analítica, debido a su muy baja concentración.

- (2) preparar hojas de control en el análisis de rutina (Nadkarni, 1991). Un ejemplo se presenta en la figura 6 para el análisis de porcentaje de FeO en rocas (periodo 1993-1995), por el método volumétrico de Pratt modifi-

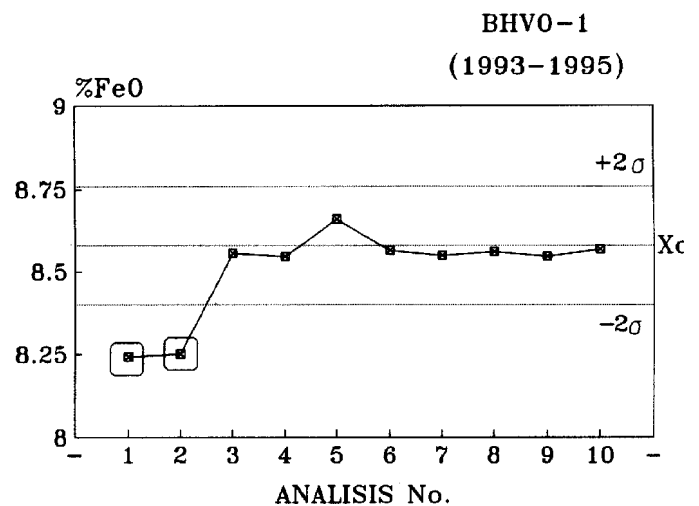


Figura 6. Hoja de control para el análisis de %FeO, utilizando el basalto BHVO-1 como referencia. En la gráfica, Xc representa la media recomendada, mientras que los límites superior e inferior indican, respectivamente, bandas de error $+2\sigma$ y -2σ .

cado (Heinrichs y Herrmann, 1990) y empleando el basalto BHVO-1 como referencia (datos no publicados; Viera, Garza y Velasco). En esta gráfica también se señalan la media recomendada (X_c) y los límites superior ($X_c + 2\sigma$) e inferior ($X_c - 2\sigma$). Como puede apreciarse, con excepción de los dos primeros valores los resultados prueban un control analítico aceptable para este método.

Conclusiones

Se han presentado algunos aspectos básicos sobre geoquímica analítica, los cuales pueden ser punto de partida para el químico interesado en el estudio de materiales geológicos y como información específica para la docencia. Estos aspectos son:

- (a) las técnicas usualmente aplicadas,
- (b) el esquema general de análisis para materiales geológicos,
- (c) la evaluación de MIRG, y
- (d) la aplicación de estos materiales de referencia en la calibración de técnicas nuevas y en el control de calidad en el trabajo de rutina.

Agradecimientos

Agradecemos el apoyo de la Secretaría de Educación Pública (México), la Fundación Alexander von Humboldt (Alemania) y al U.S. Geological Survey (EUA). De igual modo, expresamos nuestro agradecimiento a los técnicos Federico Viera y Ana María Garza (Laboratorio de Geoquímica, UANL), por su apoyo en el desarrollo analítico. Finalmente, damos las gracias a nuestros colegas Javier Castro y Teresa Orozco, por las sugerencias que realizaron durante la reelaboración de las figuras. ■

Referencias

Abbey, S., "Evaluation and application of Reference Materials for the analysis of rocks and minerals", en *Chem. Geol.*, **95**, 123-130 (1992).

Allègre, C.J. y Michard, G., *Introduction to Geochemistry*, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holanda, 1974.

Analytical Methods Committee, "Principles of data quality control in chemical analysis", *Analyst*, **114**, 1497-1503 (1989).

Barnes, R.M. (ed.), *Emission Spectroscopy*, Dowden, Hutchinson & Ross, Stronsburg, EEUU, 1976.

Barnett, V. y Lewis, T., *Outliners in statistical data*, Wiley, Chichester, Reino Unido, 1987.

Cox, K.G., Bell, J.D. y Pankhurst, R.J., *The interpretation of*

igneous rocks, George Allen & Unwin, Londres, Reino Unido, 1979.

Cullity, B.D., *Chemical Analysis by X-Ray Spectrometry* (cap. 15), en *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley, Reading, EUA, 1978.

Faure, G., *Principles of Isotope Geology*, John Wiley and Sons, New York, EUA, 1986.

Henderson, P., *Inorganic Geochemistry*, Pergamon Press, Oxford, Reino Unido, 1982.

Heinrichs, H. y Herrmann, A.G., *Praktikum der Analytischen Geochemie*, Springer-Verlag, Berlin, Alemania, 1990.

Hillebrand, W.F., "The analysis of silicate and carbonate rocks", *U.S. Geol. Surv. Bull.*, **700**, 1919.

Jochum, K.P., Seufert, H., Midinet-Best, S., Rettmann, E., Schonberger, K. y Zimmer, M., "Multielement analysis by isotope dilution spark source mass spectrometry", en *Fres. Zeit. Anal. Chem.*, **331**, 104-110 (1988).

Johnson, W.M. "Use of geochemical reference materials in a Quality Control/Quality Assurance Program", en *Geostand. Newslett.*, **15**, 23-31 (1991).

Mason, B., *Principles of Geochemistry*, John Wiley & Sons, Londres, Reino Unido, 1952.

Meuke, G.K. (Ed.), *Short course in Neutron Activation Analysis*, *Geosciences. Mineralogical Society of Canada*, Toronto, Canada, 1980.

Nadkarni, R.A., "The quest for quality in the laboratory", en *Anal. Chem.*, **63**, 675A-682A (1991).

Potts, P.J., *A Handbook of Silicate Rock Analysis*, Blackie, Londres, Reino Unido, 1987.

Potts, P.J. y Kane, J.S., "Terminology for geological reference material values: A proposal to the International Organisation for Standardisation (ISO), producers and users", *Geostand. Newslett.*, **16**, 333-341 (1992).

Potts, P.J., Tindle, A.G. y Webb, P.C., *Geochemical Reference Material Compositions*, Whittles Publishing Services, CRC Press Inc., Caithness, Reino Unido, 1992.

Richardson, S.M. y McSween, H.Y., *Geochemistry: Pathways and Processes*, Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, EUA, 1989.

Rollinson, H.R., *Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation*, Longman Scientific & Technical, Essex, Reino Unido, 1993.

Velasco, F. y Verma, S.P. "Derivation of new values for Rare Earth Elements, in Nine USGS Geochemical Reference Samples", *Geostand. Newslett.*, sometido, 1996.

Verma, S.P., "Usefulness of liquid chromatography for determination of thirteen rare-earth elements in rocks and minerals", en *Lanthan. Actin. Res.*, **3**, 237-257 (1991).

Washington, H.S., *Manual of the chemical analysis of rocks*, John Wiley, Nueva York, EUA, 1918.