





**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ**

**FACULTAD DE INGENIERÍA**

**ÁREA CIENCIAS DE LA TIERRA**



**ESTUDIO GEOQUÍMICO DE ELEMENTOS TRAZA EN UNIDADES VOLCÁNICAS  
DEL CVSLP: MÉTODO ICP-MS (VALIDACIÓN DEL MÉTODO).**

**TRABAJO RECEPCIONAL**

**PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**INGENIERO GEÓLOGO**

**PRESENTA**

**JOSELIN DE LOURDES ALMAGUER RODRÍGUEZ**

**SAN LUIS POTOSÍ, S. L. P., JUNIO 2010**





UNIVERSIDAD AUTÓNOMA  
DE SAN LUIS POTOSÍ

15 de octubre de 2009

A LA PASANTE JOSELIN DE LOURDES ALMAGUER RODRÍGUEZ  
P R E S E N T E.-

En atención a su solicitud de autorización de Temario, presentada por el Dr. Alfredo Aguillón Robles. Asesor del Trabajo Recepcional que desarrollará usted, con el objeto de sustentar su Examen Profesional en la Licenciatura de Ingeniero Geólogo. Me es grato comunicarle que en la Sesión de Consejo Técnico Consultivo celebrada el día 15 de octubre del presente año, fue aprobado el Temario propuesto:

TEMARIO:

"ESTUDIO GEOQUÍMICO DE ELEMENTOS TRAZA EN UNIDADES VOLCÁNICAS DEL CVSLP; MÉTODO ICP-MS (VALIDACIÓN DE MÉTODO)"

INTRODUCCIÓN.

1. GEOLOGÍA.
2. GEOQUÍMICA.
3. TÉCNICA ANALÍTICA.
4. VALIDACIÓN DEL MÉTODO ANALÍTICO.
5. DISCUSIÓN.

CONCLUSIONES.

BIBLIOGRAFÍA.



Ruego a Usted tomar debida nota de que en cumplimiento con lo especificado por la Ley de Profesiones, debe presentar Constancia de Servicio Social como requisito indispensable para sustentar su Examen Profesional.

"MODOS ET CUNCTARUM RERUM MENSURAS AUDEBO"

ING. ARMANDO VIRAMONTES ALDANA  
DIRECTOR

/fmr



FACULTAD  
DE INGENIERÍA

Av. Manantla s/n 8  
Zona Universitaria - C.P. 78290  
San Luis Potosí, S.L.P.  
tel: (444) 576 7330 al 33  
fax: (444) 576 7336  
www.uaslp.mx

"2009, 150 años del Instituto Científico y Literario... hoy Universidad Autónoma de San Luis Potosí"

## ÍNDICE

<b>ÍNDICE</b>	i
<b>LISTA DE FIGURAS</b>	ii
<b>LISTA DE TABLAS</b>	iii
<b>RESUMEN</b>	v
<b>AGRADECIMIENTOS</b>	vii
<b>INTRODUCCIÓN</b>	1
<i>Definición del problema</i>	4
<b>1. GEOLOGÍA</b>	7
1.1. <i>Marco geológico regional.</i>	7
1.2. <i>Unidades Volcánicas del CVSLP</i>	9
<i>Andesita Casita Blanca</i>	9
<i>Traquita Ojo Caliente</i>	10
<i>Latita Portezuelo</i>	11
<i>Basalto Zona Media</i>	12
<i>Formación las Joyas</i>	12
<b>2. GEOQUÍMICA</b>	14
2.1. <i>Elementos mayores.</i>	16
2.2. <i>Elementos traza.</i>	22
2.2.1. <i>Diagramas de tierras raras (REE).</i>	25
<b>3. TÉCNICA ANALÍTICA</b>	31
3.1. <i>Equipo ICP-MS.</i>	31
3.1.1. <i>Historia del ICP-MS.</i>	32
3.1.2. <i>Operación del equipo ICP-MS.</i>	33
3.1.3. <i>Analizador de masa Cuadrupolar</i>	35
3.2. <i>Preparación de muestras</i>	37

3.2.1. <i>Procedimiento de disolución de la muestra</i>	39
<b>4. VALIDACIÓN DEL MÉTODO ANALÍTICO</b>	44
4.1. <i>Limite de cuantificación (LoQ).</i>	45
4.2. <i>Limite de detección (LD).</i>	47
4.3. <i>Repetibilidad.</i>	49
4.4. <i>Intervalo lineal.</i>	51
4.5. <i>Exactitud.</i>	56
<b>5. DISCUSIÓN</b>	59
<b>CONCLUSIONES</b>	61
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	63
<b>ANEXO DE TABLA</b>	68

#### LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Ubicación del CVSLP y CVRSM en el estado de San Luis Potosí.	4
Figura 2.	Diagrama de TAS con limites propuestos por Le Bas et al., (1986), y limite para rocas alcalinas y sub-alcalinas propuesto por Irvine y Barajar (1971).	18
Figura 3.	Diagramas tipo Harker para rocas del CVSLP y CVRSM.	19
Figura 4.	Diagramas de variación de elementos traza en función de SiO <sub>2</sub> para las rocas del CVSLP Y CVRSM.	24
Figura 5.	Diagramas de tierras Raras normalizadas a Condrita C1 (valores tomados de Sun y McDonough, 1989).	26

Figura 6.	Diagramas A/B vs. CD de los elementos traza Th/Nb vs Ba/Th, La vs La/Yb y $[La/Sm]_N$ vs Th/Nb normalizado a condrita C1 (Sun y McDonough, 1989).	27
Figura 7.	Diagramas A/B vs. C/D de los elementos traza MgO vs Ni, Nb vs Nb/U y La/Yb vs Th/Ta.	29
Figura 8.	Diagramas de multielementos, (normalizados a Manto Primitivo con concentraciones de Sun y McDonough, 1989).	30
Figura 9.	Procesos principales del ICP-MS.	34
Figura 10.	Proceso de conversión de gotas a iones.	35
Figura 11.	Analizador de Masas Cuadrupolar.	36
Figura 12.	Procedimiento de pesado de la muestra.	39
Figura 13.	Procedimiento de digestión de muestras de roca.	41
Figura 14.	Procedimiento de aforo.	42
Figura 15.	Determinación de linealidad de la Curva de calibración del Uranio	54
Figura 16.	Ejemplos de relaciones lineales con la concentración de algunos elementos, en estándares acuosos de alta pureza con diferentes concentraciones	55

#### LISTA DE TABLAS

Tabla 1.	Resultados de análisis químicos de elementos mayores.	68
Tabla 2.	Resultados de análisis químicos elementos traza.	71
Tabla 3.	Concentraciones muestras analizadas.	73
Tabla 4.	Registro de datos de aforo de muestras digeridas.	73
Tabla 5.	Limites de Cuantificación para cada analito.	74

---

---

Tabla 6.	Límite de detección para cada analito.	75
Tabla 7.	Repeticiones de muestra JAG 0103, media y desviación estándar, para evaluar resultados de repetibilidad	75
Tabla 8.	Repeticiones de muestra GVR-13, media y desviación estándar, para evaluar resultados de repetibilidad.	76
Tabla 9.	Repeticiones de muestra ZM 0608, media y desviación estándar, para evaluar resultados de repetibilidad.	77
Tabla 10.	Repeticiones de muestra SLP 0208, media y desviación estándar, para evaluar resultados de repetibilidad.	77
Tabla 11.	Desviación estándar de intervalo de repetibilidad para cada analito en diferentes muestras con sus respectivos duplicados.	78
Tabla 12.	Ejemplo de concentraciones de estándares de diferentes analitos.	79
Tabla 13.	Determinación del intervalo lineal por medio del por ciento de la desviación estándar con respecto al promedio.	80
Tabla 14.	Resultados de Yterbio para evaluar exactitud.	80
Tabla 15.	Resultados de Erblio para evaluar exactitud.	81
Tabla 16.	Resultados de Hafnio para evaluar exactitud.	81
Tabla 17.	Resultados para la determinación de exactitud.	82
Tabla 18.	Resultados de parámetros esenciales para el estudio de cada analito analizado.	83

## RESUMEN

El objetivo de este trabajo se centra en la obtención del análisis geoquímico de elementos traza de rocas pertenecientes a algunas unidades volcánicas del Campo Volcánico de San Luis Potosí (CVSLP) por medio de un Espectrómetro de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (por sus siglas en inglés ICP-MS). La validación de esta metodología se realizó en el laboratorio de Geoquímica del Instituto de Geología (LGIG) de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí (UASLP). Al mismo tiempo, se propone una nueva técnica para la preparación de muestras de roca, con la cual se logra obtener una digestión óptima para alcanzar excelentes resultados en los elementos traza que componen las rocas volcánicas; además de esta información, este trabajo ayudará a futuras investigaciones a tener un mayor entendimiento de los fenómenos geológicos involucrados en las zonas de interés, basados en los datos analíticos obtenidos.

Para la validación del método se utilizaron muestras de roca de algunas unidades del CVSLP obteniendo elementos traza con el equipo ICP-MS observando que estos datos no muestran diferencia significativa alguna comparándolos por aquellos obtenidos por el laboratorio certificado de la Universidad de Bretaña Occidental, Francia; siendo la presente técnica de digestión de muestra de roca propuesta para el método ICP-MS una modificación de varios métodos incluido el realizado por este laboratorio.

El CVSLP se encuentra localizado en la porción meridional de la Sierra Madre Occidental (SMOc), en el borde oriental de la Provincia Ignimbrítica de la sierra Madre Occidental, se encuentra conformado por rocas de composición intermedia a básicas (andesitas y basaltos) y de intermedia a félsicas (dacitas a riolitas). Las unidades volcánicas se agruparon por afinidad geoquímica y



petrológicas observadas, por lo que se definieron varios complejos volcánicos asociados a derrames de lavas y flujos piroclásticos de diferentes composiciones.

Por medio de los resultados obtenidos y mediante diagramas A/B vs. C/D de los elementos traza de rocas composición andesítica basáltica se observa un posible diapirismo del manto, además existe una posibilidad de que el origen de los basaltos sea directo del manto debido a las cantidades de Ni obtenidas, para los basaltos recientes (Qjb) son derivados por diapirismo del manto y que han ascendido súbditamente hasta la superficie, durante este trayecto se han diferenciado dentro de la corteza. El vulcanismo de la porción SE de la provincia Magmatica de la SMOcc, en los diagramas de discriminación, se observa que las rocas conservan sus características típicas de una corteza continental y que los magmas han interactuado por mucho tiempo en ella.

## AGRADECIMIENTOS

A mi familia y en especial agradecimiento al Dr. Alfredo Aguillón Robles y a MC. María Elena García Arreola por la asesoría y el apoyo brindado para desarrollar la investigación "*Estudio geoquímico de elementos traza en unidades volcánicas del CVSLP: Método ICP-MS (validación de método).*", así mismo agradezco a todo el personal del Instituto de Geología de la UASLP por las atenciones brindadas, ayuda y buen trato.

A todos mis profesores del área de Ciencias de la Tierra, compañeros y amigos que me hicieron pasar buenos ratos. Nunca los olvidaré.

## **Estudio geoquímico de elementos traza en unidades volcánicas del CVSLP: Método ICP-MS (validación de método).**

### **Introducción**

Utilizando muestras de rocas de algunas unidades volcánicas del CVSLP, el objetivo de este trabajo consiste en la validación del método analítico para la obtención de elementos traza de las rocas por medio de un Espectrómetro de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS), las muestras de rocas se encuentran asociadas a diferentes unidades geológicas emplazadas en los complejos del CVSLP. Además se propone un procedimiento mejorado para la preparación de muestras, para lograr una digestión de la roca adecuada. El conocimiento de la composición de elementos traza de las rocas volcánicas nos ayuda a entender el posible origen y asociación petrológica de las rocas magmáticas, lo que servirá para proponer un modelo que sostenga que este magmatismo se pudo desarrollar dentro un ambiente geológico en especial.

Los elementos mayores fueron obtenidos por medio del laboratorio Universitario de Geoquímica e isótopos de la UNAM (LUGIS). Para fines de control de resultados las muestras de roca fueron enviadas al laboratorio de la Universidad de Bretaña Occidental, Francia, para verificar y comparar los resultados de las muestras y confirmar la veracidad de nuestro método para la obtención de elementos traza.

Para la validación del método se tuvieron que comprobar algunos parámetros de desempeño, los cuales indican si cumple o no los requisitos para el uso que se le quiere dar. Se evaluaron los parámetros que validan el método y se estimó el rango de incertidumbre para poder establecer si resulta óptimo o no para las necesidades del problema analítico en particular.

El Campo Volcánico de San Luis Potosí (CVSLP), está conformado por rocas de composición intermedia a básicas (andesitas y basaltos) y de intermedia a félsicas (dacitas a riolitas), que fueron emplazadas desde el Paleoceno-Eoceno

hasta el Cuaternario (Labarthe-Hernández et al., 1982; Labarthe-Hernández et al., 1989; Tristán-González, 1986; Aranda-Gómez et al., 1989; Labarthe-Hernández et al., 1991; 1992; Tristán-González et al., 2009).

El CVSLP se localiza en la porción meridional de la Sierra Madre Occidental (SMOc), compuesta por vulcanismo félsico principalmente emplazado en el Oligoceno formando estructuras dómicas, las rocas félsicas han sido asociadas a las facies calcalcalinas con alto contenido de potasio (Cameron *et al.*, 1980; Aranda-Gómez *et al.*, 1983). En general la composición química de las lavas y flujos piroclásticos varían desde rocas dacíticas hasta riolíticas, las cuales se emplazaron en diversos ambientes magmático tectónicos asociados a una tectónica extensiva a través de fallas y fisuras regionales, emplazados en las márgenes o en los centros de fosas tectónicas (Labarthe-Hernández y Tristán-González, 1988; Tristán-González, 1986; Aranda-Gómez et al., 1989; Aranda-Gómez et al., 2000; Nieto-Samaniego et al., 1996; Aguirre-Díaz y Labarthe-Hernández, 2003, Torres-Hernández et al., 2006; Tristán-González et al., 2006; Tristán-González, 2008; Tristán-González et al., 2009).

El vulcanismo asociado a la formación del CVSLP, principalmente las lavas de composición félsicas, son producto de la fusión parcial de la corteza continental precámbrica (Christiansen y Lipman, 1966; Christiansen et al., 1984; Orozco-Esquivel et al., 2004) derivadas de fusión parcial de la base de corteza, contienen un porcentaje menor de cristalización fraccionada teniendo una influencia significativa en la formación de estos magmas posterior a la fusión cortical (Verma, 1984; Rodríguez-Ríos et al., 2007; Aguilón-Robles et al., 2009).

Ferrari et al., (2005) hace una síntesis basado en los trabajos de Cameron et al., (1980); Cameron y Hanson, (1982); Graham et al., (1995); Smith et al., (1996); Ruiz et al., (1988,1990); Bryan et al., (2001, 2002); Ferrari, (2002); en donde explica dos alternativas sobre el origen del paquete volcánico. Uno por fusión parcial de la corteza y el segundo por diferenciación de magma basáltico. En cuanto al primero, implica el arribo de grandes cantidades de magma basáltico desde el manto que suministra el calor necesario para fundir la corteza lo cual

significaría una importante transferencia de material y formación de nueva corteza, y el segundo caso, por cristalización fraccionada de magmas juveniles del manto, las riolitas serían el producto exclusivamente de la diferenciación de basaltos, con poca o nula intervención de la corteza. En un trabajo más reciente, se ha propuesto un modelo en donde se explica el posible origen del vulcanismo de la MC, el cual es derivado de fusión de la base de la corteza y que además genera mezcla de magmas para posteriormente generar magmas de composición félsica, y que a su vez se emplazaron a través de fallas y fisuras asociadas a la extensión cortical (Tristán-González et al., 2009; Aguilón-Robles et al., 2009).

#### ***Localización del área de estudio.***

El CVSLP, se localiza en la porción meridional de la MC, en el borde oriental del la Provincia Ignimbrítica de la Sierra Madre Occidental, en un cuadrángulo enmarcado en las coordenadas geográficas 21°30'-22°15' N y 101°15'-102°15' W (Figura 1).

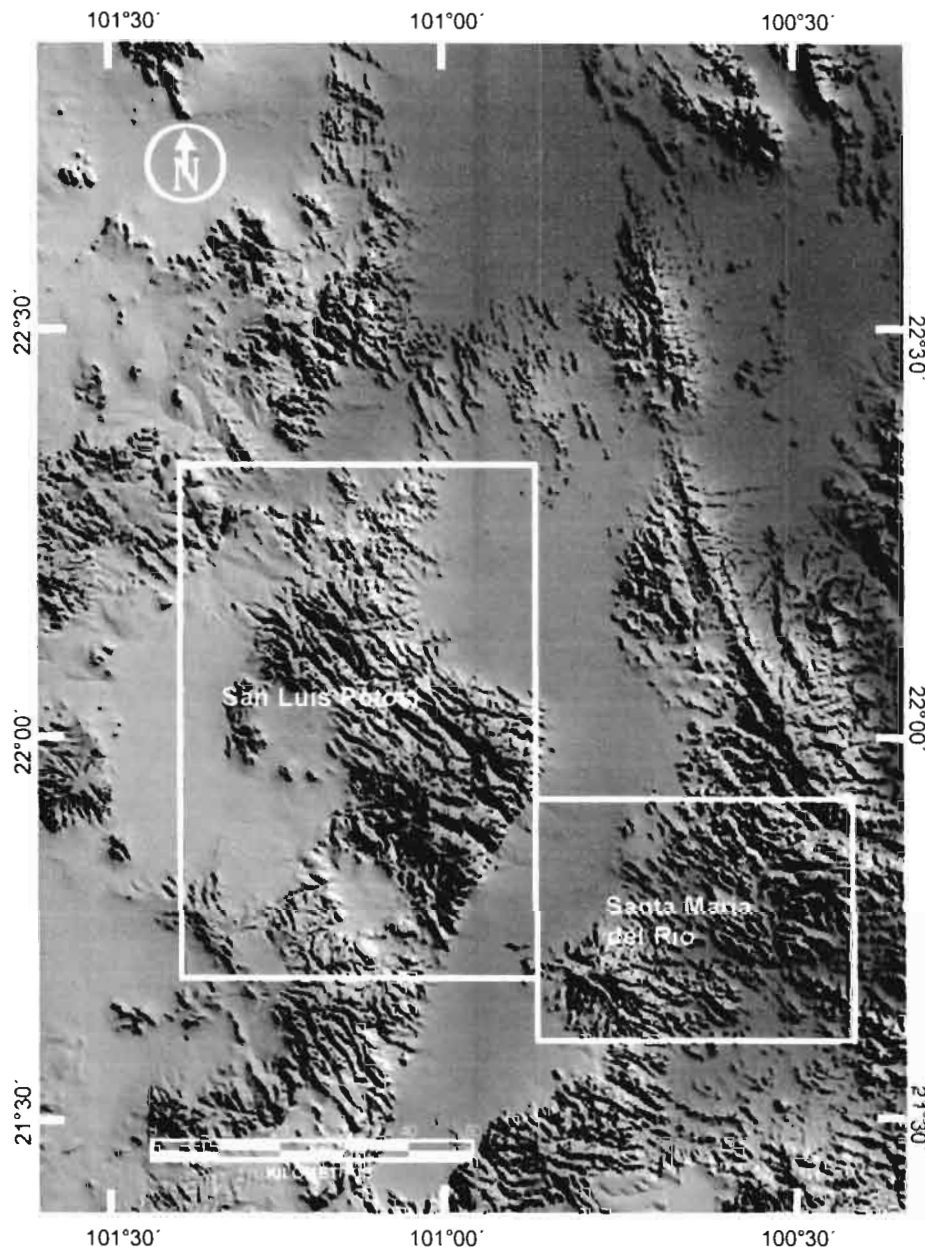


Figura. 1 Ubicación del CVSLP y CVRSM en el estado de San Luis Potosí.

### ***Definición del problema***

Uno de los objetivos del Instituto de Geología es contar con infraestructura analítica de alto nivel, la cual permita soportar con datos geoquímicos de calidad las investigaciones realizadas en él mismo, y así lograr una mejor comprensión e interpretación en el estudio de eventos geológicos.

Como una primera etapa de la creación del Laboratorio de Geoquímica (LGIG), fue la instalación de un equipo de ICP-MS, con el cual se obtendrán composiciones de las rocas (u otros materiales geológicos), principalmente en elementos traza.

Para el presente estudio, se recolectaron algunas muestras representativas de diversas unidades geológicas que conforman al CVSLP; y otra unidad volcánica asociada principalmente a la formación del GVR, y para comparación en composición química de elementos traza una unidad depositada dentro del CVRSM debido a que es una roca félsica alcalina; de las cuales se podrá obtener los elementos traza incluyendo tierras raras. Para fines de control algunas muestras fueron analizadas por elementos mayores y traza incluyendo tierras raras en el laboratorio de la Universidad de Bretaña Occidental; los elementos mayores se realizaron en el LUGIS (Laboratorio Universitario de Geoquímica e Isótopos de la UNAM). Con los análisis realizados en el LGIG, ayudará a proponer una técnica de preparación de las muestras geológicas para el laboratorio el cual ha sido modificado a partir de las técnicas propuestas para el método (Cotten et al., 1995; Morton et al., 1997).

Dentro de los objetivos principales del Instituto de Geología de la UASLP fue definir una estratigrafía de las rocas volcánica de los campos volcánicos de la región; así como identificar las estructuras tectónicas asociadas a los eventos principales de emplazamiento de las unidades geológicas descritas. En etapas iniciales del IG se obtuvieron muestras geológicas para realizar análisis geoquímicos de las rocas analizándose elementos mayores (los 10 óxidos principales dados en % en peso) por el método de fluorescencia de rayos "X" (XRF), y fechamientos de roca entera por el método K-Ar realizados en laboratorios comerciales o en Universidades que contaran con este equipo; en investigaciones posteriores se reportan análisis geoquímicos más completos y edades isotópicas de roca entera o en fase mineral los cuales son reportados por Aguillón-Robles et al., (1994); Labarthe-Hernández et al., (1989); Tristán-González et al., (2009); en trabajos más recientes se han hecho análisis completos en donde

se incluyen elementos mayores, traza (incluyendo tierras raras), y edades isotópicas (Rodríguez-Ríos et al., 2007, Aguilón-Robles et al., 2009).

En la porción central del estado de San Luis Potosí, se han definido 3 estructuras volcánicas mayores asociadas a la tectónica extensiva el Campo Volcánico de San Luis Potosí (CVSLP), Campo Volcánico Río Santa María (CVRSM) y el Graben de Villa de Reyes (GVR), los cuales de alguna forma han aportado un importante volumen de rocas volcánicas y llegan a estar, las unidades geológicas, asociadas entre sí, ya sea en tiempo como en espacio.



## 1. GEOLOGÍA

### **1.1. Marco Geológico Regional.**

Los trabajos de cartografía geológica realizados en el Instituto de Geología, en la porción meridional del estado de San Luis Potosí, han ayudado para proponer el Campo Volcánico de San Luis Potosí, el cual cubre un área aproximada de 40,000 km<sup>2</sup> (Labarthe-Hernández et al., 1982). El CVSLP, se ubica dentro del Mesa Central, en donde las rocas sedimentarias más antiguas que forman el basamento mesozoico, son facies marinas de edad triásica y delimitan burdamente la zona del margen continental para ese tiempo. Sobre esas rocas aparecen distribuidas discordantemente en toda la MC rocas continentales de edad Jurásico temprano-medio. A partir del Oxfordiano y hasta finales del Cretácico prevalecieron condiciones marinas en toda la Mesa. Durante ese lapso se depositaron tres conjuntos litológicos muy distintos, hacia el margen oriental se encuentra una secuencia mesozoica de plataforma carbonatada, denominada Plataforma Valles-San Luis Potosí (PVSLP), que queda comprendida en la parte occidental de la Sierra Madre Oriental. Gran parte de la porción centro-oriental de la Mesa Central, comprenden secuencias marinas desde el Triásico tardío hasta el Cretácico tardío. Este conjunto de rocas sedimentarias se depositaron dentro de la Cuenca Mesozoica del Centro de México (CMCM). En la margen occidental y sur de la MC, hubo depósitos de secuencias vulcano-sedimentarias del Jurásico tardío-Cretácico temprano de lutita, arenisca y caliza con intercalaciones de andesitas y basaltos almohadillados que se depositaron sobre un basamento Triásico. Todo el paquete de rocas depositadas en la CMCM muestra deformación y fallamiento inverso, producto de la orogenia Laramide.

Sobre el conjunto litológico marino del Mesozoico aparecen en contacto por una gran discordancia angular, las rocas del Paleoceno-Eoceno, de origen continental y una secuencia de unidades volcánicas que se ha definido por Labarthe-Hernández et al. (1982), como el Campo Volcánico de San Luis Potosí, que comenzó con volcanismo de composición andesítica. En el Oligoceno

temprano comenzó una secuencia félsica, la cual en la región comienza en el Oligoceno temprano con rocas efusivas de composición dacítica, continuando con vulcanismo piroclástico y efusivo caracterizado por su composición química peculiar que las identifica como riolitas “topacíferas” y cuyo origen fue mayoritariamente por fusión de la base de la corteza y con un índice de saturación de alúmina elevado (Rodríguez-Ríos et al., 2007; Aguilón-Robles et al., 2009; Torres-Hernández et al., 2010). Hacia la cima de la secuencia cenozoica aparecen basaltos alcalinos de edad Mioceno y Cuaternario, cuyos derrames de lavas y productos piroclásticos asociados a estas estructuras volcánicas, se encuentran esparcidos en el CVSLP asociados al fracturamiento regional (Tristán-González et al., 2009). A partir de la estratigrafía de las rocas volcánicas que conforman el CVSLP, se ha podido definir seis complejos volcánicos (Tristán-González et al., 2009), agrupándose de acuerdo a la estratigrafía de las unidades volcánicas, a su asociación a la tectónica extensiva y al tiempo de emplazamiento de las unidades (Tristán-González, 1986; 1987; Tristán-González y Torres-Hernández 1992, Nieto-Samaniego et al., 1996; Nieto-Samaniego et al., 2005; Tristán-González et al., 2009; Tristán-González et al., 2009b).

Una descripción general de la estratigrafía de las rocas volcánicas del CVSLP (Labarthe-Hernández et al., 1982); describe rocas félsicas del Terciario medio (K-Ar: 32-27 Ma). Hacia la base de la secuencia volcánica félsica del Terciario, y lugares aislados del CVSLP afloran rocas andesíticas de la Formación Casita Blanca (K-Ar: ~ 44 Ma), sobre la cual depositó un paquete intermedio de composición félsica del Oligoceno, con intercalación en algunos sitios de derrames de composición andesítica (K-Ar: ~ 30 Ma); posteriormente (~ 28 Ma), se inició un evento de vulcanismo bimodal dentro del CVSLP, representado por la intercalación de basaltos (Basalto La Placa) y rocas félsicas (Riolita Panalillo; Tristán-González et al., 2009; Rodríguez-Ríos y Torres-Aguilera, 2009); la etapa final del vulcanismo que se traslapó dentro del CVSLP, corresponde a derrames de lavas de composición básica de basanitas, traquibasaltos potásicos principalmente del Plio-Pleistoceno (Martínez-Esparza 2004) y que se encuentran asociados a eventos tectónicos extensivos intraplaca originados dentro de la Mesa

Central (Tristán-González et al., 2009). Los eventos volcánicos desde el Paleoceno al Oligoceno utilizaron como conducto alimentador algunos segmentos de las fallas que tienen una orientación predominante NW-SE; el volcanismo del Cuaternario se emplazó en estructuras con orientación E-W y N-S. Por lo que se puede observar que el evento volcánico basáltico-andesítico del CVSLP, se encuentra distribuido en cuatro eventos de depósito diferentes que representan la historia geológica de formación del CVSLP (Tristán-González et al., 2009); iniciándose este evento a partir del Paleoceno-Eoceno, continuando en el Oligoceno y Mioceno, finalizando durante el Cuaternario (Martínez-Esparza, 2004); con eventos geológicos similares y unidades volcánicas contemporáneas y con algunas similitudes geoquímicas, se emplazó el Campo Volcánico Río Santa María (CVRSM), que se ubica en la porción meridional del estado de San Luis Potosí, y entre estas dos grandes estructuras volcánicas se formó el Graben de Villa de Reyes (GVR), en donde está asociado el emplazamiento de domos de composición dacítica y el vulcanismo fue emplazado a lo largo de las fisuras (Labarthe-Hernández et al, 1989; Tristán-González, 1986, 1987; Tristán-González et al., 2006; Tristán-González et al., 2009, 2009b).

## **1.2. Unidades volcánicas del CVSLP.**

En este capítulo, se resumirán solamente las unidades volcánicas en las que se haya realizado los análisis químicos completos, con la intención de obtener una descripción química de elementos mayores y trazas realizados con el equipo ICP-MS. Para una descripción completa de la estratigrafía de la zona consultar los trabajos de Labarthe-Hernández et al, 1982; y Tristán-González et al, 2009.

### ***Andesita Casita Blanca***

Originalmente descrita informalmente con el nombre de Andesita por Labarthe-Hernández y Tristán-González, (1978) en la cartografía geológica de la Hoja San Luis Potosí, S.L.P. Posteriormente se propuso nombrarla formalmente

como Andesita Casita Blanca (Tcb), considerando su localidad tipo en las inmediaciones de la ranchería de Casita Blanca, dentro del complejo volcánico de Ahualulco (Labarthe-Hernández, *et al.*, 1982; Tristán-González *et al.*, 2009). Aflora irregularmente como ventanas aisladas, principalmente ubicadas en el NW y centro del área de estudio. Presentando una litología de una roca de color gris oscuro verdoso, de textura porfídica y pilotaxítica con un 5% de fenocristales de 1-2 mm de biotita y plagioclasas en una matriz afanítica, compuesta de un agregado de microlitos de plagioclasa y biotita. Hacia su cima contiene abundantes vesículas, algunas rellenas de calcedonia. Su espesor en la parte NW del área de estudio es de 64 m, mientras que en el centro varía de 20 a 80 m.

Sobreyace discordantemente a las formaciones sedimentarias marinas Caracol e Indidura y sedimentarias lacustre continental Cenicera, aunque hacia el NW del área, se le llega a encontrar también estratigráficamente abajo de esta formación. Subyace, con una topografía irregular, a las unidades volcánicas de la dacita Jacavaquero, a la latita Portezuelo, al miembro inferior de la ignimbrita Ahualulco, a la riolita San Miguelito; al miembro superior de la riolita Panalillo; a la ignimbrita Santa María; a estas últimas cuatro, con un vitrófido en su base. Se reporta edades  $^{40}\text{K}-^{40}\text{Ar}$  en roca total de  $34.6 \pm 0.8$  Ma y de  $43.7 \pm 1.0$ ,  $36.4 \pm 1.4$  y  $31.2 \pm 0.7$  Ma (Tristán-González *et al.*, 2009). Esta unidad representa la base de la secuencia volcánica del CVSLP; así mismo se han localizado algunos afloramientos en las inmediaciones de San Pedro; considerándose la porción SW del CVRSM.

### ***Traquita Ojo Caliente***

Originalmente descrita informalmente con el mismo nombre por Labarthe-Hernández y Tristán-González (1980), en la cartografía de la Hoja Santa María del Río, S.L.P. Posteriormente se describió formalmente con el mismo nombre, considerando su localidad tipo en el poblado de Ojo Caliente, S.L.P. (Labarthe-Hernández *et al.*, 1982). Esta unidad volcánica aflora en el hombro NE del GVR, siendo una de las unidades principales de la formación del Campo Volcánico Río

santa María, sobreyaciendo a la unidad de la ignimbrita Santa María con una edad aproximada de 32 Ma (Tristán-González et al., 2009).

La traquita Ojo Caliente, consiste de un derrame lávico, de color gris claro a café grisáceo, de textura holocristalina, inequigranular, microporfírica, con 5% de fenocristales de sanidino euhedrales. La matriz esta desvitificada con bandeamiento bien definido formado durante el flujo. Se le observan aisladas plagioclasa alteradas y clinopiroxenos alterado a serpentina y óxidos de hierro. Su espesor es del orden de 180m.

### ***Latita Portezuelo***

Originalmente descrita por Labarthe y Tristán (1978), como una latita porfídica dentro de la cartografía de la carta San Luis Potosí, posteriormente se propuso formalmente como latita Portezuelo (Labarthe-Hernández *et al.*, 1982), considerando su localidad tipo en las inmediaciones del poblado de Portezuelo, en el municipio de Cerro de San Pedro, S.L.P.

Generalmente se observa como una roca de color gris claro a café grisáceo, con textura holocristalina, inequigranular, porfídica, con matriz afanítica, contiene de 10 a 15 % aproximadamente de fenocristales de tamaño entre 2 a 6 mm, de sanidino, plagioclasa y cuarzo subordinado, estos fenocristales son de formas euhedrales a subhedrales. La matriz consiste de microlitos de plagioclasa, como minerales accesorios se observan magnetita, circón y apatito. En general intemperiza a un color café rojizo.

Análisis químicos de muestras de esta unidad colectadas en el CVSLP, la caracterizan como una riodacita rica en K (Labarthe-Hernández *et al.*, 1982). Mientras que análisis químicos realizados en la Carta San Luis Potosí, la caracterizan como una traquita con tendencia a dacita rica en potasio. Se ha considerado que el evento de emplazamiento de esta unidad volcánica está asociado al evento principal de extensión que generó la estructura tectónica del GVR (Tristán-González, 1996; Tristán-González et al., 2009).

La edad calculada por el método K-Ar en roca total, varía entre  $30.6 \pm 1.5$  y  $31.0 \pm 0.7$  Ma, lo que la ubica en el Oligoceno medio (Labarthe-Hernández *et al.*, 1982; Tristán-González *et al.*, 2009).

### ***Basalto Zona Media***

En la Zona Media de San Luis Potosí, aflora una secuencia de lavas basálticas-andesíticas, que generaron coladas asociadas a conos de escorias y bloques de roca, localizados en la inmediaciones de San Ciro y Angostura, esta unidad forma la porción norte del CVRSM, y el emplazamiento se dio en fisuras con orientación N-S y corrieron a través de arroyos excavados sobre los sedimentos que forman la Plataforma Valles-San Luis Potosí. Los derrames son descritos como basaltos-andesíticos que contienen un 20% de plagioclasa euhedrales a subhedrales en menor proporción olivino euherdal y cristales aislados de piroxeno (augita), empotrados en una matriz fina con microcristales de plagioclasa y augita (Sánchez-García, A.C., 2009).

### ***Formación las Joyas***

El evento volcánico más joven está asociado al emplazamiento de la unidad Las Joyas que fue descrita originalmente por Aranda-Gómez y Labarthe-Hernández, (1977). Posteriormente se define formalmente dividiéndola en dos miembros: flujos piroclásticos (Qpj) y derrame de lava (Qbj). Su localidad y sección tipo se hallan en la pared norte del *xalapazco* La Joyuela (Labarthe-Hernández *et al.*, 1982). Para el presente estudio sólo se trabajará con el miembro Basalto Las Joyas (Qbj).

Se encuentra aflorando aisladamente en la parte centro-norte y oriente del área estudiada. Este consta de una basanita de color negro, en general vesicular con textura holocristalina, inequigranular, microporfídica y pilotaxítica. Los fenocristales son de olivino alterado a iddingsita. La matriz contiene microlitos de

---

plagioclasas cálcicas con pigeonita o augita relleno los intersticios entre las plagioclasas. Su espesor es muy variable desde 5 m relleno antiguos arroyos como al E de Cúcamo (en el Complejo Volcánico de Aqualulco) hasta 120 m como en el cerro el Pintonte (dentro del Complejo Volcánico de Villa Hidalgo). Sobreyace con una topografía pre-flujo muy irregular a diferentes formaciones, y sólo se haya cubierta en algunos sitios por material aluvial. La edad determinada por el método K-Ar, para esta unidad volcánica se calculó entre 1.5 a 0.5 Ma. (Tristán-González et al., 2009).

## 2. GEOQUÍMICA

Siguiendo con el objetivo de esta investigación el cual es obtener los contenidos de elementos traza en muestras de roca usando una metodología modificada y optimizada de digestión de muestra con posterior análisis por ICP-MS en el Laboratorio de Geoquímica del Instituto de Geología de la UASLP (LGIG); tanto los elementos traza analizados en este laboratorio, como de elementos mayores obtenidos en Laboratorio Universitario de Geoquímica e Isotopos (LUGIS) de la UNAM servirán para ayudar a entender el posible origen de algunas de las unidades volcánicas pertenecientes al CVSLP. Con los datos obtenidos y verificados por análisis comparativos del laboratorio de la Universidad de Bretaña Occidental, se analizarán los datos geoquímicos y se propondrá un modelo que sostenga que tipo de ambiente geológico se desarrolló para entender el posible origen de las rocas magmáticas.

Con el fin de caracterizar químicamente las rocas, se analizaron por una parte los elementos mayores los cuales están en concentraciones mayores a 1%, se calculan en forma de óxidos y son Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P, por otra parte se analizaron los elementos traza los cuales poseen concentraciones menores a 0.1% (equivalente a 1000 ppm) en las rocas y existen cerca de 90 elementos que se encuentran en las rocas y minerales. Estos últimos servirán como indicadores representativos para procesos petrológicos ya que poseen propiedades químicas únicas y registran procesos que no se observan con los elementos mayores. El total de volátiles en una roca pueden ser determinados pesando la alícuota de la molienda de roca, calentándola a 1000°C y pesándola de nuevo para determinar la pérdida por calcinación (LOI), es decir, en base seca (sin H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub>), determinando si los valores presentados resultan confiables deberán cada muestra de reportar un LOI  $\pm 4\%$ , considerándose dentro de este rango como una muestra fresca sin alteración hidrotermal. Para darnos una idea de la posible composición mineralógica que pudiera existir en las rocas analizadas; el índice de



saturación de alúmina, índice de diferenciación, índice de cristalización y otros parámetros que pueden ser calculados con algún programa de petrología (Verma et al., 2002) ayudan a especificar y a comprender mejor la génesis del magma. Ya que  $\text{Al}_2\text{O}_3$  es el segundo constituyente más abundante en las rocas magmáticas el índice de saturación de alúmina provee otro significado en la clasificación, especialmente en las rocas félsicas, es definido por el radio molecular  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{CaO})$  clasificando las rocas en peraluminosas, metaluminosas o peralcalinas. También se calcula la norma CIPW (Cross et al., 1906), la cual calcula la composición química de la roca, nos proporciona valores que establecen la formación teórica de minerales normativos que se podrían haber formado en la roca. Los minerales normativos son minerales simples y anhidros, se requieren para realizar una clasificación apropiada de las rocas ígneas, ya que los principales minerales petrográficos pueden ser sustituidos por estos (composición mineralógica teórica de la roca volcánica, relativa a su composición química).

Para el presente estudio, se realizaron los análisis químicos a 22 muestras de rocas volcánicas, de diversas unidades geológicas de las 5 unidades volcánicas, 2 están asociadas al evento de formación del CVSLP (andesita Casita Blanca y basalto Las Joyas; Labarthe-Hernández et al., 1982; Tristán-González et al., 2009), 2 al evento principal de emplazamiento del CVRSM (traquita Ojo Caliente y basalto Zona Media; Tristán-González, 1987; Labarthe-Hernández et al., 1989), y una unidad que se propone asociada al evento extensivo del Graben de Villa de Reyes (latita Portezuelo; Tristán-González, 1986); todas estas unidades han sido fechadas por medio del método K-Ar (Tristán-González, 2009); en todas las muestras se obtuvieron elementos mayores por un Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos "X" (XRF), el principio de esta técnica implica que al irradiar la muestra se expulsan electrones y para ocupar el "puesto" bajan electrones de órbitas más externas emitiéndose la energía diferencial entre esos dos niveles energéticos. Lo que se mide no es una longitud de onda (si no el método sería óptico), lo que se detecta son las energías de los espectros emitidos. La técnica a detalle de la preparación utilizada se describe en Lozano y Bernal (2005); y los elementos traza incluyendo tierras raras se realizaron en el

laboratorio de geoquímica del Instituto de Geología de la UASLP (LGIG), que es la parte central de la presente investigación con la finalidad de proponer una técnica analítica en la preparación de muestras de rocas, y que ha sido modificada de métodos propuestos en otros laboratorios (Cotten et al., 1995; Morton et al., 1997).

### **2.1. Elementos mayores.**

Estos elementos fueron analizados por el LUGIS de la UNAM por el método de XRF. Para un mayor control en los resultados algunas muestras fueron analizadas por elementos mayores y traza incluyendo tierras raras en el laboratorio de la Universidad de Bretaña Occidental.

Los resultados de elementos mayores se consideran confiables ya que los valores de LOI (% en peso de H<sub>2</sub>O) se obtuvieron valores negativos (-0.09) variando hasta un máximo de 3.22 % en peso de H<sub>2</sub>O (Ver anexo de Tabla 1).

Para la clasificación de las rocas con los elementos mayores se utilizó el diagrama de álcalis total vs. SiO<sub>2</sub>, Figura 2, (TAS, Le Bass *et al.*, 1986), el diagrama TAS es uno de los más utilizados en rocas volcánicas como esquema de clasificación. Los datos geoquímicos son tomados directamente de los análisis de las rocas como % en peso de los óxidos y se grafica dentro del diagrama de clasificación. De acuerdo con el diagrama TAS donde se grafica el contenido total del álcalis (Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O) versus el contenido de sílice (SiO<sub>2</sub>), con límites propuestos por Le Maitre *at al.*, (1989), el diagrama TAS divide las rocas dentro de ultrabásica, básica, intermedia y acida en base del contenido de sílice. La nomenclatura es basada encima de un sistema del nombre raíz con clasificaciones adicionales para ser usado si es necesario. Por ejemplo, el nombre raíz de basalto puede ser clasificado como basalto alcalino o basalto subalcalino.

Para graficar los óxidos mayores se utilizaron diagramas de Harker (1909), Figura 3, son diagramas binarios, óxidos mayores (contenidos superiores de 1% en masa de óxidos) en el eje y versus SiO<sub>2</sub> a lo largo del eje x. Los diagramas de

variación son unos de los más usados graficando los datos de elementos mayores. Se utiliza como parámetros de las series de rocas ígneas. El  $\text{SiO}_2$  se considera como parámetro de importancia geológica, ya que las rocas basálticas empobrecidas en este óxido son las más cercanas en composición a rocas provenientes del manto, por esta razón los diagramas son significativos ya que muestra evidencia de las tendencias de los elementos mayores. Estos diagramas de variación condensan y racionalizan un gran volumen de información numérica y muestran cualitativamente que existe una correlación (positiva o negativa) entre cada uno de los elementos mayores con respecto al  $\text{SiO}_2$ . Tradicionalmente esta coherencia geoquímica entre elementos mayores ha sido usada para sugerir y explicar relaciones entre elementos mayores.

A continuación se reportan los resultados de elementos mayores para cada unidad volcánica.

En la unidad volcánica de la **andesita Casita Blanca**, conforme al diagrama de álcalis total vs.  $\text{SiO}_2$ , Figura 2, (TAS, Le Bass *et al.*, 1986), las rocas analizadas caen en el campo de las andesitas-basálticas variando hasta el límite con basaltos traquiandesíticos, con contenido moderado de K (Figura 2) y sus variaciones de  $\text{SiO}_2$  es de (52.22 a 53.64)% (valores ajustados con el programa SINCLAS, Verma *et al.*, 2002),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  = (14.20-16.39)%,  $\text{TiO}_2$  de (1.60 a 3.43)%, MgO de (3.26 a 7.54)%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \approx 6.12\%$ , CaO = (7.35-8.29)%,  $\text{Na}_2\text{O}$  = 3.08 a 3.10%,  $\text{K}_2\text{O} \approx 1.33\%$ , los minerales normativos calculados (CIPW, Tabla 1) son, *qz* hasta 10.8%, *or* = 8.7 a 12.8%, *ab*  $\approx 26\%$ , *an* = (18.48-26.4)%, *di* = (8.37-9.6)%; *hy* = (7.4 a 18.9)%; esta unidad volcánica se considera derivados de magmas saturados en sílice (Tabla 1); en los diagramas tipo Harker (1906); no es notoria alguna tendencia, ya que sus valores de  $\text{SiO}_2$ , son muy semejantes de las dos muestras analizadas (Figura 3).

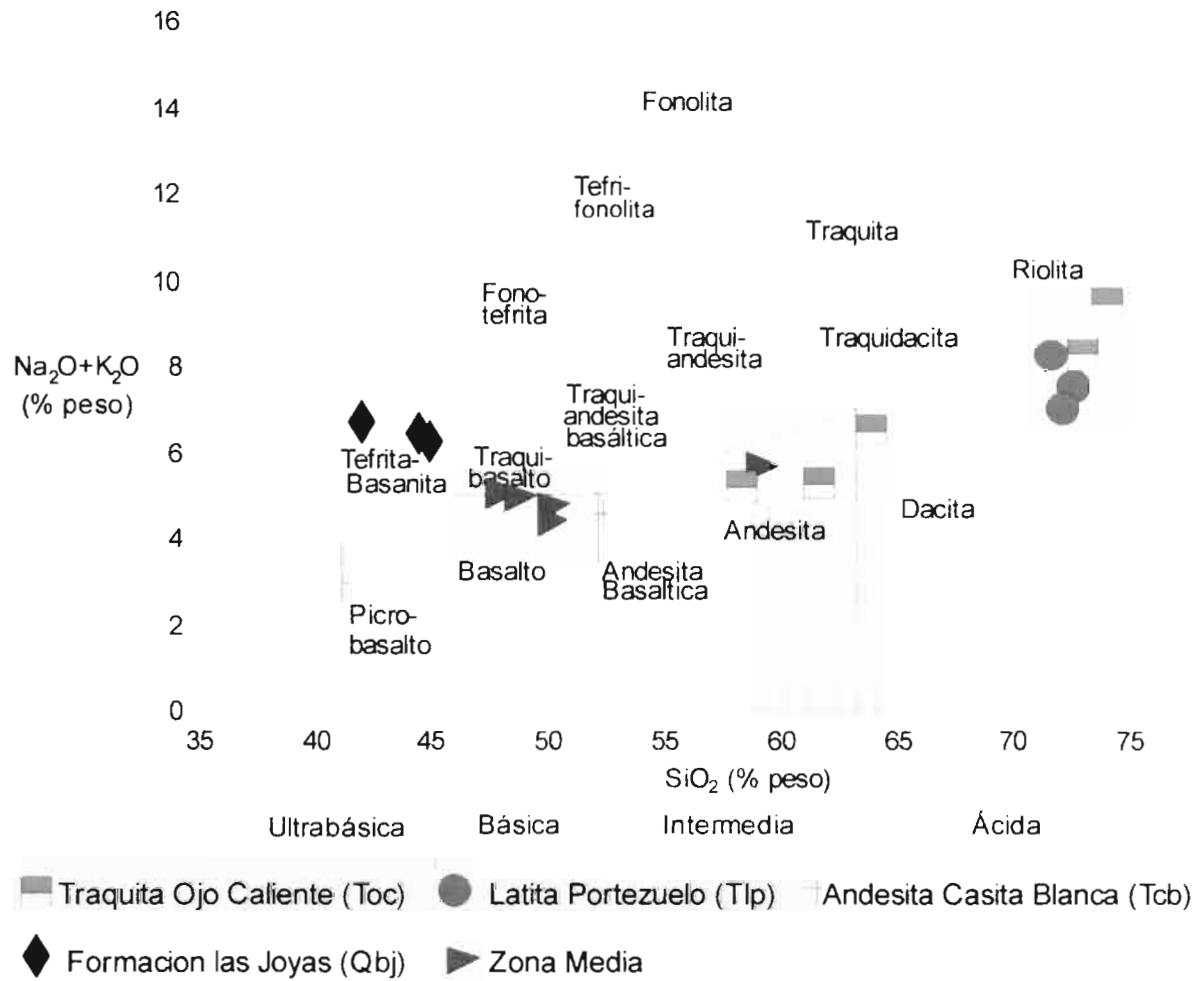


Figura 2. Diagrama de TAS con límites propuestos por Le Bas et al., (1986), y límite para rocas alcalinas y sub-alcalinas propuesto por Irvine y Barajar (1971).

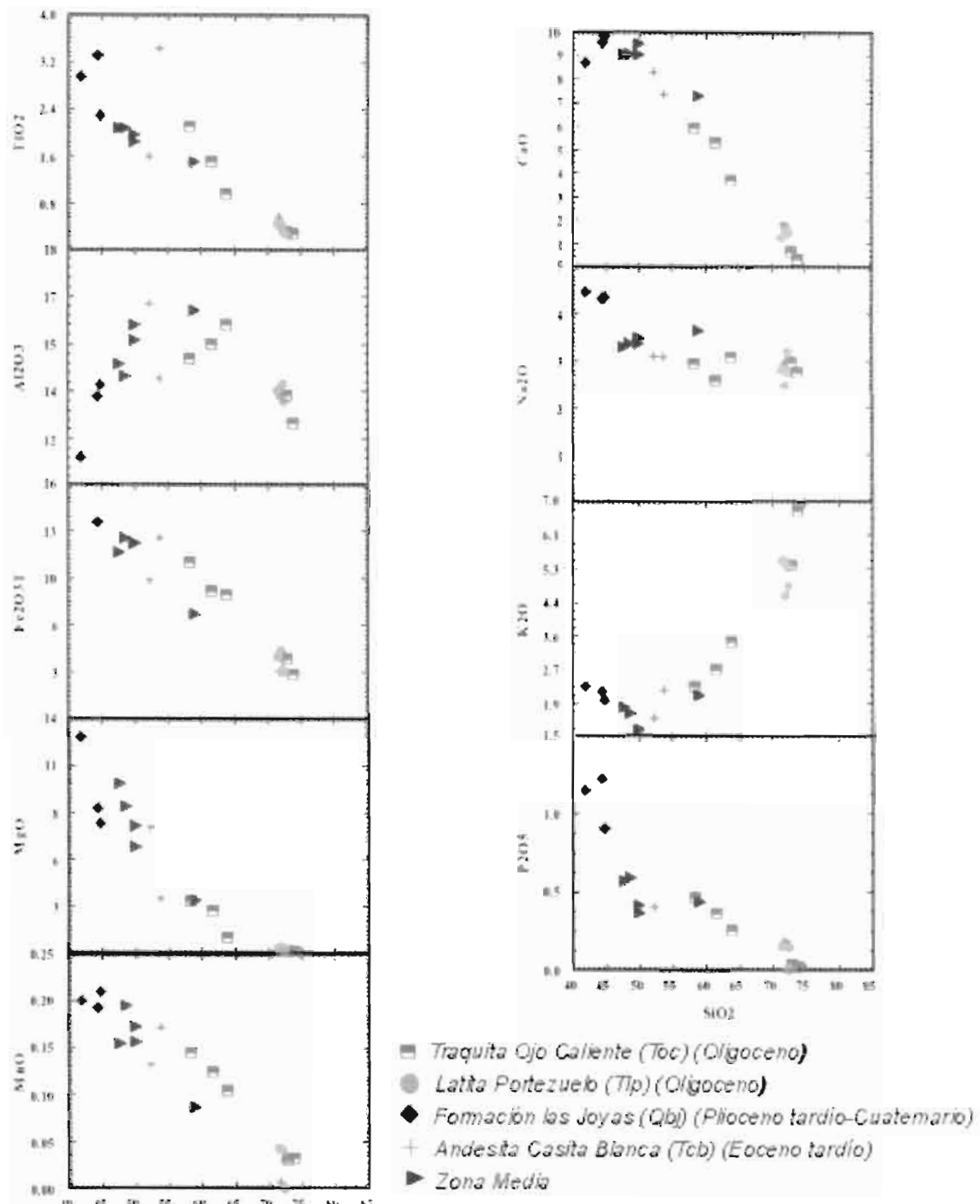


Figura 3. Diagramas tipo Harker para rocas del CVSLP y CVRSM.

La unidad volcánica, que está asociada al inicio de formación del Campo Volcánico Río Santa María es la **traquita Ojo Caliente**, sus principales

afloramientos son en borde occidental del CVRSM, presenta variaciones desde andesita, dacita a riolita (Figura 2); con contenidos de  $\text{SiO}_2 = (58.24-73.83)\%$ ;  $\text{TiO}_2 = (0.29-2.10)\%$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 14.45\%$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \approx 3.51\%$ ;  $\text{MgO} = (0.15-3.11)\%$ ;  $\text{CaO} = (0.38-5.93)\%$ ;  $\text{Na}_2\text{O} = (2.59-3.09)\%$ ;  $\text{K}_2\text{O} = (2.28-6.74)\%$ ; los minerales normativos calculados son  $qz = (15.8-60.1)\%$ ;  $or = (0.13-31.5)\%$ ;  $ab = (21.9 \text{ a } 26.1)\%$ ;  $an = (1.8 \text{ a } 21.8)\%$ ; algunas muestras contienen corindón normativo (0.8 a 8.2%); otras contienen  $di = (1.7 \text{ a } 4.8)\%$ ; la variación en las muestras de  $hy = (1.42-9.4)\%$  (Tabla 1). El índice de saturación en alúmina calculado varía de 0.86 a 1.01 [ $\text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{CaO} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O})$ ]; una sola muestras (JAG27-03), se ha determinado como hiperalcalina [ $(\text{Na} + \text{K}) / \text{Al} > 1$ ]. En los elementos mayores, presentan tendencias negativas conforme aumenta el  $\text{SiO}_2$  en los elementos de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{CaO}$ ; y tendencias positivas en  $\text{K}_2\text{O}$  y muy ligero en  $\text{Na}_2\text{O}$  (Figura 3).

La unidad geológica **latita Portezuelo** es la precursora del evento tectono-magmatico del Graben de Villa de Reyes; sus principales afloramientos están a todo lo largo de la estructura del graben y su emplazamiento está asociada al evento principal de extensión del GVR (Labarthe-Hernández et al., 1982; Tristán-González, 1986; Tristán-González et al., 2009b), es una roca con características químicas de composición riolítica principalmente (Figura 2), presenta variaciones de  $\text{SiO}_2 = (71.43-72.43)$ ;  $\text{TiO}_2 = (0.35-0.57)\%$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 = (13.51-13.89)\%$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \approx 2.11\%$ ;  $\text{MgO}$  de (0.27 a 0.37)%;  $\text{CaO} = (1.31 \text{ a } 1.86)\%$ ;  $\text{Na}_2\text{O} = (2.49-2.94)\%$ ;  $\text{K}_2\text{O} = (4.57-5.51)\%$ . Los minerales normativos calculados para estas muestras varían en  $qz = (29.48-35.49)\%$ ;  $or = (27.0-32.5)\%$ ;  $ab = (21.1-24.8) \%$ ;  $an = (5.5 \text{ a } 7.9)\%$ ;  $c = (0.15 \text{ a } 1.85)\%$ ;  $hy = (0.91-2.29)\%$ ; el índice de saturación en alúmina varía de 0.91 a 1.04.

En la porción norte del CVRSM, se ha reportado una serie de coladas de lavas asociadas a fallas y fisuras con orientación N-S (Sánchez-García, 2009) que informalmente se le ha asignado como **basalto Zona Media**; que en base a su composición química varía desde traqui-basaltos a basaltos y una sola muestra es de composición andesítica (Figura 2, Tabla 1A); en promedio las lavas basálticas contiene  $\text{SiO}_2 \approx 48\%$ , la andesita 58.9%;  $\text{Al}_2\text{O}_3 = (14.2 \text{ a } 15.7)\%$  y 16.1% para la

andesita;  $TiO_2 = (1.8 \text{ a } 2.1 \text{ y } 1.5)\%$ ;  $Fe_2O_3 \approx (14.5 \text{ y } 15.8)\%$ ;  $MgO = (6.3 \text{ a } 10.1 \text{ y } 3.1)\%$ ;  $CaO \approx (9.3 \text{ y } 7.2)\%$ ;  $Na_2O \approx (3.3 \text{ y } 3.6)\%$ ;  $K_2O = (1.1 \text{ a } 1.7 \text{ y } 2.1)\%$ ; sus minerales normativos calculados solamente la muestra RV-9 contiene *qz* normativo (Tabla 1A), considerándose como una lava saturada en sílice; las otras muestras presentan variaciones desde basaltos subalcalinos a basaltos alcalinos ya que contienen *ne* normativa. En los diagramas de elementos mayores (tipo Harker, 1906; Figura 3), muestran tendencias ligeramente negativas cuando aumenta el  $SiO_2$ , en elementos de  $TiO_2$ ,  $MgO$ ,  $K_2O$ ;  $P_2O_5$ ; y una tendencia positiva conforme aumenta el  $SiO_2$  de  $CaO$  y  $Na_2O$ . Por las características geoquímica observadas se interpreta que estas lavas están asociadas a un evento extensivo y que son vulcanismo de tipo intraplaca; contemporáneas a un evento similar asociados a la formación del Campo Volcánico los Encinos (Luhr et al., 1995)

El evento volcánico mas reciente asociado a la formación del CVSLP, están representados por la unidad volcánica **basalto Las Joyas**; que conforme al diagrama TAS (Le Bas et al., 1986); se han clasificado como tefritas basaníticas (Tabla 1A), los contenidos de elementos mayores son  $SiO_2 = (42.29-45.41)\%$ ;  $Al_2O_3 = (11.96-14.19)\%$ ;  $TiO_2 = (2.33 \text{ a } 3.31)\%$ ;  $Fe_2O_3 \approx 13\%$ ;  $MgO = (7.89-13.02)\%$ ;  $CaO = (8.78 \text{ a } 9.93)\%$ ;  $Na_2O \approx 4.41\%$ ;  $K_2O \approx 2.16\%$ . Los minerales normativos calculados (Tabla 1A), son *or* = (11.6 a 13.7)%; *ab* = (3.2 a 13.2)%; *an* = (5.5 a 13.1)%; *ne* = (12.5 a 18.9)%; *di*  $\approx 23\%$ ; *ol* = (10.4 a 18.8)%. Estas rocas están emplazadas a lo largo de fracturas con diferentes direcciones en promedio N-S o E-W y llegan a estar asociadas a estructuras tipo "maars" (Labarthe-Hernández, 1979; Tristán-González et al., 2009b); son además portadores de xenolitos de la parte superior del manto y de la base de la corteza, esta unidad volcánica varía en edad desde 5 Ma a 0.4 Ma (Tristán-González et al., 2009). Esta unidad, no presentan tendencias muy marcadas en las gráficas de los elementos mayores vs.  $SiO_2$  (Figura 3).

## 2.2. Elementos traza.

Para este estudio los elementos traza fueron obtenidos por el laboratorio de geoquímica del Instituto de Geología (LGIG) de la UASLP por el método ICP-MS bajo una nueva forma de digestión descrita a continuación en el capítulo 3, la cual como anteriormente se menciona, está basada en trabajos previos (Houk, R. S. 1980). Así como los elementos mayores, los resultados de elementos traza de todas las muestras fueron analizadas en el laboratorio de la Universidad de Bretaña Occidental.

Existen cerca de 90 elementos conocidos como traza que se encuentran en las rocas y minerales y son detectados en concentraciones  $<0.1\%$  en peso (equivalente 1000 ppm). Los elementos traza son aquellos que no afectan significativamente las propiedades químicas y físicas de un sistema, debido a que poseen propiedades químicas únicas y registran procesos que no se observan con los elementos mayores, tales como formación y diferenciación de la tierra, procesos y dinámica de fusión del manto, formación de yacimientos minerales e hidrocarburos. Los elementos traza se dividen en elementos compatibles e incompatibles, esta división se basa en la concentración de sus radios, llamada coeficiente de partición  $D$  (concentración del elemento en el mineral / concentración en el magma. Elementos compatibles tienen  $D > 1$ , como son Sr, Ba y Eu. Por otra parte, elementos incompatibles, como Rb, Li, Nb, tierras raras, tienen  $D < 1$ . Los elementos incompatibles tienden a concentrarse en la corteza están empobrecidos en el manto. Los elementos traza permiten inferir, hasta cierto punto, el posible origen tectónico y la evolución petrogenética de las rocas (Best, M. et al., 2001).

Los diagramas utilizados son bivariantes (x vs. y) tipo Harker, teniendo una afinidad de combinaciones según sea el uso que se quiera dar; sin embargo, mas aun en tierras raras, estos diagramas son mejor usados cuando se grafican relaciones, (A/B VS. C/D) y/o con escalas logarítmicas en ambos ejes, debido a que se involucran más elementos haciendo el análisis más parecido a lo que se presenta en un sistema geológico.



De las muestras analizadas, se puede observar que los elementos traza como Rb, Th, Yb y Ba aumentan conforme a la diferenciación magmática (aumento de SiO<sub>2</sub>; Figura 4); que además se consideran con cierta alcalinidad, lo que pudiera representar contaminación en la corteza. En caso contrario las muestras analizadas muestran un empobrecimiento del Sr, conforme aumenta el SiO<sub>2</sub>, para el caso de Nb no presenta ningún enriquecimiento o empobrecimiento relativo conforme aumenta el contenido en SiO<sub>2</sub>. Para el Sm, algunas muestras presentan anomalías positivas conforme aumenta el SiO<sub>2</sub> (traquita ojo Caliente, andesita Casita Blanca) y algunas tendencias negativas que es el caso para rocas máficas (basalto Zona Media y basalto Las Joyas), que son rocas que tienden a ser alcalinas o de tipo intraplaca y del cual se presentó una evolución por fusión parcial en la base de la corteza (Aguillón-Robles et al., 2009).

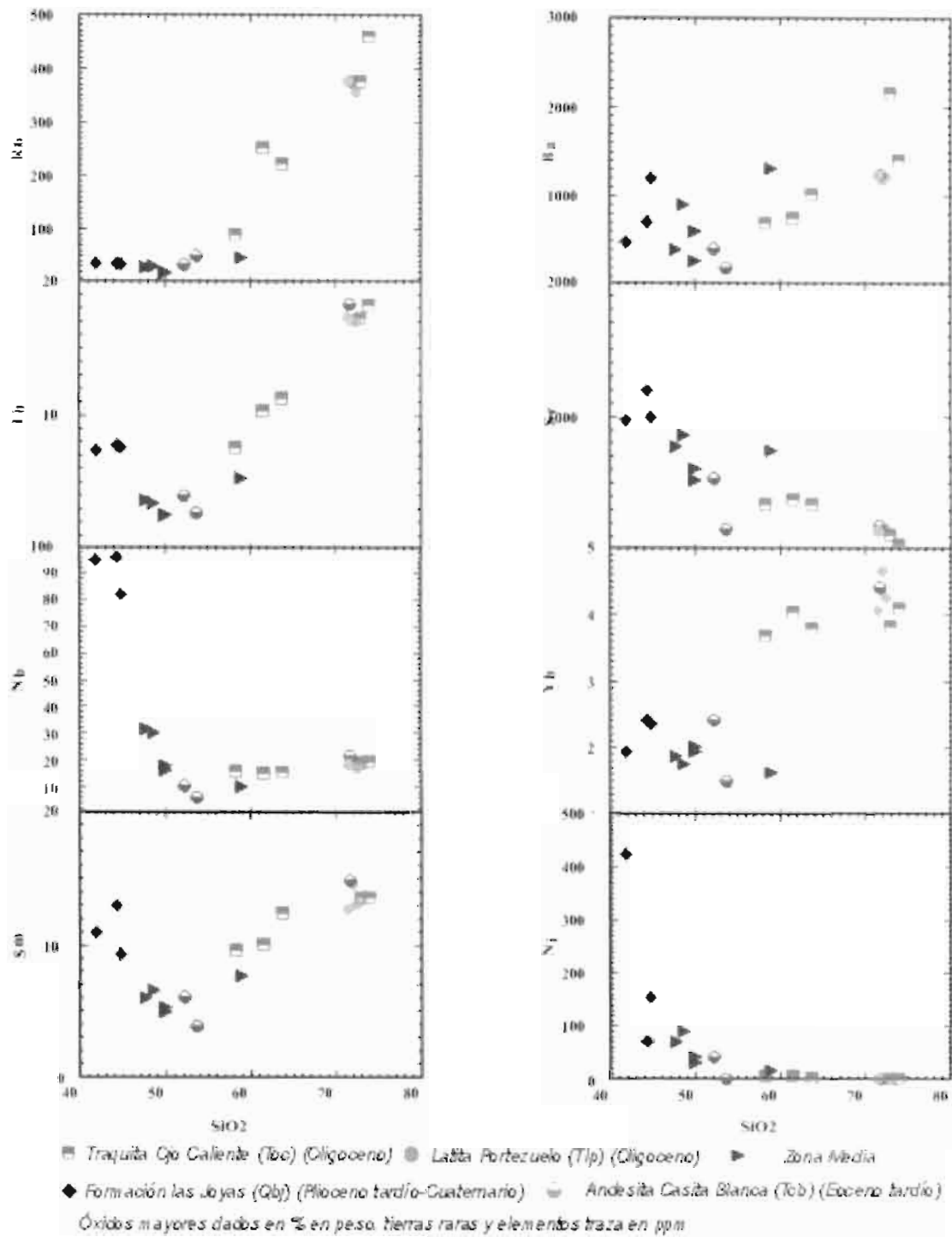


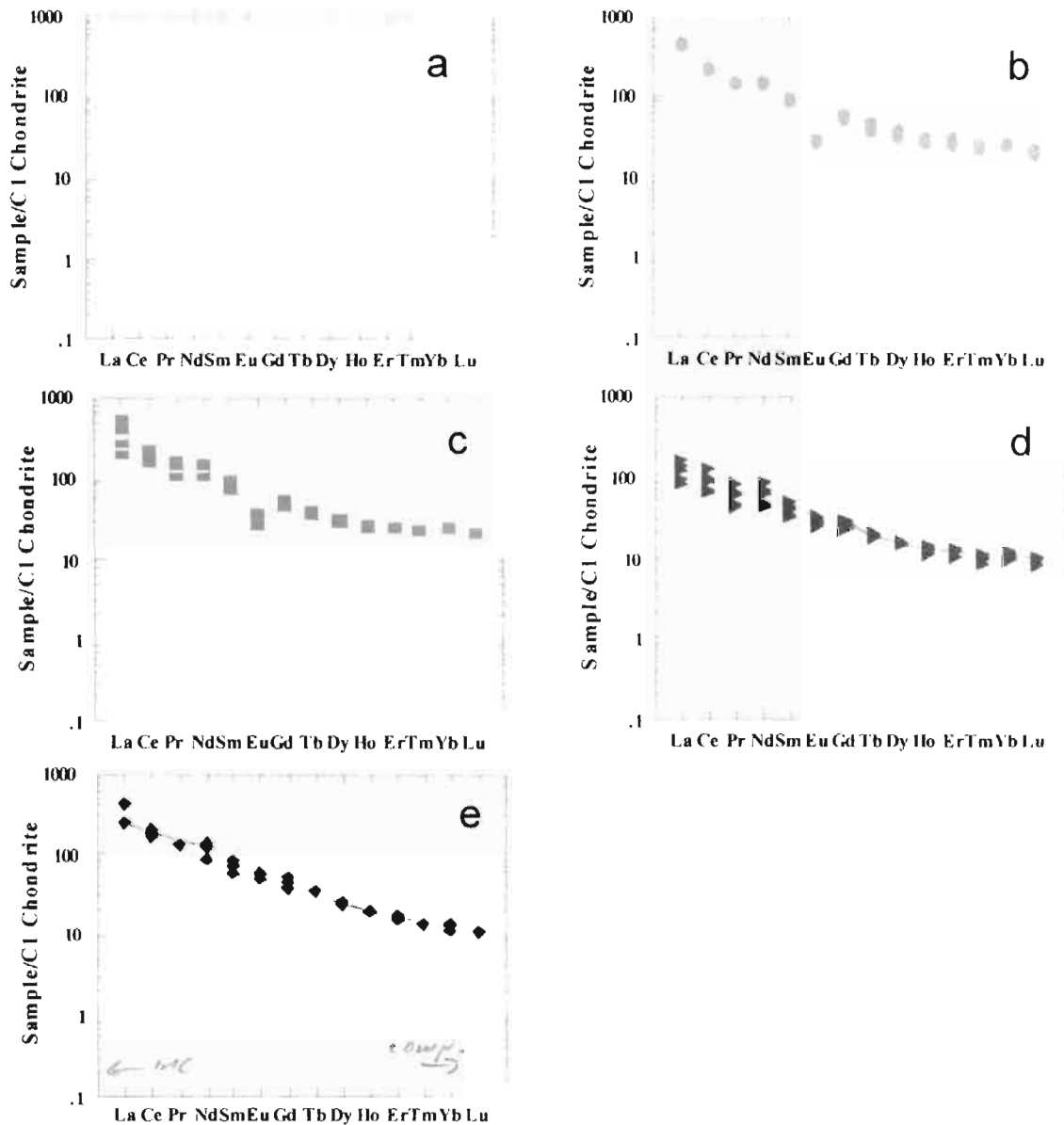
Figura 4. Diagramas de variación de elementos traza en función de SiO<sub>2</sub> para las rocas del CVSLP Y CVRSM.

### 2.2.1. *Diagramas de Tierras Raras (REE).*

Las tierras raras están formadas por los grupos de Lantánidos y Actínidos, en geoquímica se considera como un grupo de catorce elementos (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu), comprendiendo los números atómicos del 57 (La) al 71 (Lu), exceptuando Pm debido a que no se encuentra de forma natural.

Debido a que en las REE sus radios decrecen al incrementar el número atómico, se tiene una división de tierras raras ligeras, considerándose desde el La hasta el Sm (LREE) y tierras raras pesadas que son desde el Gd hasta el Lu (HREE) estos últimos con números atómicos altos. Los elementos de tierras raras, normalmente se presentan en diagramas que se normalizan a concentraciones que se han determinado para diversas rocas, para este estudio los valores se normalizaron a C1 Chondrita (Sun y McDonough, 1989). Se hace para valorar de otra manera las concentraciones absolutas, las concentraciones de tierras raras en la roca y se divide entre la concentración del mismo elemento con valores promedios de condritas. Son usadas como base de comparación, debido a que se piensa que estos se habían acrecentado para formar los planetas internos del sistema solar y tenga así una composición química como el de la tierra primitiva entera (Best, M. et al., 2001).

El análisis de tierras raras realizadas para este estudio, se observa que la **andesita Casita Blanca**, presenta un mayor fraccionamiento en las tierras raras ligeras con respecto a las tierras raras pesadas, con una pequeña anomalía de Eu, que está asociada al fraccionamiento de plagioclasa. La firma que presenta en tierras raras pesadas es casi horizontal, lo cual se puede considerar que aún conserva sus características de que esta roca se originó en la parte superior del manto (Figura 5a).



*Andesita Casita Blanca* ● *Latita Portezuelo* ■ *Traquita Ojo Caliente*  
 ► *Basalto Zona Media* ◆ *Formación las Joyas* Tierras raras dados en ppm

Figura 5. Diagramas de tierras Raras normalizadas a Condrita C1 (valores tomados de Sun y McDonough, 1989).

El patrón de tierras raras presentan magmas con mayor diferenciación, tal es el caso de la **latita Portezuelo**, se observa en las tierras raras ligeras un ligero fraccionamiento a diferencia de las tierras raras pesadas, con una ligera a

marcada anomalía de Eu; el patrón de REE que presenta esta unidad volcánica es de afinidad calcialcalina. Dado que en la época que se generó este magma ( $\approx 30$  Ma; Tristán-González et al., 2009), una posible zona de subducción se encontraba alrededor de 600 km, por lo que se ha considerado que estos magmas dacíticos podrían ser derivados de la fusión de la base de la corteza y por procesos de cristalización fraccionada (Figura 6).

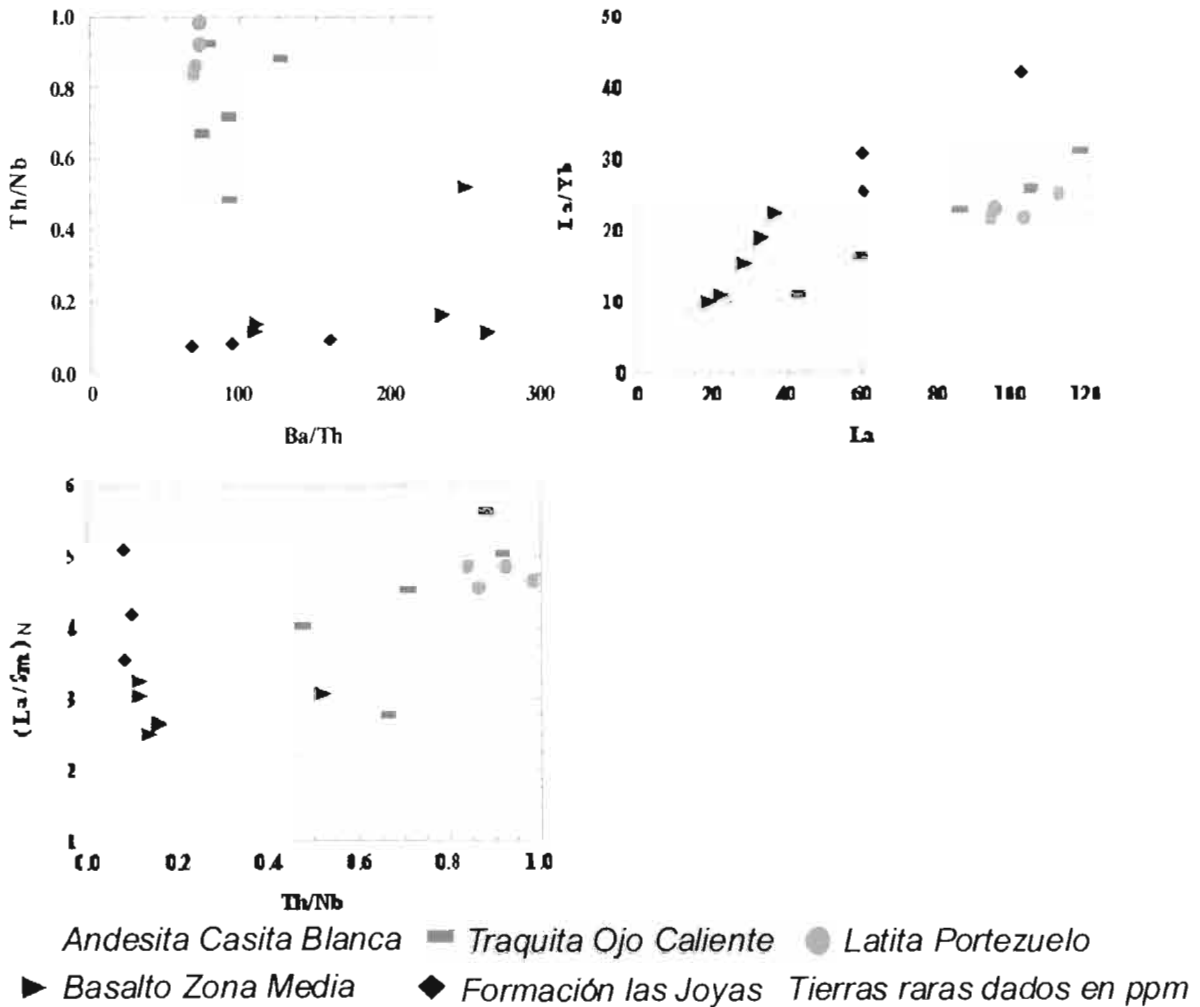


Figura 6. Diagramas Th/Nb vs Ba/Th, La vs La/Yb y  $[La/Sm]_N$  vs Th/Nb normalizado a condrita C1 (Sun y McDonough, 1989).

El origen de magmas de composición traquítica es incierta, el inicio de formación de la estructura volcánica del CVRSM se originó con la formación de

estructuras dómicas de composición traquítica, por lo que la **traquita Ojo Caliente**, presenta un patrón de tierras raras con un pequeño grado de fraccionamiento de las LREE con respecto a las HREE, y una anomalía mínima de Eu, lo que se llega a tener plagioclasa presente en las muestras analizadas. La firma de tierras raras pesadas, es casi horizontal, lo cual indica que contiene características que podría ser derivada del manto (Figura 5c). Y apoyados con gráficas de discriminación, se ha considerado que estos magmas traquíticos de la región, se originan a partir de un proceso de fusión parcial de la base de la corteza y conjugado por procesos de contaminación y cristalización fraccionada (Figura 6 y 7).

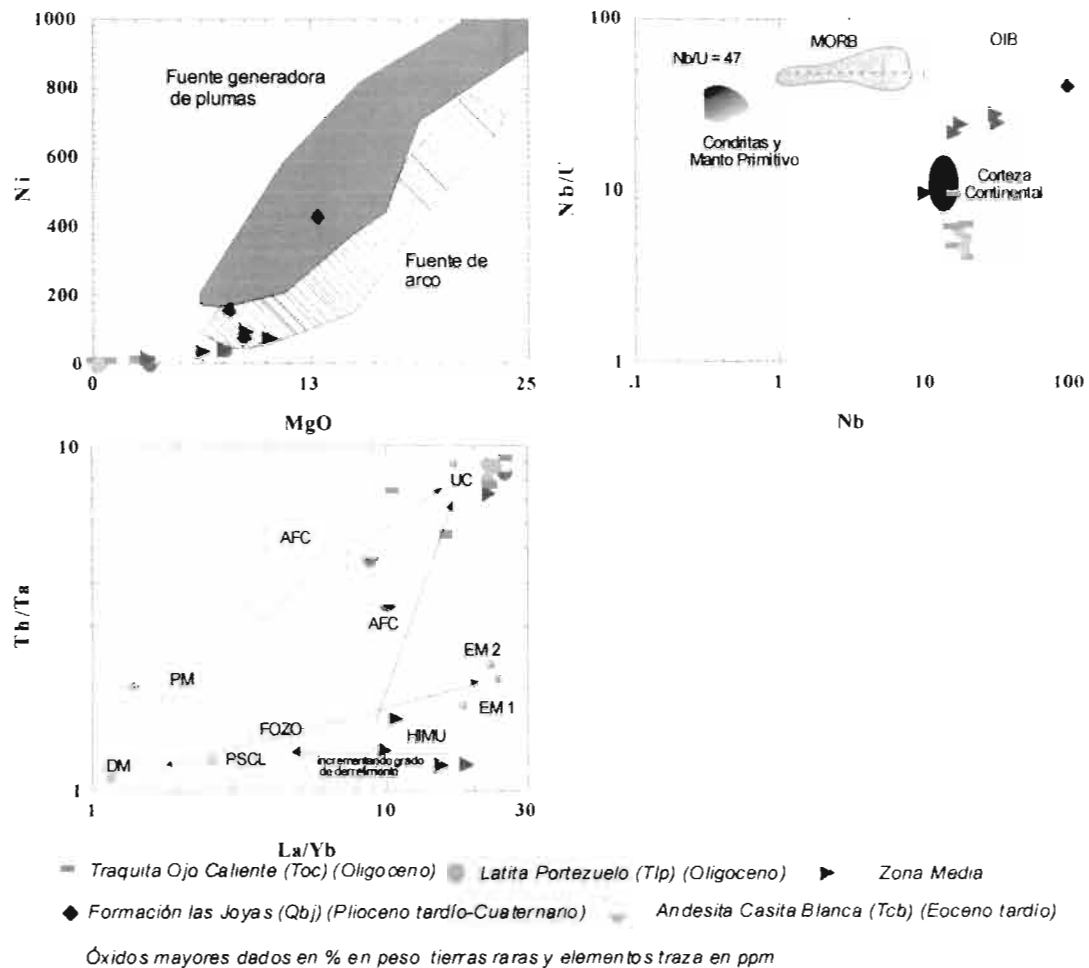


Figura 7. Diagrama MgO vs Ni, Nb vs Nb/U y La/Yb vs Th/Ta.

En el vulcanismo más reciente y más primitivo, basalto Zona Media y Basalto Las Joyas; presentan patrones de tierras muy similares entre sí (Figura 5d y e); con un mayor fraccionamiento de las tierras raras ligeras con respecto a las tierras raras pesadas y conjugado con diagramas de discriminación (Figura 7), se interpreta que este vulcanismo es derivado de la fusión de la base de la corteza y los pequeños grados de cristalización fraccionado es origen de la diferenciación que se da en su ascenso, lo que además se ha propuesto que este vulcanismo es intraplaca asociado a la extensión cortical (Tristán-González et al., 2009; 2009b).

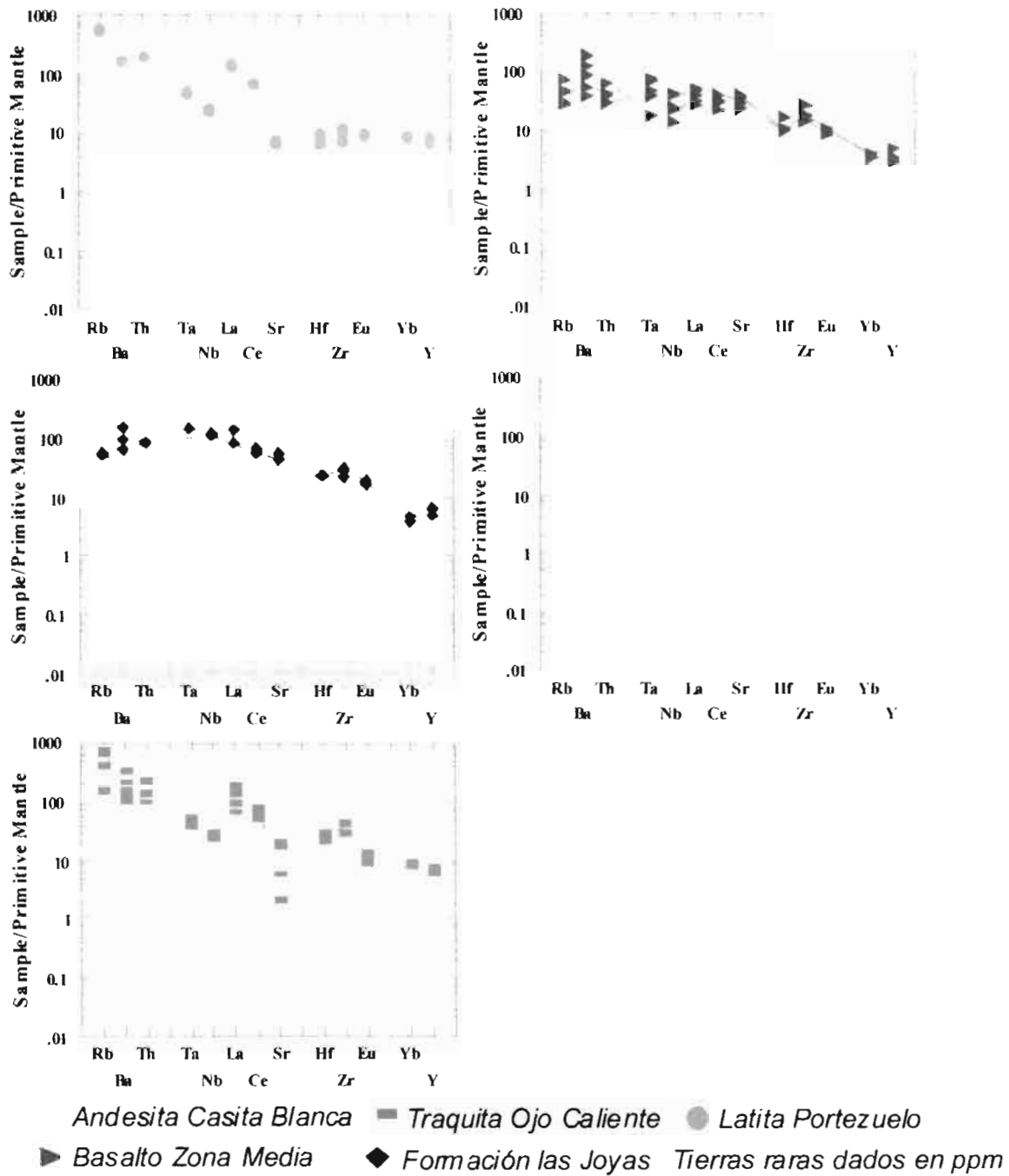


Figura 8. Diagramas de multielementos, (normalizados a Manto Primitivo con concentraciones de Sun y McDonough, 1989).



### 3. TÉCNICA ANALÍTICA

El objetivo de principal de este trabajo es proporcionar una metodología mejorada para la digestión de rocas y la obtención de elementos traza por medio del equipo ICP-MS, empleando como base técnicas producto de previos trabajos desarrollados (Houk, R. S. 1980). En este capítulo se describe las condiciones bajo las cuales se operó dentro del laboratorio, además de los pasos que se deben seguir para llegar a obtener buenos resultados al momento de digerir una muestra de roca.

#### **3.1. Equipo ICP-MS.**

La técnica de ICP-MS es una variante de las técnicas de análisis por espectrometría de masas. Las ventajas principales de esta técnica radican en la alta precisión, bajos límites de detección y bajo costo económico, analizando la mayoría de los elementos e isótopos presentes en la tabla periódica de manera simultánea en no más de un par de minutos. Este sistema posee una gran variedad de aplicaciones en las siguientes áreas: biología, física de materiales, medio ambiente, geoquímica. Otra característica importante es la habilidad de detectar y medir concentraciones de elementos en niveles muy bajos (partes por trillón, billón o millón; ppt, ppb, ppm). La instrumentación avanzada es actualmente capaz de medir los analitos (elementos) por debajo de 1-10 ng de analito por litro, en solución. Esta alta sensibilidad excede la capacidad de otros instrumentos modernos utilizados como métodos de análisis. Es por lo tanto una técnica ideal en el análisis de aguas, suelos, lixiviados de rocas y minerales, alimentos, etc.

### 3.1.1. Historia del ICP-MS.

Las raíces del ICP-MS empiezan a mediados de 1960 con la invención de la técnica ICP por espectrometría por emisión atómica o espectrómetro óptico (ICP-AES). Por décadas, la espectrometría de emisión atómica fue el método predominante para el análisis de elementos. En 1965 se observó alta sensibilidad en el análisis de elementos traza en trabajos realizados por Greenfield *et al.*, (1964) que introdujeron la técnica de espectrometría de emisión que proporcionaba una alta sensibilidad en el análisis de elementos traza con una capacidad de detección multielemental. Esta técnica sigue siendo usada hasta hoy y puede ser vista en publicaciones hechas por Montaser *et al.* (1991).

La ventaja más notoria de esta técnica es el uso de la inducción con plasma acoplado (ICP) con presión atmosférica del gas argón. Este plasma altamente energizado por las altas temperaturas que llega a tener, (de 7000 a 10000°K) provee una atomización excepcional (descomposición de materia compleja a átomos individuales), seguido por una alta excitación atómica. Debido a estas características, esta técnica es capaz de analizar materiales difíciles de estimular por otra fuente de emisión atómica. El plasma tiene suficiente energía para atomizar, ionizar y virtualmente excitar cualquier elemento de la tabla periódica.

Houk (1980) demostró las ventajas que podían ser realizadas utilizando el ICP como fuente de ionización. Ellos juntaron el ICP con un espectrómetro de masas e identificaron los iones encontrados en el plasma además de poder medir cuantitativamente sus concentraciones. También descubrieron que el resultado era un espectro mucho más simple que el obtenido por espectrómetro de emisión atómica, reduciendo interferencias entre elementos, además de tener una alta sensibilidad cuantitativa.

### **3.1.2. Operación del equipo ICP-MS.**

La técnica de ICP-MS combina dos propiedades analíticas que la convierten en un potente instrumento en el campo del análisis de trazas multielemental. Por una parte obtiene una matriz libre de interferencias debido a la eficiencia de ionización del plasma de Ar y por otra parte presenta una alta relación señal-ruido característica en las técnicas de espectrometría de masas. El plasma de acoplamiento inductivo de argón es usado como una fuente muy eficaz de iones. El espectro de masas de esta fuente de iones es medido por medio de un espectrómetro de masas cuadrupolar. Esto es posible mediante una zona de interfase capaz de introducir los iones del plasma a través de un orificio (cono) por medio de una unidad de vacío diferencial y posteriormente dentro del filtro cuadrupolar de masa (Skimmer).

La técnica ICP se basa en los mismos principios utilizados en la espectrometría de emisión atómica, en el cual los espectros atómicos se obtienen por medio de los componentes de la muestra, los cuales deben convertirse en átomos o iones en estado gaseoso y pueden determinarse mediante la atomización. La atomización y excitación anteriormente se hacía mediante una llama, arco eléctrico o con chispa eléctrica. En la actualidad, entre las fuentes de excitación y atomización más importantes y más usadas está el plasma.

Un ICP-MS se compone de cuatro procesos principales, incluyendo la introducción de muestras y la generación de aerosoles, ionización por una fuente de plasma de argón, la discriminación de masas, y el sistema de detección. Figura 9.

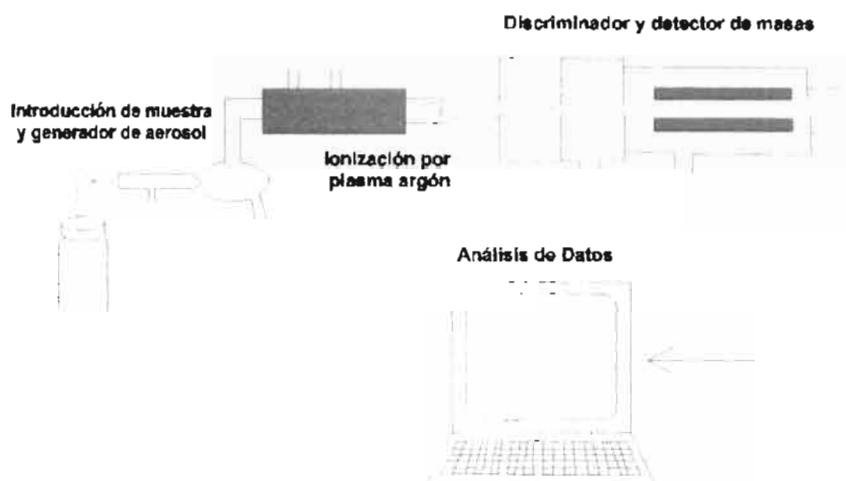


Figura 9. Componentes principales del ICP-MS.

Las muestras acuosas se introducen por medio de un nebulizador que aspira la muestra con argón de alta velocidad, formando un rocío fino. El aerosol se pasa a una cámara de pulverización las gotas más grandes se eliminan a través de un desagüe, sólo el 2% de este aerosol pasa a través de la cámara de pulverización. Este proceso es necesario para producir gotas suficientemente pequeñas para ser vaporizado en la antorcha de plasma, en el plasma las partículas sólidas cambian primero en forma gaseosa y posteriormente a un estado atómico basal (nivel bajo de energía); (Taylor, H., 2001). El final del proceso de conversión de átomo a iones se alcanza principalmente por las colisiones de electrones de argón energizados junto con el estado basal del átomo. El ion emerge del plasma y es dirigido a la interface del espectrómetro de masas. Este proceso de conversión de gotas a iones es representado en la Figura 10.

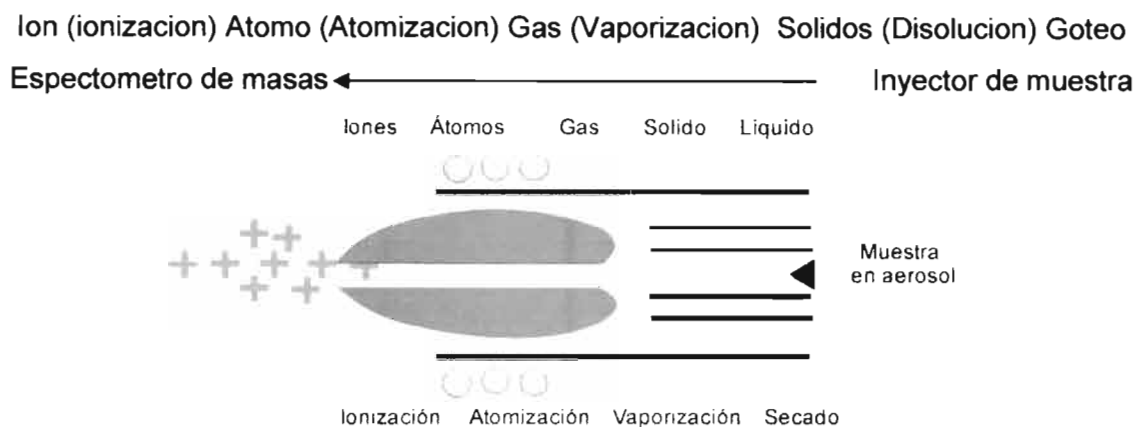


Figura 10. Proceso de conversión de gotas a iones.

El analizador de masas está ubicado entre los iones ópticos y el detector, con un vacío constante de aproximadamente  $10^{-6}$  Torr mantenido por una segunda bomba turbo molecular. Asumiendo que los iones emergen de los iones ópticos con una energía cinética óptima, estos se encuentran listos para ser separados, de acuerdo con su carga y masa, por medio del analizador de masas.

### 3.1.3. *Analizador de Masas Cuadrupolar.*

El analizador de masas cuadrupolar (filtro de masas) consiste de cuatro barras cilíndricas posicionadas paralelamente una con otra en configuración simétrica. Teniendo un campo con corriente continua (cc) en un par de barras y un campo de radio frecuencia (rf) en otro par opuesto, los iones de una masa seleccionada le será permitido pasar a través de las barras del detector, mientras que otros serán expulsados del cuadrupolo. Figura 11.

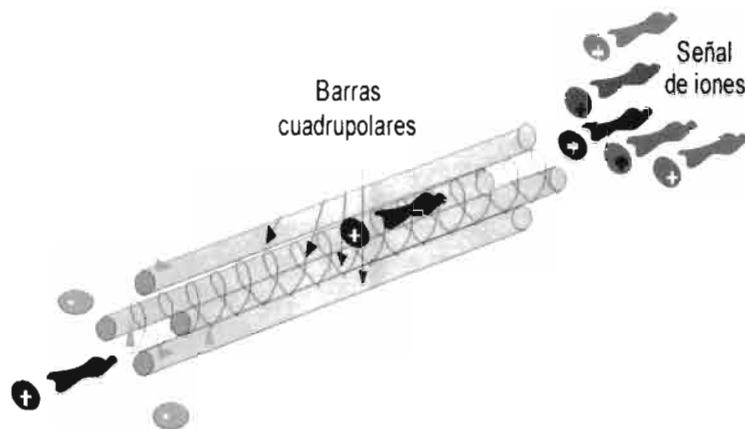


Figura 11. Analizador de Masas Cuadrupolar.

En este ejemplo, el ion del analito (negro) y los otros cuatro iones (color) han llegado a la entrada de las barras cuadrupolar. Cuando un voltaje particular de cc y rf es aplicado a las barras, la tendencia negativa o positiva dirigirá electrostáticamente el ion del analito (elemento a analizar) de interés por medio de las cuatro barras, donde emergerá y se convertirá en un pulso eléctrico por medio del detector. Los otros iones de diferente carga y masa pasarán a través de los espacios entre las barras y serán expulsados del cuadrupolo. Este proceso se repetirá para cada elemento hasta que se hayan medido todos los analitos seleccionados en forma multielemental. En la Figura 11 se puede observar el ion de  $^{63}\text{Cu}$  emergiendo del cuadrupolo y convertido a un pulso eléctrico por medio del detector. Mientras que el voltaje de rf-cc en el cuadrupolo (correspondiendo al  $^{63}\text{Cu}$ ) es continuamente escaneado, los iones como pulsos eléctricos son contados y almacenados por el analizador de multielementos. Este sistema de adquisición de datos tiene típicamente 20 canales por masa, y como los pulsos eléctricos se cuentan en cada canal, un perfil de masa se acumula sobre los 20 canales correspondiendo al espectro pico del  $^{63}\text{Cu}$ . Una corrida de multielementos, repite las escaneadas para las masas enteras de los analitos, al contrario de solo una masa representada en el ejemplo.

### **3.2. Preparación de muestras.**

La preparación de las muestras para ICP-MS es en función al tipo de muestra que se considere (sólida o líquida). Para la mayoría de muestras sólidas se requiere una disolución en base a la combinación de forma apropiada de ácidos relativamente fuertes para la disolución de la muestra.

La alta sensibilidad del ICP-MS requiere de gran cuidado para evitar la contaminación durante la preparación de la muestra.

La contaminación puede originarse de:

- molienda
- ambiente en el laboratorio y aparatos de digestión
- ácidos usados durante la preparación.

Para evitar cualquier tipo de contaminación se recomienda además el uso de equipo de protección del laboratorio como son: guantes, bata, lentes.

El material utilizado para efectuar la digestión de la muestra se encuentra en altas condiciones de pureza. Para la limpieza del material, el primer paso es enjuagar tres veces con agua desionizada o dejarlos reposar por 2 días en agua desionizada. Posteriormente los envases se llenan con una solución de HNO<sub>3</sub> grado reactivo diluido al 10%, (se utiliza un grado gradial, es decir, ácido poco más impuro que el grado ULTREX, el cual es grado más alto de pureza en reactivos; se maneja el grado gradial debido a que únicamente se usa para la limpieza y purificación del material, al contrario de los ácidos que se utilizan para la digestión de las muestras que debe de ser de alto grado de pureza: ULTREX), y se colocan en la parrilla a que el ácido haga reacción a una temperatura de 130°C por dos horas. Cuando haya terminado este tiempo se enjuagan de nuevo y se colocan en la campana de extracción a secar.

Para que una muestra sea considerada homogénea, en general se acepta un tamaño de grano <80 µm, para obtenerlo la muestra se colocó en un mortero de ágata marca Retsch versión R100 el cual mezcla, homogeniza y tritura partículas

de materia por medio de presión y fricción, alcanzando en algunos casos partículas  $<10 \mu\text{m}$ .

Una vez que se tiene la muestra con el tamaño de partículas deseado (Figura 12a), se toma 0.1 g de muestra pesada en una balanza Ohaus Adventurer la cual posee alta precisión en las lecturas, con una sensibilidad de 0.1 mg y linealidad de  $\pm 0.2 \text{ mg}$  (manual del instrumento), proporciona lecturas de cuatro cifras decimales lo que proporciona una mayor exactitud en los datos. Se deposita en un vial, hecho de polietileno puro especial para el uso exclusivo para experimentación de digestión de muestras; es de suma importancia que cada vial deberá de encontrarse limpio y libre de cualquier sustancia que pueda alterar valores de lectura en el ICP-MS, debido a que la alta sensibilidad del equipo puede dar resultados equívocos debido a la contaminación en el proceso de preparación. Se posiciona el vial con su tapa sobre la balanza, una vez obtenido el peso de ambos se borra dejando la balanza con peso igual a cero (se tara) (Figura 12b). Con la ayuda de una espátula se toma una pequeña porción de la muestra en polvo (Figura 12c), y se vacía en el interior del vial (Figura 12d). Esperar aproximadamente cinco segundos para que la balanza se estabilice y tomar el peso del polvo (Figuras 12e y f). Se debe de tener un registro de la clave de la muestra de roca y el peso del polvo que se utilizó para llevar a cabo el proceso de digestión. Tabla 3.



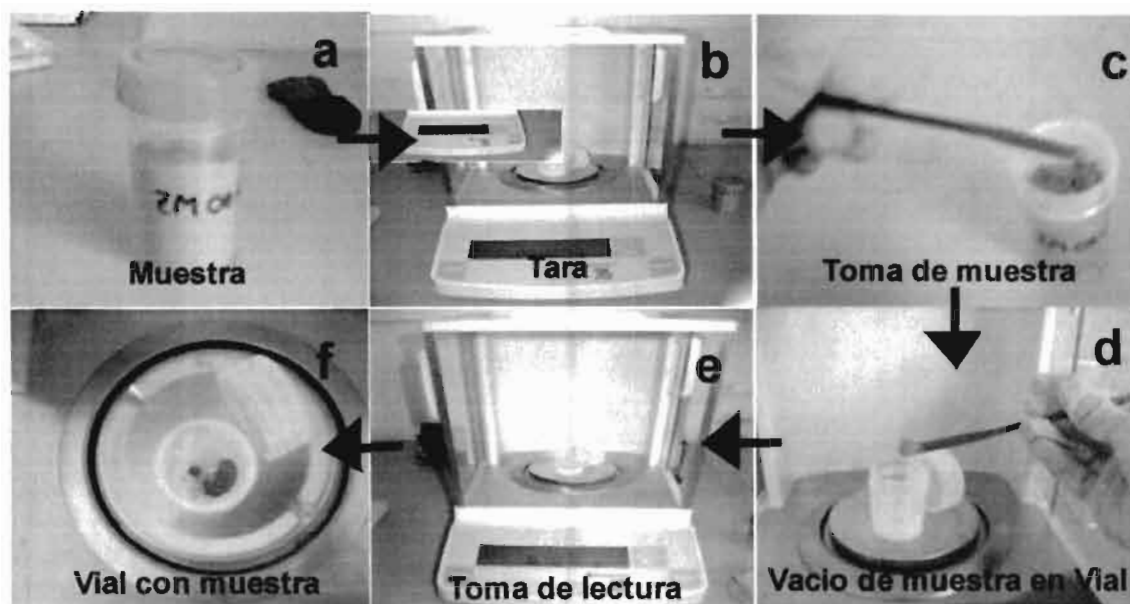


Figura 12. Procedimiento de pesado de la muestra

### 3.2.1. Procedimiento de disolución de la muestra.

Una vez pesada la muestra se pasan los viales a una campana extractora de gases (Figura 13a), debido a que para llevar a cabo la digestión de la muestra se manejan ácidos fuertes como son HF, HNO<sub>3</sub> y HCl, El propósito del proceso de digestión es romper todos los enlaces existentes entre los átomos de la muestra, para esto la utilización de los ácidos antes mencionados.

Para comenzar la digestión de la roca se agregan 0.5 mililitros de HNO<sub>3</sub> ULTREX a cada vial, seguido de 4.5 mililitros de HF ULTREX (Figura 13b). Se tapan viales y se dejan en reposo 24 horas para que los ácidos reaccionen durante este tiempo (Figura 13c). Ya transcurrido este lapso se pusieron a calentar en una parrilla marca Corning PC-600D a una temperatura de 115°C (Figura 13d). Se debe de notar que, aproximadamente después de hora y media la muestra ha sido disuelta, en caso contrario esperar un poco más. Cabe notar que el tiempo de disolución depende del tipo de roca y de la composición de la misma, debido a que los ácidos no reaccionan con la misma rapidez en unos minerales que en otros debido a la cantidad de sílice y otros minerales contenidos en la muestra. Pasando 6 horas se retiran los viales de la parilla y se dejan en reposo hasta el siguiente

día. Colocar nuevamente los viales en la parrilla para el empezar el proceso de evaporación (Figura 13e), en algunos casos tomara más de un día, si es el caso aumentar gradualmente la temperatura de 130°C a 150°C las primeras horas, si las tapas de los viales contienen pequeñas gotitas de solución, enjuagarlas con un poco de agua destilada y vaciarlo dentro del vial (Figura 13f y 13g). El agua utilizada fue previamente desionizada a 18.25 Mohms, la cual es la resistividad requerida (Tipo I) para ser considerada como agua de la más alta calidad. El equipo que se utilizo para desionizar el agua fue un purificador de agua Barnstead E-Pure de Thermo Scientific.

Retirar los viales de la parrilla cuando la solución se haya evaporado completamente.

Al momento en que la evaporación haya finalizado y se observa una pequeña costra normalmente de color blanquecino (Figura 13h) agregar 5 mililitros de HCl grado ULTREX a cada muestra (Figura 13i) para continuar con la evaporación a 150°C (Figura 13j). Cuando la evaporación haya finalizado se podrá observar una costra por lo general de color naranja (Figura 13k y l), dejar que se enfrie un poco para después agregar 5 ml de HNO<sub>3</sub> 2M (Figura 13m), se vuelven a colocar los viales en la parrilla a una temperatura de 115°C con las tapas sobrepuestas por 2 horas (Figura 13n), pasado este tiempo se retiran de la parrilla y se dejan enfriar.

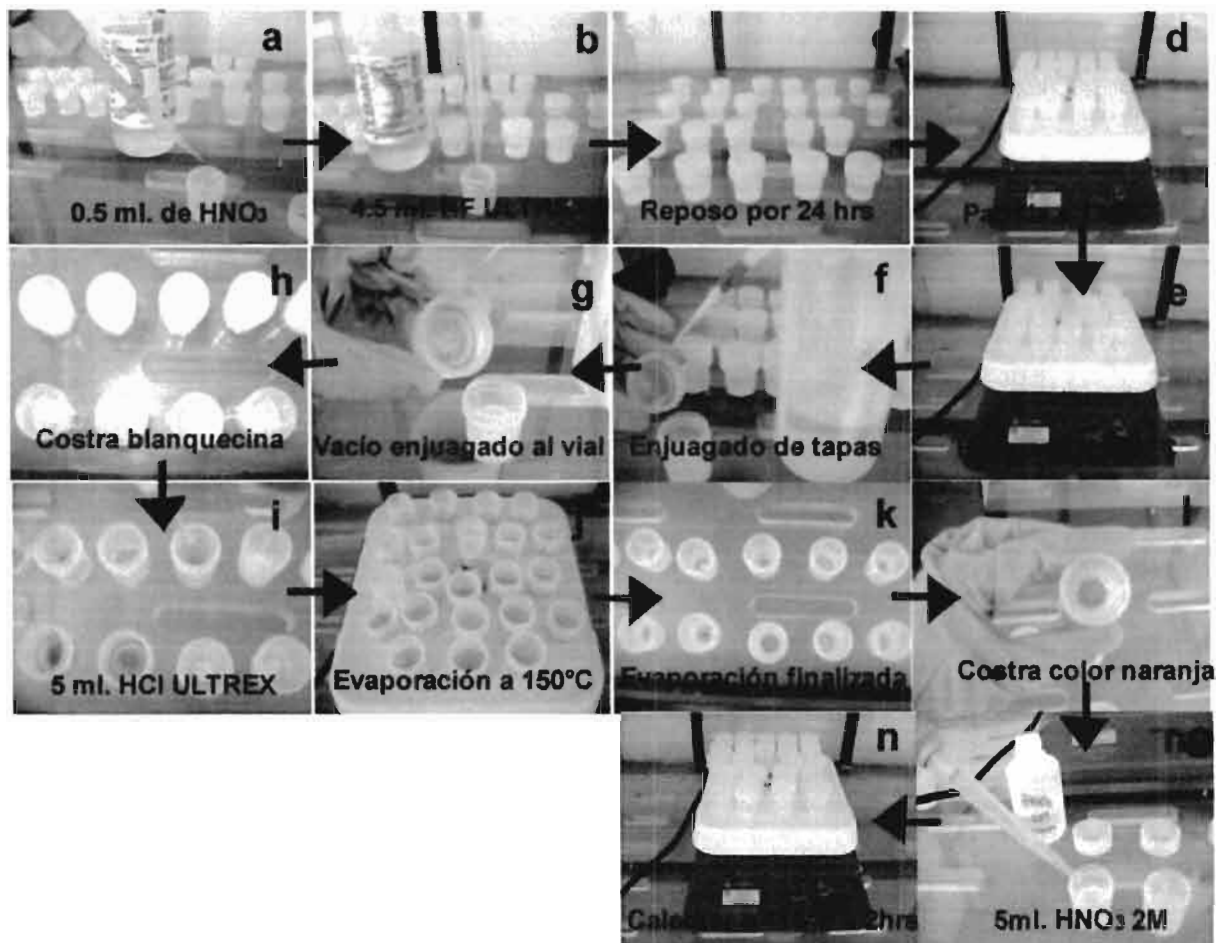


Figura 13. Procedimiento de digestión de muestras de roca.

El aforo consiste en primeramente pesar la botella de 100 ml vacía indicando la clave de la muestra y fecha del día que se realiza el aforo (Figura 14a), se le agrega la solución a la botella (Figura 14b). Y por último, agregar agua destilada hasta que el peso total de la botella sea de 100 gr (Figura 14c y d).

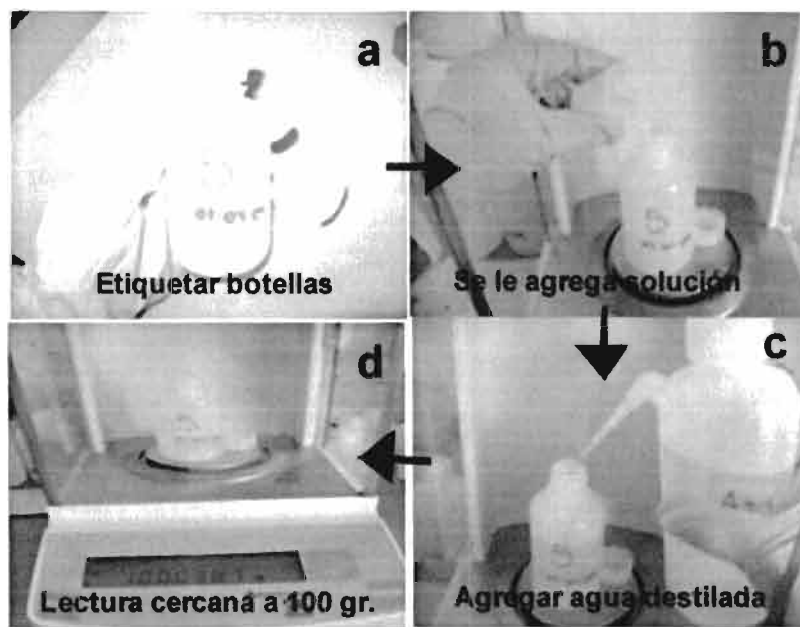


Figura 14. Procedimiento de aforo.

Por último se tiene un registro de las claves de las muestras que se digirieron, los gramos de solución que se obtuvieron como resultado de la digestión y el peso final del aforo. Tabla 4.

Tabla 4. Registro de datos de aforo de muestras digeridas

Muestra	Solución (g)	Aforo
31	4.7727	100.0313
5	4.9124	100.0385
8	5.2406	100.0887
12	4.82	100.0414
16	4.9109	100.1887
7	4.9128	100.0354
46	4.9556	100.3684
10	5.3979	103.2528
47	4.8968	100.0289
19	5.2081	100.1978
49	4.9232	100.2393

38	5.1709	100.0363
22	40.9154	103.1346
44	4.8895	105.9101
32	4.8905	100.2951
34	4.885	101.9412
4	4.9438	100.0255
25	4.8431	100.1226
43	5.2227	100.4083
18	5.1774	100.2915
33	5.132	100.2587
23	5.1866	102.1158

---

#### 4. VALIDACIÓN DEL MÉTODO ANALÍTICO

La validación del método es de suma importancia debido a que se debe de verificar que los parámetros de desempeño son adecuados para el uso en el problema que se plantea, en este caso, el aporte de datos analíticos (elementos traza) que ayuden a una mejor interpretación de eventos geológicos, por medio del método ICP-MS.

El establecer las características de desempeño y limitaciones determinadas mediante evidencia encontrada en el cálculo de los parámetros de desempeño nos indican si cumple o no los requisitos particulares para su uso. El determinar estas limitaciones da una idea completa del desempeño del método.

Los equipos utilizados durante este proceso, se encontraban correctamente calibrados y dentro de las especificaciones y condiciones establecidas. Tanto el equipo, como el operador y las circunstancias en que se encuentra el lugar de trabajo fueron adecuados.

La importancia de la validación en mediciones analíticas radica en que cada aspecto de la sociedad está apoyada de algún modo por mediciones, puesto que el costo al realizar estas mediciones resulta elevado, mas si consideramos en los costos adicionales de las decisiones basadas en base a los resultados, es importante comprobar que el resultado es correcto y ser capaz de demostrar que lo es, (CENAM, 2005).

Este trabajo tiene la responsabilidad de presentar resultados confiables, si el resultado de una prueba resulta poco confiable entonces tiene poco valor. Por lo tanto, el laboratorio y su personal tienen la clara responsabilidad de presentar datos seguros.

Para que un resultado sea confiable, el desempeño del método debe validarse y estimarse el rango de incertidumbre del resultado a fin de evaluar y

establecer una forma en que sea completamente reconocida. Evaluar la incertidumbre se puede obtener durante la validación del método.

Usualmente la selectividad de un método se investiga mediante el estudio de su capacidad para medir el (los) analito(s) de interés en porciones de prueba. La confirmación aumenta la seguridad en la técnica bajo estudio.

Los diferentes parámetros de desempeño de un método pueden determinar si este es óptimo para las necesidades del problema analítico en particular, existen numerosos parámetros que deberán de estimar si el proceso es capaz de cumplir con las exigencias que se requieren. Para la evaluación de este proceso se utilizaran los siguientes parámetros de desempeño determinados por el Centro Nacional de Metrología (CENAM) en la Guía técnica sobre trazabilidad e incertidumbre en la mediciones analíticas de espectrofotometría de absorción atómica y de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (2005).

- Límite de Cuantificación (LoQ)
- Límite de Detección (LD)
- Intervalo de trabajo e intervalo lineal
- Exactitud
- Repetibilidad

#### **4.1. Límite de Cuantificación (LoQ).**

Es la concentración más baja del elemento determinado por un nivel aceptable de exactitud y precisión de repetibilidad y veracidad, bajo las condiciones en las que se desarrolló la prueba. También es conocido como la cantidad igual o mayor que el menor punto de concentración en la curva de calibración.

El LoQ se calculo bajo el siguiente procedimiento. Una muestra de blanco HNO<sub>3</sub> grado ULTREX diluido al 2% con agua destilada, se mide 30 veces sobre objeto de prueba idéntico, en el mismo laboratorio, por el mismo operador, usando

el mismo equipo y dentro de intervalos de tiempo cortos. El ácido utilizado fue de alta pureza (ULTREX) para disminuir cualquier interferencia de contaminación. Para este caso, el LoQ se determinó la media ( $\chi$ ) y la desviación estándar ( $s$ ) de las 30 lecturas del blanco analizado, para el cálculo de LoQ se utilizó la siguiente fórmula. (CENAM, 2005).

$$\text{LoQ} = \chi + 10\sigma$$

A continuación en la Tabla 5 se registran los valores de LoQ para cada analito, es decir la concentración más baja del elemento a analizar que se puede registrar teniendo un nivel aceptable de exactitud.

Tabla 5. Límites de Cuantificación para cada analito, reportados en ppb.

Analito	LoQ	Analito	LoQ
V	0.0020	Nd	0.0110
Cr	0.0920	Ce	0.0110
Co	0.0100	Sm	0.0010
Cu	0.0690	Eu	0.0001
Zn	1.1780	Gd	0.0010
Ga	0.0020	Tb	0.0002
Ge	0.0100	Dy	0.0007
Rb	0.0080	Ho	0.0002
Sr	0.0080	Er	0.0004
Y	0.0040	Tm	0.0002
Zr	0.0090	Yb	0.0004
Nb	0.0090	Lu	0.0001
In	0.0060	Hf	0.0100
Cs	0.0020	Ta	0.0040
Ba	0.0390	Tl	0.0020
La	0.0120	Pb	0.0500
Pr	0.0020	Th	0.0020
		U	0.0080



#### **4.2. Límite de detección (LD).**

El límite de detección es un parámetro de desempeño de un método para determinar la menor concentración que puede medirse con una certeza estadística razonable para el operador. Cuando se realizan mediciones bajas es importante saber cuál es la concentración más baja del analito que puede detectarse confiablemente por el método.

Para el propósito de validación de un método es necesario indicar un nivel en el cual el detectar concentraciones resulta ser problemático. Para este propósito la aproximación "blanco + 3s" es suficiente, teniendo como blanco: HNO<sub>3</sub> ULTREX diluido al 2% con agua desionizada.

En este caso para evaluar el límite de detección del método se realizó bajo condiciones de repetibilidad sobre objeto de prueba idéntico (blanco), en el mismo laboratorio, por el mismo operador, usando el mismo equipo y dentro de intervalos de tiempo cortos, esto da también un límite de detección más preciso con 30 lecturas por cada muestra.

Al estar utilizando la media y la desviación estándar del blanco de muestra para la determinación del límite, se debe de notar tanto la media como la desviación estándar son dependientes de la matriz del blanco de muestra, por lo tanto, el límite de detección será dependiente de la matriz, cuando este criterio se use para la toma de decisiones críticas, los valores de precisión relevantes necesitarán determinarse con regularidad a la par con la ejecución operativa real.

$$LD = \bar{x} + 3\sigma$$

Se presentan a continuación un listado de cada analito con su límite de detección de manera individual. Tabla 6.

Tabla 6. Limite de detección para cada analito en ppm.

Analito	LD	Analito	LD
V	0.0010	Nd	0.0040
Cr	0.0290	Ce	0.0040
Co	0.0030	Sm	0.0006
Cu	0.0210	Eu	0.0001
Zn	0.5890	Gd	0.0005
Ga	0.0010	Tb	0.0001
Ge	0.0030	Dy	0.0004
Rb	0.0010	Ho	0.0001
Sr	0.0010	Er	0.0002
Y	0.0020	Tm	0.0001
Zr	0.0020	Yb	0.0002
Nb	0.0020	Lu	0.0001
In	0.0030	Hf	0.0030
Cs	0.0010	Ta	0.0020
Ba	0.0190	Tl	0.0010
La	0.0050	Pb	0.0250
Pr	0.0010	Th	0.0010
		U	0.0050

Estos resultados presentan valores muy bajos de los límites de detección para los elementos analizados, esto nos indica hasta qué valores nos puede llegar a medir el aparato para cierto analito.

### **4.3. Repetibilidad**

Para obtener una mayor precisión en los resultados obtenidos, la repetibilidad es sumamente recomendable, puesto que se observa si existe o no una diferencia significativa entre análisis duplicados de una muestra determinados bajo condiciones de repetibilidad, condiciones según las cuales los resultados independientes de una prueba se obtienen con el mismo método, sobre objetos de prueba idénticos, en el mismo laboratorio, por el mismo operador, usando el mismo equipo y dentro de intervalos cortos.

La repetibilidad se determina a partir de la desviación estándar de repetibilidad. El calcular el límite de repetibilidad permite decidir si es significativa la diferencia entre las lecturas de los duplicados de una muestra.

Para observar si existe o no una diferencia significativa entre los duplicados de muestra, se hicieron tres repeticiones para las muestras SLP 0208 (andesita), GVR-13 (latita), ZM 0608 (basalto) y seis repeticiones para la muestra JAG-0103 (traquita); (Anexo de Tablas 7, 8, 9 y 10). El desarrollo de las muestras se realizó exactamente bajo las mismas circunstancias, y así cumplir con las condiciones de repetibilidad para la obtención de precisión en los resultados obtenidos. Presentando el promedio ( $X$ ) y la desviación estándar ( $S$ ) que se obtuvo de los datos calculados por el ICP-MS para cada analito en cada grupo de rocas, teniendo como resultado la desviación estándar para cada muestra en cada analito. Tabla 11.

En la Tabla 11 se presenta la lista el porcentaje de la desviación estándar que se obtuvo para cada tipo de roca que se trató. Entre los valores se tiene un rango promedio de 0.744 a 2.133, lo cual se considera que se tienen valores bajos, a excepción del bario el cual reporta una desviación estándar promedio de 15.693 lo cual se considera como inaceptable.

Tabla 11. Porcentaje de desviación estándar de intervalo de repetibilidad para cada analito en diferentes muestras con sus respectivas repeticiones.

	JAG - 0103	GVR-13	ZM 0608
V	1.08	0.87	9.57
Cr	0.81	0.24	14.69
Co	0.47	0.06	1.98
Cu	0.32	0.23	1.22
Zn	1.43	3.22	6.39
Ga	0.65	2.04	1.46
Ge	0	0.01	0.01
Rb	2.43	6.61	1.14
Sr	4.97	3.58	31.2
Y	0.54	2.02	0.77
Zr	5.56	7.62	7.58
Nb	0.37	0.91	1.25
In	0	0.01	0
Cs	0.11	0.13	0.03
Ba	18.53	19.24	9.31
La	1.15	2.45	0.59
Pr	0.26	0.74	0.12
Nd	1.39	3.12	0.69
Ce	1.4	3.13	0.7
Sm	0.24	0.44	0.1
Eu	0.05	0.03	0.03
Gd	0.27	0.43	0.08
U	0.09	0.13	0
Tb	0.04	0.05	0.01
Dy	0.2	0.28	0.06
Ho	0.04	0.06	0.01
Er	0.12	0.14	0.03
Tm	0.02	0.02	0.01
Yb	0.11	0.12	0.02
Lu	0.02	0.02	0
Hf	0.26	0.28	0.08
Ta	0.07	0.04	0.02
Tl	0.04	0.01	0
Pb	0.46	0.04	0.09
Th	0.34	0.84	0.06

Se puede observar que los analitos de Sr, V, Cr, Zr y Ba poseen valores que resultan inaceptables, debido a esto se recomienda utilizar para la curva de

calibración estándares de roca en vez de estándares de solución acuosa, esto disminuirá la cantidad de elementos que resultaron con variaciones de desviación estándar inaceptables. Esto ayudara obtener mejores resultados al tratar con material rocoso, además de complementar el laboratorio de Geoquímica del Instituto de Geología con una mayor cantidad de estándares para referenciar nuestros resultados respectivamente al tipo de material con que estamos tratando, en este caso roca.

#### 4.4. Intervalo lineal.

Para cualquier método cuantitativo se requiere determinar el intervalo de concentraciones del analito sobre los cuales el método puede aplicarse. La linealidad es la habilidad del método para obtener resultados, de la prueba obtenida por el método, proporcional a la concentración del analito.

Se elaboraron cinco estándares (estándares de alta pureza, HPS) en solución acuosa de concentraciones diferentes 0.050, 0.010, 0.500, 1.00 y 5.00 ppb de treinta y seis analitos de interés, estableciendo para cada estándar determinada concentración. Se realizaron cinco repeticiones de lectura para cada estándar como se muestra en algunos ejemplos. Tabla 12.

Tabla 12. Ejemplo de concentraciones de estándares de diferentes analitos.

La	Conc. ppb	1	2	3	4	5
		cuentas				
BLANCO	0	114	150	85	144	113
STD 1	0.049	2059	1989	2075	2036	1886
STD 2	0.098	3742	3842	3792	3923	3757
STD 3	0.508	18483	18467	18511	18495	18578
STD 4	0.997	36161	36015	35685	36162	36147
STD 5	4.975	180932	181267	181811	178450	182517

Nd	Conc. ppb	1	2	3	4	5
BLANCO	0	92	102	80	85	115
STD 1	0.05	1003	1049	1039	1013	1033
STD 2	0.099	1926	1801	1831	1819	1930
STD 3	0.511	9069	9119	8925	9016	8894
STD 4	1.002	17323	17254	17137	17389	17293
STD 5	5.003	87244	87642	87559	87180	87965

Pr	Conc. ppb	1	2	3	4	5
BLANCO	0	43	38	33	42	28
STD 1	0.05	2311	2394	2299	2378	2369
STD 2	0.099	4626	4790	4851	4755	4699
STD 3	0.51	23732	23543	23831	24120	23781
STD 4	1.001	46220	45986	46230	46210	46600
STD 5	4.994	231983	235764	234335	233195	233139

La curva de calibración es una representación gráfica de la señal de medición en función a la cantidad de analito, en la cual se observa que teniendo los valores exactos verdaderos de cada elemento se determina la linealidad de la curva de calibración, procurando tener una tendencia valor a 1 en coeficiente de correlación.

Para la determinación del intervalo lineal se estableció de las cinco lecturas de los estándares y blanco, el promedio, la desviación estándar (DESVEST), los rangos (positivos y negativos) de variación de valores y el porcentaje de variación que tienen la desviación estándar con respecto al promedio. Tabla 13.

Tabla 13. Determinación del intervalo lineal por medio del por ciento de la desviación estándar con respecto al promedio.

	Conc. ppb	1	2	3	4	5	Promedio	DESVEST	+	-	%
BLANCO	0	114	150	85	144	113	116.3	32.5627	148.9	83.8	27.990
STD 1	0.049	2059	1989	2075	2036	1886	2041.0	45.7383	2086.7	1995.3	2.2409
STD 2	0.098	3742	3842	3792	3923	3757	3792.0	50	3842.0	3742.0	1.3185
STD 3	0.508	18483	18467	18511	18495	18578	18487.0	22.2710	18509.3	18464.7	0.1204
STD 4	0.997	36161	36015	35685	36162	36147	35953.7	243.8551	36197.5	35709.8	0.6782
STD 5	4.975	180932	181267	181811	178450	182517	181336.7	443.6218	181780.3	180893.0	0.2446

En el extremo inferior del intervalo de concentración es el valor del límite de cuantificación. Dentro de este intervalo, puede existir un intervalo con tendencia lineal, dentro de este intervalo la señal de respuesta tendrá una relación lineal con la concentración del analito. Figura 15 y 16.

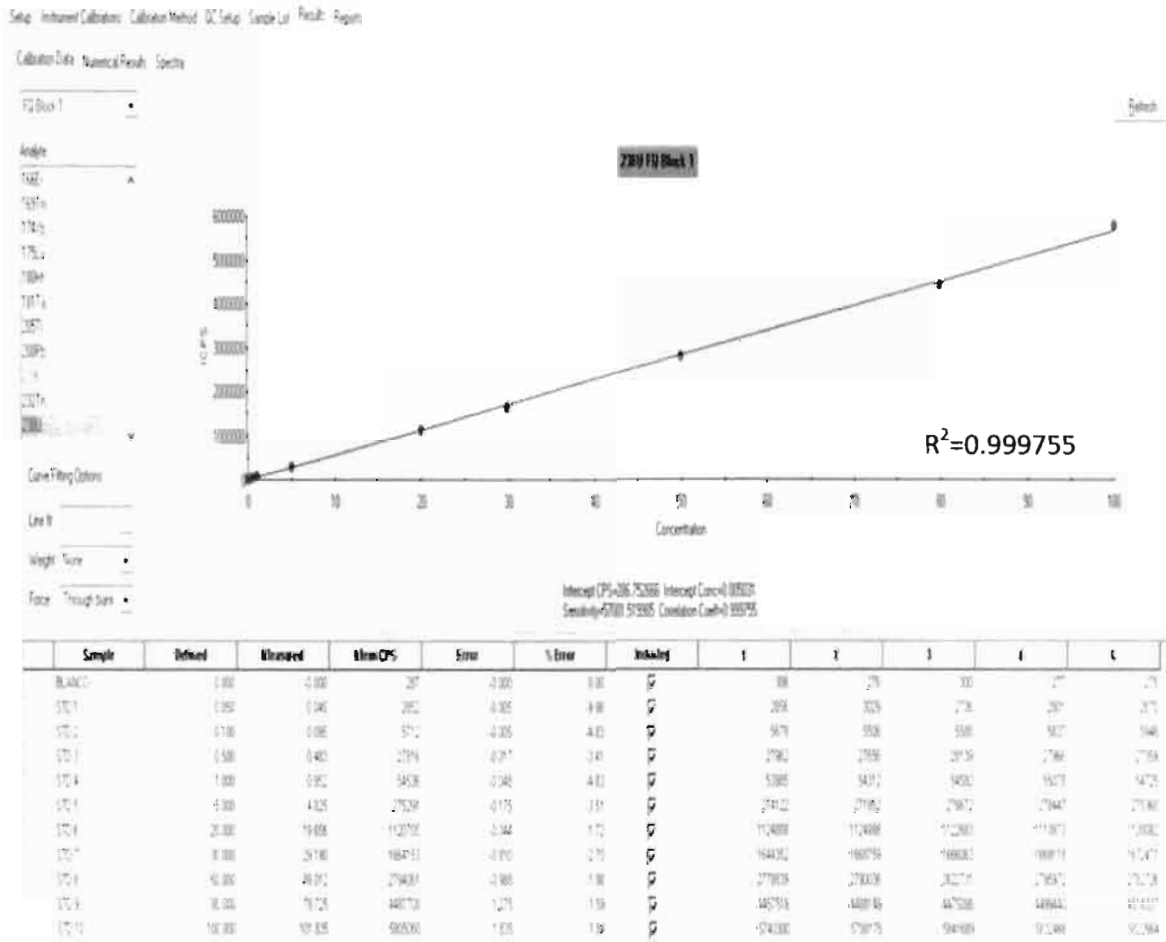


Figura 15. Determinación de linealidad de la Curva de calibración del Uranio.



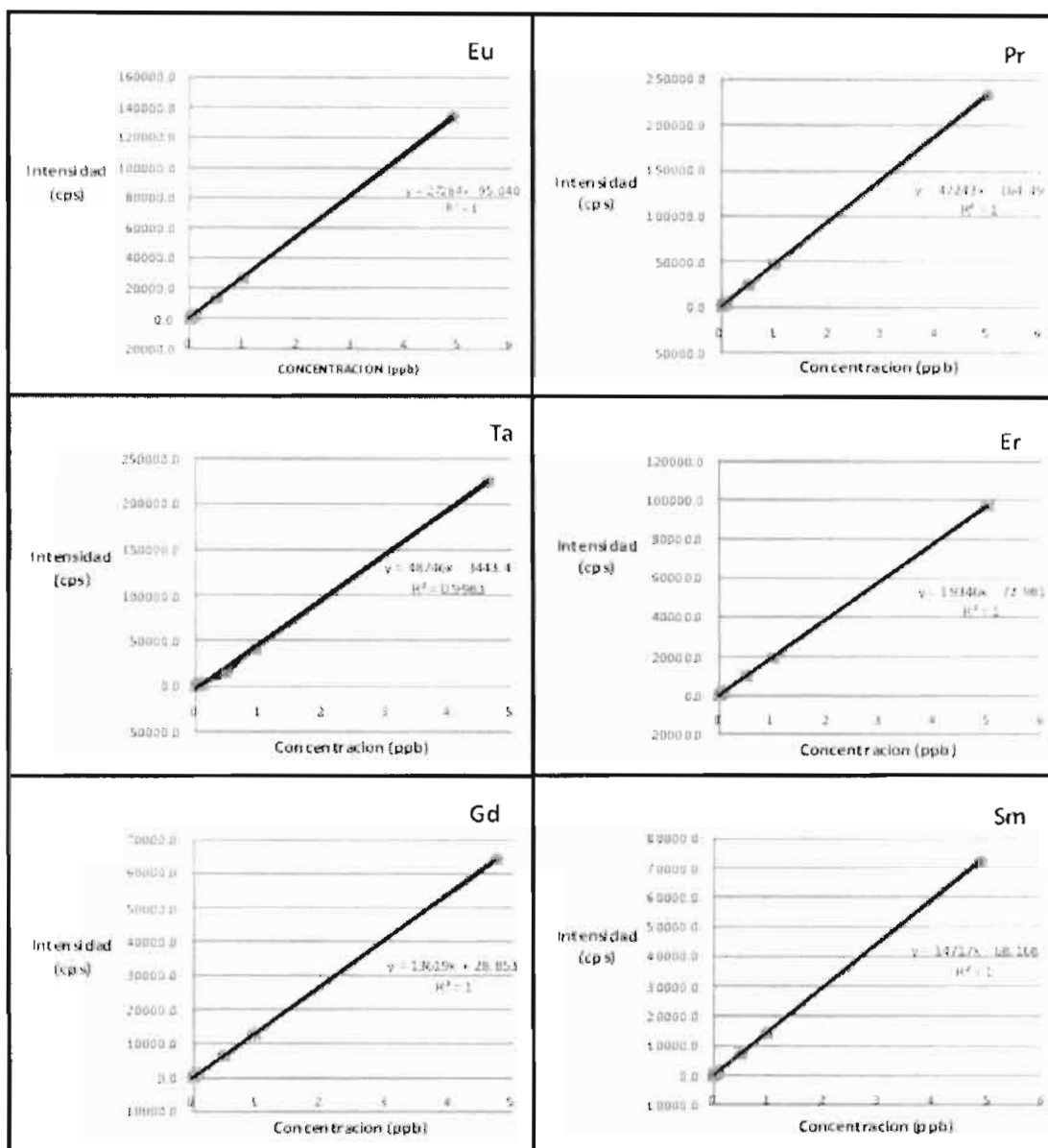


Figura 16. Ejemplos de relaciones lineales con la concentración de algunos elementos, en estándares acuosos de alta pureza con diferentes concentraciones

Se observa claramente el intervalo lineal de concentraciones, lo cual define que el método actual posee la habilidad de obtener resultados de la prueba a la concentración del analito. Con estos resultados se determina el rango de intervalo que el método puede alcanzar a determinar con exactitud lecturas de elementos requeridos.

La precisión y exactitud de la técnica analizando intervalos lineales de cada elemento requerido para un estudio geoquímico completo se determinó el grado de linealidad que se presenta para cada elemento, teniendo como resultado para la siguiente lista de tierras raras (La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ce, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ba, Co, Cr, Cs, Ga, Hf, In, Nb, Ni, Pb, Rb, Sr, Th, U, V, Y, Yb, Zr) gráficos que presentan tendencias lineales con valores  $R^2=1$ ; exceptuando el caso del elemento Ta cuyo valor  $R^2= 0.998$  se encuentra relativamente cerca del resultado deseado. Por lo tanto el método descrito para la determinación de elementos traza resulta confiable e incluso para el caso del Tantalio.

#### **4.5. Exactitud.**

La exactitud examina la aptitud de un instrumento para dar valores cercanos a un valor verdadero. Se busca examinar la exactitud probable de los resultados. La exactitud evalúa la veracidad, veracidad es una expresión de que tan cercana está la media de un conjunto de resultados con respecto al valor real, es decir, se determinará contra un valor de referencia. La veracidad se expresa en términos de sesgo.

##### Veracidad

La veracidad como anteriormente se mencionó fundamenta la comparación de la media de los resultados de un método con valores ya conocidos, es decir, se determinará contra un valor de referencia (valor verdadero). Existen dos técnicas para verificar la veracidad: la utilización de los valores de referencia de un material caracterizado o de otro método caracterizado. Los materiales de referencia se aceptan como medio para proveer valores trazables, siendo certificados u otros absolutos los cuales son hechos para un fin acordado.

Existen ventajas cuando se utilizan MRC (Materiales de referencia certificados) puesto que tienen estabilidad y homogeneidad conocidas, además dan una medida de incertidumbre respecto a patrones internacionales.

Para verificar la veracidad utilizando un material de referencia, se determina la media y la desviación estándar de una serie de replicas de una prueba y se compara contra el valor caracterizado del material de referencia. El material de referencia certificado ideal será de matriz natural, muy semejante a las muestras de interés.

#### Interpretando mediciones de sesgo

El sesgo del método surge de los errores sistemáticos del laboratorio, de errores sistemáticos adicionales característicos del laboratorio y de la interpretación que este hace del método. El sesgo total determinado por un laboratorio particular durante la validación debe entonces compararse con cualquier sesgo reportado para el método normalizado. Resultados para determinar exactitud Tabla 17.

Tabla 17. Resultados para la determinación de exactitud.

Analito	Valor certificado	Incertidumbre estándar	Promedio de valor medido	DESVEST	Sesgo	% Sesgo
Cr	17		12.731	1.671	4.269	25.111
Co	16	1	13.117	1.616	2.883	18.021
Ga	20	1	44.202	4.871	-24.202	54.7529
Cu	53	3	41.351	5.119	11.649	21.979
Zn	86	8	98.341	9.922	-12.341	12.549
Rb	68.6	2.3	56.499	5.812	12.101	17.64
Sr	659	17	820.878	84.719	-161.878	19.72
Y	20	1	15.108	1.508	0.175	24.461
Zr	230	4	271.144	28.541	-41.144	15.174
Nb	15	1	11.279	1.069	3.721	24.807
Cs	1.16	0.08	1.09	0.123	0.07	5.996
Ba	1140	32	1548.333	120.929	-408.333	26.372
La	38	1	34.451	2.714	3.549	9.339
Pr	8.3	0.6	4.821	0.362	3.479	41.92
Nd	30	2	37.053	2.27	-7.053	19.034
Ce	68	3	37.789	2.957	30.211	44.428
Sm	5.7	0.3	5.452	0.323	0.248	4.357
Eu	1.54	0.1	1.682	0.1	-0.142	8.429
Gd	4.69	0.26	5.208	0.275	-0.518	9.953
Tb	0.64	0.04	0.399	0.028	0.241	37.674
Dy	3.6	0.2	3.318	0.184	0.282	7.833
Ho	0.71	0.08	0.389	0.027	0.321	45.258
Er	1.79	0.11	1.811	0.093	-0.021	1.173
Tm	0.26	0.02	0.149	0.011	0.111	42.607
Yb	1.6	0.2	1.59	0.091	0.01	0.609
Lu	0.25	0.01	0.144	0.01	0.106	42.489
Hf	5.08	0.2	5.18	0.273	-0.1	1.935
Ta	0.89	0.08	0.495	0.051	0.395	44.332
Tl	0.27		0.294	0.019	-0.024	8.233
Pb	13	1	13.514	0.927	-0.514	3.807
Th	6.1	0.6	3.711	0.271	2.389	39.164
U	1.88	0.16	1.177	0.075	0.703	37.405

## 5. DISCUSIÓN

La importancia de la obtención de análisis químicos de rocas, tanto de elementos mayores y elementos traza (en donde se incluyen las tierras raras), es para determinar los posibles orígenes de las rocas, y apoyados con análisis isotópicos (Rb-Sr, Sm-Nd, U-Pb), ayudan a realizar modelos petrogenéticos. El tener conocimiento del contenido de elementos mayores en las rocas, ayudan para obtener una clasificación química de las rocas analizadas, determinar los posibles minerales que estuvieron en equilibrio al momento de su cristalización o una posible contaminación en la cámara magmática, así como para poder determinar procesos de cristalización fraccionada a partir de un magma original (Figuras 2,3,7).

Los elementos mayores que comúnmente se determinan en la roca son 10, y más de 80 elementos traza, estos poseen menos movilidad en diversos eventos geológicos y se pueden determinar procesos que no son posibles determinar con los elementos mayores como procesos de diferenciación de la Tierra, de dinámica y fusión del manto, y pueden ayudar para determinar los procesos involucrados en la formación de yacimientos minerales e hidrocarburos. Además llegan a sustituir a los elementos mayores si estos poseen características químicas similares, sin ser afectadas en procesos posteriores.

En el presente estudio, se ha propuesto una nueva técnica en la preparación de muestras de roca, para la obtención de elementos traza por el método ICP-MS en el laboratorio de geoquímica del Instituto de Geología de la UASLP, derivada de una combinación de metodologías anteriores (Cotten et al., 1985); de las cuales se hicieron variaciones en las cantidades de ácidos utilizados en la digestión de las muestras, tiempos de calentamiento y reposo de las soluciones, con el fin de obtener resultados óptimos en los análisis químicos de elementos traza. Para la validación de procedimiento se hizo el cálculo de los parámetros de calidad determinados por CENAM (Centro Nacional de Metrología,

2005), de los cuales se obtuvieron resultados positivos para cada analito (elemento), se comprobó que los resultados reportados son confiables, además de demostrar que el método es adecuado para su propósito.

Las rocas del CVSLP se han originado por diapirismo del manto, además de generarse a partir de una fusión parcial de la base de la corteza; muestran grados de cristalización fraccionada en las diferentes unidades volcánicas propuestas asociadas a la evolución del campo volcánico (Figuras 6 y 7).

También se ha propuesto que el CVSLP ha sido generado por un vulcanismo de arco continental (Rodríguez-Ríos, 1997). En las rocas de composición andesítica basáltica, se observa concentraciones elevadas de Ni y Mg (Figura 7), lo que se propone que están asociadas a una posible generación por diapirismo del manto, asociada a un arco volcánico. La mayoría de las muestras analizadas, presentan concentraciones de Ni por debajo de 150 ppm, con un promedio de 125 ppm. Los basaltos presentan un patrón de origen en la corteza descartando la posibilidad de un origen directo del manto debido a las cantidades de Ni que se reportaron; en este trabajo se ha considerado que los basaltos recientes (basaltos Las Joyas) se han derivado por diapirismo del manto y que han ascendido súbitamente hasta la superficie y en el trayecto se han diferenciado dentro de la corteza (Figura 7).

Utilizando diversos diagramas de discriminación (Figura 7; propuestos por Condie, 1994) se observa que las rocas del presente estudio, conservan sus características típicas de una corteza continental; y que además los magmas han interactuado por mucho tiempo en ella (Figura 8).

Algunas unidades como traquita Ojo Caliente y latita Portezuelo, en función a sus elementos mayores calculados (Tabla 1), muestran que son hiperaluminosas y presentan concentraciones elevadas en álcalis ( $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ ), y en relación al diagrama multielementos (Figura 8), presentan un patrón típico de roca hiperalcalina (Vidal-Solano et al., 2007).

## CONCLUSIONES

En función a los parámetros de desempeño establecidos en el proceso de validación y la respuesta que se obtuvo usando el método, los datos obtenidos han proporcionado una gran cantidad de información útil. Esta validación proporciona una idea de las capacidades de desempeño y de las limitaciones del método que pueden ser experimentadas, mientras que el método se encuentra bajo control.

Al no encontrarse diferencias significativas en los datos de precisión para la repetibilidad, se confirman que el método se encuentra bajo control, además con la ayuda de los controles de calidad, se puede afirmar que se están generando resultados significativos a un nivel de confianza aceptable.

Se ha considerado que el vulcanismo multiepisodico del CVSLP además de generarse de una fusión parcial de la base de la corteza, muestra grados de cristalización fraccionada en las diferentes unidades volcánicas asociadas a la evolución del campo volcánico (Figura 6 y 7). En algunas rocas son composición andesítica se observa por sus altas concentraciones de Ni y Mg un posible diapirismo del manto, además de generar un arco volcánico (Figura 7). Así mismo existe la posibilidad de que el origen de los basaltos sea directo del manto debido a las cantidades de Ni obtenidas, para los basaltos recientes (Qjb) son derivados por diapirismo del manto y que han ascendido súbitamente hasta la superficie, durante este trayecto se han diferenciado dentro de la corteza (Figura 7).

Basándonos en investigaciones previas las cuales han propuesto un modelo para la generación de magmas de la porción SE de la provincia magmática de la SMOcc, se interpretó que el vulcanismo se derivó a partir de la fusión de la base de la corteza formando cámaras magmática y posteriormente con interacción con otros magmas genera una diversidad magmática (migling) (Aguillón-Robles et al., 2009). Utilizando diagramas de discriminación (Figura 7) se observa que las rocas

conservan sus características típicas de una corteza continental y que los magmas han interactuado por mucho tiempo en ella. (Figura 8).

Para las unidades Toc y Tlp muestran que son hiperaluminosas y que presentan concentraciones elevadas de álcalis ( $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ ) y en relación al diagramas de multielementos (normalizada a C1 de Sun y McDonough, 1989), presentan un patrón típico de roca hiperalcalina (Vidal-Solano et al., 2007; Calmus et al., en revisión); dentro del CVSLP se ha reportado un vulcanismo similar al cual se le ha asignado como ignimbrita Panalillo y su asociación principal es un vulcanismo de tipo bimodal (Rodríguez-Ríos y Torres-Aguilera, 2009).



## BIBLIOGRAFÍA

- Aguillón-Robles, A., Aranda-Gómez, J. J., Solorio-Munguía, J. G., 1994, Geología y tectónica de un conjunto de domos riolíticos del Oligoceno medio en el sur del estado de San Luis Potosí, México: *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, v. 11, p. 29-42.
- Aguillón-Robles, A., Tristan-González, M., Aguirre-Díaz, G.J., Bellon, H., 2009, Syn-extensional intra-plate trachydacite-rhyolitic dome volcanismo of the Mesa Central, southern Sierra Occidental volcanic province, Mexico. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, v. 187, p. 33-52.
- Aguirre-Díaz, G. J., Labarthe-Hernández, G., 2003, Fissure ignimbrites: fissure-source origin for voluminous ignimbrites of the Sierra Madre Occidental and its relationship with Basin and Range faulting: *Geology*, v. 31, p. 773-776.
- Aranda-Gómez, J.J., Aranda-Gómez, J.M., Nieto-Samaniego, A.F., 1989. Consideraciones acerca de la evolución tectónica durante el Cenozoico de la Sierra de Guanajuato y la parte meridional de la Mesa Central. *Inst. Geol., Univ. Nac. Autón. Méx.* v. 8, p. 33-46.
- Aranda-Gómez, J.J., Labarthe-Hernández, G., 1977, Estudio geológico de la Hoja Villa Hidalgo, estado de San Luis Potosí: Instituto de Geología y Metalurgia, UASLP, Folleto Técnico no. 53, 58 p.
- Aranda-Gómez, J.J., Labarthe-Hernández, G., Tristán-González, M., 1983. El volcanismo cenozoico en San Luis Potosí y su relación con la provincia volcánica de la Sierra Madre Occidental. *Asociación de Ingenieros de Minas, Metalurgistas y Geólogos de México, Convención Nacional 15, Guadalajara, Jal., México*, p. 261-287.
- Aranda-Gómez, J. J., Henry, C. D., Luhr, J., 2000, Evolución tectonomagmática post-paleocénica de la Sierra Madre Occidental y de la porción meridional de la provincia tectónica de Cuencas y Sierras, México: *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, v. 53(1), p. 59-71.
- Best, M., Christiansen, E., 2001, *Igneous Petrology*, p. 16-50.
- Bryan, S.E., Ewart, A., Stephes, C.J., Parianos, J., Downes, P.J., 2000, The Whitsunday Volcanic Province, central Queensland, Australia: Lithological and Stratigraphic investigations of a silic-dominated large igneous province: *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 99, 55-78.
- Bryan, S.E., Riley, T.R., Jerram, D.A., Leat, P.T., Stephens, C.J., 2002, Silici volcanism: and undervalued component of large igneous province and volcanic rifted margins, en Menzies, M.A., Klemperer, S.L., Ebinger, C.J., Baker J. (eds.), *Magmatic Rifted Margins: Geological Society of America Special Paper*, 362, 99-120.
- Calmus, T., Pallares, C., Maury, R.C., Aguillón-Robles, A., Bellon, H., Benoit, M., Michaud, F., 2010, Volcanic markers of the post-subduction evolution of Baja California and Sonora: slab tearing versus lithospheric rupture of the Gulf of California, (en revisión).
- Cameron, K.L., Cameron, C., Babgy, W.C., Moll, E.J., Drake, R.E., 1980. Petrologic characteristics of mid-Tertiary volcanic suites, Chihuahua, Mexico. *Geology*, v. 8, p. 87-91.
- Cameron, K.L., Hanson, G.N., 1982, Rare earth element evidence concerning the origin of voluminous mid-Tertiary rhyolitic ignimbrites and related volcanic rocks, SMO, Chihuahua, Mexico: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46, 1489-1503.
- Centro Nacional de Metrología, 2004, (CENAM), Guía técnica sobre trazabilidad e incertidumbre en la mediciones analíticas de espectrofotometría de absorción atómica y de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente., (inédito).

- Centro Nacional de Metrología, 2005, (CENAM), Métodos Analíticos adecuados a su propósito, guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados. Publicación técnica CNM-MRD-PT-030 (inédito).
- Christiansen, R.L., Lipman, P.W., 1966. Emplacement and thermal history of rhyolite lava flow near Fortymile Canyon, southern Nevada. *Geol. Soc. Amer. Bull.* v. 77, p. 671–684.
- Christiansen, E.H., Bikun, J.V., Sheridan, M.F., Burt, D.M., 1984. Geochemical evolution of topaz rhyolites from the Thomas Range and Spor Mountain, Utah. *Am. Mineral.* v. 69, p. 223–236.
- Condie, K., *Mantle Plumes and their record in earth history.* Cambridge University Press, p. 109-112, 152-157.
- Cotten, J.; Le Dez, A.; Bau, M.; Caroff, M.; Maury, R. C.; Dulski, P.; Fourcade, S.; Bohn, M.; and Brousse, R. 1995. Origin of anomalous rare-earth element and yttrium enrichments in subaerally exposed basalts: evidence from French Polynesia. *Chem. Geol.* 119: 115–138.
- Ferrari L., López-Martínez M., Rosas-Elguera J., 2002, Ignimbrite flare up and deformation in the southern Sierra Madre Occidental, western Mexico: implications for the late subduction history of the Farallon plate: *Tectonics*, v. 21(4), p. 17-24.
- Ferrari, L., Valencia-Moreno, M., Bryan, S., 2005. Magmatismo y tectónica de la Sierra Madre Occidental y su relación con la evolución de la margen occidental de Norteamérica. *Bol. Soc. Geol. Mex.* LVII (3), 343-378.
- Graham, I.J., Cole, J.W., Briggs, R.M., Gamble, J.A., Smith, I.E.M., 1995, Petrology and petrogenesis of volcanic rocks from Taupo Volcanic Zone: a review: *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 68, 59-87.
- Houk, R. S. (1980). Elemental and isotopic analysis by inductively coupled plasma-mass-spectrometry and the European discovery of America. *J. Chem. educ.* 77 (5), 598.
- Labarthe-Hernández, G., Jiménez-López, L. S., 1992, Características físicas y estructura de lavas e ignimbritas riolíticas en la Sierra de San Miguelito, S. L. P.: Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Instituto Geología, Folleto Técnico, 114, p. 31.
- Labarthe-Hernández, G., Jiménez-López, L.S., 1991. Cartografía geológica 1:50,000 de las hojas Cerrito de Bernal, Santo Domingo, El Estribo y La Herradura, Estado de San Luis Potosí. Instituto de Geología, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Foll. Téc. 113, 62 pp.
- Labarthe-Hernández, G., Tristán-González, M., 1978, Cartografía geológica Hoja San Luis Potosí: Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Instituto de Geología y Metalurgia, Folleto Técnico No. 69, p. 41.
- Labarthe-Hernández, G., Tristán-González, M., 1980, Cartografía geológica hoja Santa María del Río, San Luis Potosí: Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Instituto de Geología y Metalurgia, Folleto Técnico, 67, p. 32.
- Labarthe-Hernández, G., Tristán-González, M., 1988. El domo La Negra y su ambiente tectónico en la Sierra de Encinillas Chihuahua. Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México, Simposium sobre Geología Regional de México 3, Programa y Resúmenes, p. 51–52.
- Labarthe-Hernández, G., Tristán-González, M., Aranda-Gómez, J. J., 1982, Revisión estratigráfica del Cenozoico de la parte central del estado de San Luis Potosí: Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Instituto de Geología, Folleto Técnico, 85, p. 208.
- Labarthe-H., G., Tristán-G., M., Aguillón-R., A., Jiménez-L., L. S., Romero, A., 1989, Cartografía geológica 1:50 000 de las hojas El Refugio y Mineral El Realito,

estados de San Luis Potosí y Guanajuato: Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Instituto de Geología, Folleto Técnico, 112, p. 76.

- Le Bas M.J., Le Maitre, R.W., Streckeisen, A., Zanettin, B., 1986. A Chemical Classification of Volcanic Rocks based on the Total Alkali-Silica Diagram: *Journal of Petrology*, 27, 745-750.
- 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*, 22, 329–344.
- Martínez-Esparza, G., 2004, *Geoquímica de las rocas andesíticas del Campo Volcánico de San Luis Potosí*: Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Fac. de Ingeniería, Trabajo Recepcional Licenciatura, 66 p.
- Montaser, A., Hsiaoming, T., Ishii, I., Sang-Ho, N., and Mingziang, C., (1991). Argon inductively coupled plasma mass spectrometry with thermospray, ultrasonic, and pneumatic nebulization. *Anal. Chem.* p. 2660-2664
- Morton, B.O., Hernández, E., Lounejeva, B.E., Armienta, M.A., 1997. Desarrollo y aplicación de un método analítico para la determinación de lantánidos en materiales geológicos por ICP-MS. *Actas INAGEQ* 3, 259-264.
- Nieto-Samaniego, Á. F., Macías-Romo Consuelo, Alaniz-Álvarez, S. A., 1996, Nuevas edades isotópicas de la cubierta volcánica cenozoica de la parte meridional de la Mesa Central, México: *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, v. 13, p. 117-122.
- Nieto-Samaniego, A.F., Alaniz-Alvarez, S.A., Camprubí i Cano, A., 2005. La Mesa Central: estratigrafía, estructura y evolución tectónica cenozoica. *Bol. Soc. Geol. Mex.* v. 57 (3), p. 285–318.
- Orozco-Esquivel, M.T., Nieto Samaniego, A.F., Alaniz Alvarez, S.A., 2002. Origin of rhyolitic lavas in the Mesa Central, Mexico, by crustal melting related to extension. *J. Volcanol. Geoth. Res.* 118. 37-56.
- Peccerillo, A., Taylor, S.R., 1976. Geochemistry of Eocene calcalkaline volcanic rocks from the Kastamonu area, northern Turkey. *Contrib. Mineral. Petrol.* v. 58, p. 63–81.
- Rodríguez-Ríos, R., 1997. Caractérisation du magmatisme et des minéralisations associées du dôme de Pinos et des dômes de rhyolite à topaze du Champ Volcanique de San Luis Potosí (Mexique). Université Henri Poincaré Nancy-1, PhD thesis, 357 pp.
- Rodríguez-Ríos, R., Aguillón-Robles, A., Leroy, J.L., 2007. Evolución petrológica y geoquímica de un complejo de domos topacíferos en el Campo Volcánico de San Luis Potosí (México). *Rev. Mex. Cienc. Geol.* v. 24, p. 328–343
- Rodríguez-Ríos, R., Torres-Aguilera, J.M., 2009, Evolución petrológica y geoquímica del vulcanismo bimodal oligocénico en el campo volcánico de San Luis Potosí (México): *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 26, 658-673.
- Rollison, H., 1993, Using geochemical data; evaluation, presentation, interpretation. Prentice Hall., 156-159, 168-170.
- Ruiz, J., Patchett, P.J., Arculus, R.J., 1988. Nd–Sr isotope composition of lower crustal xenoliths: evidence for the origin of mid-Tertiary felsic volcanics in Mexico. *Contrib. Mineral. Petrol.* v. 99, p. 36–43.
- Ruiz, J., Patchett, P.J., Arculus, R.J., 1990. Reply to “Comments on Nd–Sr isotopic composition of lower crustal xenoliths: evidence for the origin of mid-Tertiary felsic volcanics in Mexico”, by K.L. Cameron and J.V. Robinson. *Contrib. Mineral. Petrol.* v. 104, p. 615–618.

- Sánchez-García, A.C., 2009, Descripción de posibles fallas sismogénicas regionales en la Zona Media del Estado de San Luis Potosí, SLP, p. 80
- Smith, R.D., Cameron, K.L., McDowell, F.W., Niemeyer, S., Sampson, D.E., 1996. Generation of voluminous silicic magmas and formation of mid-Cenozoic crust beneath north-central Mexico-evidence from ignimbrites, associated lavas, deep crustal granulites, and mantlepyroxenites. *Contrib. Mineral. Petrol.* 123, 375-389.
- Taylor, H., 2001, *Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry*, Academic Press, p. 1-35.
- Torres-Hernández, J.R., Labarthe-Hernández, G., Aguillón-Robles, A., Gómez-Anguiano, M., Mata-Segura, J.L., 2006. The pyroclastic dikes of the Tertiary San Luis Potosí volcanic field: Implications on the emplacement of Panalillo ignimbrite. *Geofis. Int.* v. 45, p. 243–253.
- Torres-Hernández, J.R., Siebe-Grabach, C., Aguillón-Robles, A., Rodríguez-Ríos, R., Bellon, H., Labarthe-Hernández, G., 2010, Un patrón seminacular en el emplazamiento de un conjunto de domos riolíticos en el Campo Volcánico de San Luis Potosí: *Revista Mexicana en Ciencias Geológicas*, Instituto de Geología, UNAM (en revisión).
- Tristán-González, M., 1986. Estratigrafía y tectónica del graben de Villa de Reyes en los estados de San Luis Potosí y Guanajuato, México. *Inst. Geol., Univ. Autón. San Luis Potosí, Foll. Téc.* 107, p. 91.
- Tristán-González, M., 1987, Cartografía geológica Hoja Tierra Nueva, San Luis Potosí: Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Instituto de Geología y Metalurgia, Folleto Técnico, 109, p. 103.
- Tristán-González, M., 2008. Evolución tectono-magmática durante el Paleógeno en la porción sur-oriental de la Mesa Central. Tesis de Doctorado, Universidad Nacional Autónoma de México, Juriquilla, Qro. (México), p. 207.
- Tristán-González, M., Aguillón-Robles, A., Barboza-Gudiño, J.R., Torres-Hernández, J.R., Bellon, H., López-Doncel, R.A., Rodríguez-Ríos, R., Labarthe-Hernández, G., 2009. Geocronología y distribución espacial del Campo Volcánico de San Luis Potosí. *Bol. Soc. Geol. Mex.* v. 61, no. 3, p. 287-303.
- Tristán-González, M., Aguirre-Díaz, G.J., Labarthe-Hernández, G., Torres-Hernández, J.J., Bellon, H., 2009. Post-Laramide and pre-Basin and Range deformation and implications for Paleogene (55-25 Ma) volcanism in central Mexico: A geological basis for a volcano-tectonic stress model. *Tectonophysics*, doi: 10.1016/j.tecto.2008.12.021
- Tristán-González, M., Labarthe-Hernández, G., Aguillón-Robles, A., Torres-Hernández, J.R., Aguirre-Díaz, G., 2006, Diques piroclásticos en fallas de extensión alimentadores de ignimbritas en el occidente del Campo Volcánico del Río Santa María, S.L.P (resumen), en Reunión Anual, Unión Geofísica Mexicana, Puerto Vallarta, Jal., GEOS, v. 26, p. 163.
- Tristán-González, M., Torres-Hernández, J.R., 1992, Cartografía geológica 1:50,000 de la Hoja Charcas, Estado de San Luis Potosí: Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Instituto de Geología, Folleto Técnico 115.
- 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. *Isot. Geosc.* v.2 (1), p. 37–53.
- Vidal-Solano, J.R., Paz-Moreno, F.A., Demant, A., López-Martínez, M., 2007, Ignimbritas hipercalinas del Mioceno medio en Sonora Central: reevaluación de la estratigrafía

y significado del volcanismo terciario: Revista Mexicana de Ciencias Geológicas, 24, 1, p. 47-67.

## ANEXO DE TABLAS

Tabla 1. Resultados de análisis químicos de elementos mayores.

Muestra	SLP048	RV08	RV09	RV10	ZM01-08	ZM06-08	SLP01-09	GME0344	GME0348
Rock type	R	B, subal	A	B, alk	B, subal	TB, pot	BSN, bsn	BSN, bsn	BSN, mnp
Unidad	Tlp						Qbj		
G									
Edad							0.6		

**Elementos mayores (% en Peso).**

SiO <sub>2</sub>	70.81	49.4	57.693	47.6	49.619	46.937	43.354	44.8	41.9
TiO <sub>2</sub>	0.454	1.94	1.479	2.04	1.835	2.04	3.233	2.3	2.96
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.723	15.6	15.852	13.98	15.239	14.391	13.364	14	11.85
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.272	11.85	7.044	12.1	11.929	11.192	13.136	13.4	13.5
MnO	0.043	0.17	0.085	0.19	0.155	0.152	0.189	0.21	0.2
MgO	0.358	6.29	3.079	8.6	7.563	9.966	8.468	7.78	12.9
CaO	1.301	9.4	7.11	8.9	8.972	8.919	9.365	9.8	8.7
Na <sub>2</sub> O	2.791	3.45	3.56	3.3	3.346	3.25	4.224	4.35	4.46
K <sub>2</sub> O	5.431	1.18	2.005	1.57	1.181	1.721	2.121	1.95	2.3
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.148	0.41	0.429	0.58	0.364	0.562	1.199	0.91	1.15
LOI	1.11	-0.09	1.83	0.03	-0.11	0.86	0.94	0.67	-0.38
Total	100.44	99.6	100.17	98.89	100.093	99.99	99.593	100.17	99.54

**Elementos mayores ajustados (libre de volátiles, calculado con el programa SINCLAS; Verma et al., 2002).**

SiO <sub>2</sub>	71.434	49.937	58.919	48.53	49.903	47.698	44.32	45.41	42.294
TiO <sub>2</sub>	0.458	1.961	1.51	2.08	1.846	2.073	3.305	2.331	2.988
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.844	15.77	16.189	14.25	15.326	14.624	13.662	14.191	11.962
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.25	4.25	2.942	4.35	4.241	4.004	4.926	5.05	5.039
FeO	1.854	6.954	3.826	7.187	6.979	6.631	7.651	7.678	7.728
MnO	0.043	0.172	0.087	0.194	0.156	0.154	0.193	0.213	0.202
MgO	0.361	6.358	3.144	8.769	7.606	10.128	8.657	7.886	13.021
CaO	1.312	9.502	7.261	9.075	9.023	9.064	9.574	9.933	8.782
Na <sub>2</sub> O	2.816	3.488	3.636	3.365	3.365	3.303	4.318	4.409	4.502
K <sub>2</sub> O	5.479	1.193	2.048	1.601	1.188	1.749	2.168	1.976	2.322
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.149	0.414	0.438	0.591	0.366	0.571	1.226	0.922	1.161

**Minerales normativos CIPW (calculados con el programa SINCLAS; Verma et al., 2002).**

qz	30.76	---	12.344	---	---	---	---	---	---
or	32.379	7.05	12.103	9.461	7.021	10.336	12.812	11.677	13.722

---

<i>ab</i>	23.828	29.514	30.767	27.2	28.474	22.338	13.209	14.228	3.206
<i>an</i>	5.536	23.849	21.803	19.06	23.204	19.91	11.492	13.094	5.573
<i>ne</i>	---	---	---	0.687	---	3.039	12.638	12.503	18.9
<i>c</i>	1.252	---	---	---	---	---	---	---	---
<i>di</i>	---	16.569	9.073	17.67	15.373	16.957	22.257	24.162	24.063
<i>hy</i>	1.768	6.921	5.763	---	8.506	---	---	---	---
<i>ol</i>	---	5.25	---	14.29	6.918	16.353	11.333	10.45	18.867
<i>mt</i>	3.262	6.162	4.265	6.306	6.148	5.805	7.142	7.321	7.305
<i>il</i>	0.87	3.724	2.868	3.95	3.506	3.937	6.277	4.427	5.675
<i>ap</i>	0.345	0.959	1.015	1.369	0.848	1.323	2.84	2.136	2.69

---

Muestra	GVR13	SLP048	RV08	RV09	RV10	ZM01-08	ZM06-08	GME0344	GME0348
	R	R	B, subal	A	B, alk	B, subal	TB, pot	BSN, bsn	BSN, mnp
	Tlp	Tlp							
<b>Elementos traza (ppm)</b>									
Ba	1185.2	1238	603.78	1313.2	901.5	271.3	396.22	1200	485
Rb	376.57	376.24	19.25	46.71	30.12	17.86	28.45	34.5	36.5
Sr	156.91	141.71	610.49	747.95	862.8	524.28	774.81	995	976
Y	39.84	32.21	22.8	13.64	15.95	14.34	14.33	32.5	30
Zr	82.92	118.2	165.38	311.17	198.6	166.31	210.68	265	335
Nb	19.28	18.33	16.29	9.97	30.32	18.08	31.41	82	95
Th	16.99	17.29	2.6	5.29	3.43	2.49	3.66	7.6	7.4
Pb	25.74	27.59	2.27	8.58	3.18	2.15	2.38		
Ni	1.39	1.36	31.35	16.4	89.05	42.41	70.71	156	424
V	16.48	13.59	165.42	79.58	167.9	168.32	167.24	202	197
Cr	7.29	5.84	450.28	174.9	468.9	514.62	236.12	216	480
Hf	2.06	2.66	3.01	5.28	3.22	2.98	3.48		
Cs	8.77	8.02	0.32	1.74	0.71	0.14	0.48		
Sc	12.5		24.5		21			19.5	16.5
Ta	2.12	1.98	1.627	0.72	2.88	1.91	3.12		
Co	2.24	2.65	45.86	20.15	59.58	52.3	56.53	44	57
U	3.66	3.98	0.75	1.05	1.1	0.75	1.28		
<b>Elementos de tierras raras (ppm)</b>									
La	102.95	95.12	21.98	36.74	33.04	19.19	28.47	60	60
Ce	134.37	121.13	42.1	75.47	59.59	39.34	55.22	105	114
Pr	14.19	12.94	4.38	7.88	6.14	3.98	5.65		
Nd	71.4	64.36	22.37	40.11	31.71	20.9	29.34	40	57.5
Sm	14.58	12.66	5.34	7.71	6.57	4.93	6.05	9.3	11
Eu	1.68	1.6	1.61	1.88	1.88	1.45	1.72	2.94	3.38
Gd	12.51	10.54	5.23	5.98	5.81	4.76	5.44	8.1	9.1
Tb	1.71	1.42	0.73	0.72	0.75	0.66	0.71		
Dy	9.53	7.82	4.14	3.66	3.95	3.86	3.92	6.1	6.2
Ho	1.81	1.48	0.79	0.64	0.73	0.74	0.73		
Er	5.04	4.23	2.17	1.77	1.99	2.06	2.02	2.8	2.7
Tm	0.67	0.58	0.29	0.22	0.25	0.28	0.26		
Yb	4.65	4.07	2.02	1.64	1.76	1.95	1.87	2.36	1.95
Lu	0.58	0.52	0.26	0.21	0.22	0.27	0.24		



Tabla 2. Resultados de análisis químicos, elementos traza.

Muestra	JAG0103	JAG0203	JAG1303	JAG2603	JAG27-03	SLP01-09	SLP01-08	SLP02-08	SLP01-08A	GVR10
Rock type	A	A	R	D	R	BSN, bsn	BA	BA	R	R
Unidad G	Toc	Toc	Toc	Toc	Toc	Qbj	Tcb	Tcb	Tlp	Tlp
<b>Elementos traza (ppm)</b>										
Ba	757.25	699.77	2157.89	1022.22	1414.36	709.43	196.87	410.52	1243.65	1223.8
Rb	253.51	90.1	375.67	222.45	460.92	35.6	49.6	33.63	376.13	356.21
Sr	378.72	346.51	114.22	343.96	42.23	1198.58	158.28	535.76	184.62	157.5
Y	28.16	26.2	29.11	29.42	30.98	22.78	13.47	15.67	33.49	33.73
Zr	421.57	425.64	433.29	464.87	295.18	387.53	89.47	233.01	121.73	135.82
Nb	15.24	15.67	19.2	15.55	19.46	95.93	6.02	10.43	21.38	16.97
Th	10.33	7.64	17.22	11.24	18.19	7.73	2.76	4.02	18.25	17.01
Pb	13.49	9.24	24.54	15.69	23.06	4.82	2.84	5.59	25.67	25.94
Ni	6.52	5.25	0.34	1.33	0.36	71.22	0.66	41.12	1.03	1.09
V	58.28	71.19	5.51	22.64	12.41	196.32	168.32	149.12	13.86	11.73
Cr	49.95	37.03	2.68	7.98	2.6	246.24	6.31	489.89	6	5.31
Hf	0	8.11	8.13	7.58	6.09	7.38	2.1	4.27	2.94	3.09
Cs	5.29	6.13	7.37	6.52	8.83	0.71	2.65	0.58	7.91	7.98
Sc	19	24	17	13.5	0	--				11.7
Ta	1.41	1.4	1.99	1.48	2.01	6.43	0.58	1.16	2.16	1.9
Co	26.27	26.29	0.79	11.32	0.55	58.26	9.38	35.72	3.15	3.1
U	2.55	1.75	3.12	3.4	4.88	2.4	0.42	1.02	3.56	2.89
<b>Elementos de tierras raras (ppm)</b>										
La	42.43	59.01	117.58	86.17	104.49	102.2	13.22	24.4	111.94	94.14
Ce	90.56	83.94	125.76	111.55	129.29	124.66	31.97	52.84	141.44	121.19
Pr	9.39	8.71	14.4	12.41	14.62	12.71	3.27	5.44	15.24	13.01
Nd	48.12	44.61	66.83	59.27	68.7	66.25	16.98	28.08	75.15	64.4
Sm	10.06	9.59	13.58	12.39	13.54	12.99	3.86	6.08	14.84	13.03
Eu	1.93	1.93	1.78	2.15	1.38	3.52	0.73	1.52	1.86	1.67
Gd	8.98	8.47	11.03	10.32	10.69	10.93	3.73	5.49	12.35	10.84
Tb	1.24	1.16	1.44	1.37	1.44	1.34	0.49	0.75	1.64	1.48
Dy	7.02	6.55	7.74	7.4	7.79	6.68	2.75	4.31	8.87	8.2
Ho	1.36	1.29	1.41	1.38	1.45	1.14	0.53	0.84	1.65	1.54
Er	3.97	3.67	4.01	3.84	4.14	2.99	1.52	2.39	4.65	4.43
Tm	0.54	0.5	0.55	0.53	0.56	0.36	0.21	0.33	0.61	0.59
Yb	4.04	3.68	3.83	3.8	4.09	2.42	1.5	2.42	4.41	4.26
Lu	0.53	0.48	0.51	0.49	0.52	0.29	0.2	0.31	0.55	0.54

Muestra	GVR13	SLP048	RV08	RV09	RV10	ZM01-08	ZM06-08	GME0344	GME0348
	R	R	B, subal	A	B, alk	B, subal	TB, pot	BSN, bsn	BSN, mnp
	Tip	Tip							
<b>Elementos traza (ppm)</b>									
Ba	1185.2	1238	603.78	1313.2	901.5	271.3	396.22	1200	485
Rb	376.57	376.24	19.25	46.71	30.12	17.86	28.45	34.5	36.5
Sr	156.91	141.71	610.49	747.95	862.8	524.28	774.81	995	976
Y	39.84	32.21	22.8	13.64	15.95	14.34	14.33	32.5	30
Zr	82.92	118.2	165.38	311.17	198.6	166.31	210.68	265	335
Nb	19.28	18.33	16.29	9.97	30.32	18.08	31.41	82	95
Th	16.99	17.29	2.6	5.29	3.43	2.49	3.66	7.6	7.4
Pb	25.74	27.59	2.27	8.58	3.18	2.15	2.38		
Ni	1.39	1.36	31.35	16.4	89.05	42.41	70.71	156	424
V	16.48	13.59	165.42	79.58	167.9	168.32	167.24	202	197
Cr	7.29	5.84	450.28	174.9	468.9	514.62	236.12	216	480
Hf	2.06	2.66	3.01	5.28	3.22	2.98	3.48		
Cs	8.77	8.02	0.32	1.74	0.71	0.14	0.48		
Sc	12.5		24.5		21			19.5	16.5
Ta	2.12	1.98	1.627	0.72	2.88	1.91	3.12		
Co	2.24	2.65	45.86	20.15	59.58	52.3	56.53	44	57
U	3.66	3.98	0.75	1.05	1.1	0.75	1.28		
<b>Elementos de tierras raras (ppm)</b>									
La	102.95	95.12	21.98	36.74	33.04	19.19	28.47	60	60
Ce	134.37	121.13	42.1	75.47	59.59	39.34	55.22	105	114
Pr	14.19	12.94	4.38	7.88	6.14	3.98	5.65		
Nd	71.4	64.36	22.37	40.11	31.71	20.9	29.34	40	57.5
Sm	14.58	12.66	5.34	7.71	6.57	4.93	6.05	9.3	11
Eu	1.68	1.6	1.61	1.88	1.88	1.45	1.72	2.94	3.38
Gd	12.51	10.54	5.23	5.98	5.81	4.76	5.44	8.1	9.1
Tb	1.71	1.42	0.73	0.72	0.75	0.66	0.71		
Dy	9.53	7.82	4.14	3.66	3.95	3.86	3.92	6.1	6.2
Ho	1.81	1.48	0.79	0.64	0.73	0.74	0.73		
Er	5.04	4.23	2.17	1.77	1.99	2.06	2.02	2.8	2.7
Tm	0.67	0.58	0.29	0.22	0.25	0.28	0.26		
Yb	4.65	4.07	2.02	1.64	1.76	1.95	1.87	2.36	1.95
Lu	0.58	0.52	0.26	0.21	0.22	0.27	0.24		

Tabla 3. Concentraciones muestras analizadas.

Muestra	Concentraciones (g)	Muestra	Concentraciones (g)
GVR-13	0.108	SLP 0208 B	0.1388
SLP 0208	0.1079	SLP 0208 C	0.1143
GVR 10	0.1193	GVR-13 A	0.1272
SLP 0108	0.1197	GVR-13 B	0.1287
SLP 0108A	0.1035	GVR-13 C	0.1007
SLP 048	0.1043	ZM 0608 A	0.1047
IGL a-1	0.102	ZM 0608 B	0.1445
IGL a-1	0.1061	ZM 0608 C	0.1375
IGL sy-1	0.1147	JAG 0103 A	0.1075
BCR-2	0.1113	JAG 0103 B	0.103
SLP 0108A	0.109	JAG 0103 C	0.1111
SLP 0109	0.1018	JAG 0103 D	0.1019
SLP 0208A	0.1112	JAG 0103 E	0.1132
		JAG 0103 F	0.1092

Tabla 4. Registro de datos de aforo de muestras digeridas

Muestra	Solución (g)	Aforo
31	4.7727	100.0313
5	4.9124	100.0385
8	5.2406	100.0887
12	4.82	100.0414
16	4.9109	100.1887
7	4.9128	100.0354
46	4.9556	100.3684
10	5.3979	103.2528
47	4.8968	100.0289
19	5.2081	100.1978
49	4.9232	100.2393

38	5.1709	100.0363
22	40.9154	103.1346
44	4.8895	105.9101
32	4.8905	100.2951
34	4.885	101.9412
4	4.9438	100.0255
25	4.8431	100.1226
43	5.2227	100.4083
18	5.1774	100.2915
33	5.132	100.2587
23	5.1866	102.1158

Tabla 5. Límites de Cuantificación (LoQ) calculado para cada analito.

Analito	LoQ	Analito	LoQ
V	0.002	La	0.012
Cr	0.092	Pr	0.001
Ni	0.114	Nd	0.011
Co	0.01	Ce	0.011
Cu	0.07	Sm	0
Zn	1.159	Eu	0
Ga	0	Gd	0
Ge	0.01	Er	0
Se	0	Tm	0
Kr	0	Yb	0
Rb	0.008	Lu	0
Sr	0.008	Hf	0.01
Y	0	Ta	0
Zr	0.009	Tl	0
Nb	0.009	Pb	0.014
In	-0.001	Th	0.001
Cs	0	U	0

Ba 0.007

Tabla 6. Límite de detección (LD) calculado para cada analito.

Analito	LD	Analito	LD
V	0.005	La	0.005
Cr	0.029	Pr	0.001
Ba	0	Nd	0.004
Co	0.003	Ce	0.004
Cu	0.021	Sm	0
Zn	0.136	Eu	0
Ga	0	Gd	0
Ge	0.003	Tb	0
Se	0	Dy	0
Kr	0	Ho	0
Rb	0.001	Er	0
Sr	0.001	Hf	0.003
Y	0	Ta	0
Zr	0.002	Tl	0
Nb	0.002	Pb	-0.007
In	0.001	Th	0.001
Cs	0	U	0

Tabla 7. Repeticiones de muestra JAG 0103, media (X) y desviación estándar (S), para evaluar resultados de repetibilidad.

	V	Cr	Co	Cu	Zn	Ga	Ge	Rb	Sr	Y	Zr
JAG - 0103A	46.83	19.12	12.57	7.44	83.45	28.11	0.09	102.44	219.68	25.33	238.67
JAG - 0103B	48.53	19.72	13.2	8.16	84.66	28.83	0.09	105.28	225.03	25.8	246.01
JAG - 0103C	48.17	19.8	13.28	7.62	82.56	29.11	0.1	108.68	232.41	26.5	253.16
JAG - 0103D	47.14	19.31	13.07	7.46	84.36	28.41	0.09	105.22	226.57	25.51	243.7
JAG - 0103E	45.55	19.01	12.11	7.21	80.71	27.36	0.09	101.95	218.75	24.92	237.88
JAG - 0103F	46.61	21.22	12.51	7.54	82.71	27.79	0.09	103.88	223.99	25.34	242.79
X	47.14	19.69	12.79	7.57	83.08	28.27	0.09	104.57	224.41	25.57	243.7
S	1.08	0.81	0.47	0.32	1.43	0.65	0	2.43	4.97	0.54	5.56

	Nb	In	Cs	Ba	La	Pr	Nd	Ce	Sm	Eu	Gd	U
JAG-0103A	14.22	0.07	4.01	578.75	31.9	8.96	46.28	46.41	8.24	1.82	8.47	2.4
JAG-0103B	14.66	0.07	4.04	589.63	32.29	9.03	46.73	46.85	8.21	1.82	8.54	2.46
JAG-0103C	14.82	0.07	4.25	625.27	34.57	9.52	49.44	49.58	8.71	1.93	9.08	2.65
JAG-0103D	14.09	0.07	4.03	586.81	31.6	8.95	46.35	46.48	8.12	1.81	8.45	2.43
JAG-0103E	13.83	0.07	3.94	571.89	31.43	8.76	45.32	45.44	8.01	1.78	8.29	2.4
JAG-0103F	14.18	0.07	3.99	593.95	32.67	9.07	46.8	46.93	8.27	1.85	8.61	2.47
X	14.3	0.07	4.04	591.05	32.41	9.05	46.82	46.95	8.26	1.84	8.58	2.47
S	0.37	0	0.11	18.53	1.15	0.26	1.39	1.4	0.24	0.05	0.27	0.09
	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	Tl	Pb	Th
JAG-0103A	1.16	6.67	1.29	3.72	0.52	3.41	0.49	7.88	1.39	1.25	13.46	10.04
JAG-0103B	1.17	6.71	1.29	3.74	0.52	3.46	0.5	8.03	1.3	1.28	13.57	10.12
JAG-0103C	1.24	7.14	1.38	4.02	0.56	3.69	0.53	8.53	1.37	1.36	14.36	10.79
JAG-0103D	1.15	6.65	1.29	3.74	0.52	3.4	0.49	7.92	1.24	1.26	13.08	9.91
JAG-0103E	1.14	6.56	1.27	3.7	0.51	3.37	0.49	7.84	1.23	1.25	13.12	9.81
JAG-0103F	1.18	6.75	1.3	3.79	0.53	3.48	0.5	8.09	1.29	1.28	13.42	10.13
X	1.18	6.75	1.3	3.79	0.53	3.47	0.5	8.05	1.3	1.28	13.5	10.13
S	0.04	0.2	0.04	0.12	0.02	0.11	0.02	0.26	0.07	0.04	0.46	0.34

Tabla 8. Repeticiones de muestra GVR-13, media y desviación estándar, para evaluar resultados de repetibilidad.

	V	Cr	Co	Cu	Zn	Ga	Ge	Rb	Sr	Y	Zr	
GVR-13A	14.18	2.96	1.07	4.48	68.76	40.01	0.13	151.87	92.02	36.12	48.54	
GVR-13B	13.69	2.81	1.04	4.29	62.61	39.27	0.12	151.41	92.18	37.8	63.52	
GVR-13C	15.38	3.27	1.15	4.75	67.35	43.12	0.14	163.08	98.31	40.13	58.49	
X	14.42	3.01	1.08	4.51	66.24	40.8	0.13	155.45	94.17	38.02	56.85	
S	0.87	0.24	0.06	0.23	3.22	2.04	0.01	6.61	3.58	2.02	7.62	
	Nb	In	Cs	Ba	La	Pr	Nd	Ce	Sm	Eu	Gd	U
GVR-13A	18.2	0.1	6.53	909.97	49.51	13.36	68.39	68.57	11.7	1.58	11.87	3.55
GVR-13B	18	0.08	6.51	914.04	48.78	13.18	67.52	67.71	11.64	1.58	11.84	3.76
GVR-13C	19.67	0.09	6.75	945.14	53.35	14.54	73.31	73.52	12.43	1.64	12.6	3.79
X	18.62	0.09	6.6	923.05	50.54	13.69	69.74	69.93	11.92	1.6	12.1	3.7
S	0.91	0.01	0.13	19.24	2.45	0.74	3.12	3.13	0.44	0.03	0.43	0.13
	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	Tl	Pb	Th
GVR-13A	1.62	9.06	1.7	4.78	0.64	4.02	0.55	2.26	1.59	1.29	25.56	16.59
GVR-13B	1.62	9.26	1.75	4.98	0.67	4.21	0.59	2.83	1.62	1.31	25.49	16.73
GVR-13C	1.71	9.61	1.81	5.04	0.68	4.24	0.59	2.61	1.67	1.31	25.55	18.1
X	1.65	9.31	1.75	4.93	0.66	4.16	0.58	2.57	1.63	1.3	25.53	17.14
S	0.05	0.28	0.06	0.14	0.02	0.12	0.02	0.28	0.04	0.01	0.04	0.84

Tabla 9. Repeticiones de muestra ZM 0608, media y desviación estándar, para evaluar resultados de repetibilidad.

	V	Cr	Co	Cu	Zn	Ga	Ge	Rb	Sr	Y	Zr	
ZM 0608A	113.04	166.49	29.51	15.99	81.48	18.87	0.07	17.14	480.2	13.15	124.34	
ZM 0608B	95.82	140.61	26.13	14.07	70.79	16.39	0.06	14.98	419.41	11.82	112.25	
ZM 0608C	97.18	141.5	26.05	13.72	70.07	16.31	0.05	15.4	437.63	11.83	110.37	
X	102.01	149.54	27.23	14.59	74.11	17.19	0.06	15.84	445.75	12.27	115.65	
S	9.57	14.69	1.98	1.22	6.39	1.46	0.01	1.14	31.2	0.77	7.58	
	Nb	In	Cs	Ba	La	Pr	Nd	Ce	Sm	Eu	Gd	U
ZM 0608A	28.18	0.04	0.37	311.96	21.2	5.3	28.09	28.18	4.89	1.62	5.06	1.22
ZM 0608B	26.21	0.04	0.32	293.49	20.19	5.08	26.71	26.78	4.69	1.56	4.92	1.22
ZM 0608C	25.85	0.04	0.33	300.64	20.17	5.13	27.35	27.43	4.76	1.57	4.91	1.22
X	26.75	0.04	0.34	302.03	20.52	5.17	27.39	27.46	4.78	1.58	4.97	1.22
S	1.25	0	0.03	9.31	0.59	0.12	0.69	0.7	0.1	0.03	0.08	0
	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	Tl	Pb	Th
ZM 0608A	0.67	3.68	0.68	1.87	0.25	1.55	0.22	3.78	2.3	0.02	2.52	3.44
ZM 0608B	0.64	3.56	0.66	1.81	0.24	1.51	0.21	3.69	2.31	0.02	2.53	3.42
ZM 0608C	0.66	3.61	0.67	1.83	0.24	1.52	0.21	3.62	2.27	0.02	2.37	3.34
X	0.66	3.62	0.67	1.84	0.24	1.53	0.21	3.7	2.29	0.02	2.47	3.4
S	0.01	0.06	0.01	0.03	0.01	0.02	0	0.08	0.02	0	0.09	0.06

Tabla 10. Repeticiones de muestra SLP 0208, media y desviación estándar, para evaluar resultados de repetibilidad.

	V	Cr	Co	Cu	Zn	Ga	Ge	Rb	Sr	Y	Zr	
SLP 02 08A	101.22	156.03	18.13	15.84	62.29	17.45	0.06	21.32	337.25	14.87	131.65	
SLP 02 08B	89.65	136.21	16.53	14.38	56.6	15.67	0.05	19.71	312.34	13.71	120.93	
SLP 02 08C	100.61	154.47	18.24	16.34	60.93	17.64	0.06	21.25	328.73	14.75	130.12	
X	97.16	148.9	17.63	15.52	59.94	16.92	0.05	20.76	326.11	14.45	127.57	
S	6.51	11.02	0.96	1.02	2.97	1.09	0.01	0.91	12.66	0.64	5.8	
	Nb	In	Cs	Ba	La	Pr	Nd	Ce	Sm	Eu	Gd	U
SLP 02 08A	9.36	0.05	0.49	329.31	18.44	5.28	27.33	27.41	5.04	1.48	5.3	0.92
SLP 02 08B	8.6	0.04	0.47	315.87	17.64	5.05	26.2	26.27	4.8	1.43	5.07	0.89
SLP 02 08C	9.57	0.05	0.49	324.43	18.65	5.26	27.48	27.56	5	1.47	5.29	0.92
X	9.18	0.05	0.49	323.2	18.24	5.2	27	27.08	4.94	1.46	5.22	0.91
S	0.51	0	0.01	6.8	0.53	0.13	0.7	0.71	0.13	0.03	0.13	0.02
	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	Tl	Pb	Th
SLP 02 08A	0.73	4.16	0.8	2.31	0.32	2.07	0.3	4.53	0.88	0.72	5.72	3.84
SLP 02 08B	0.69	4	0.77	2.2	0.3	1.99	0.29	4.31	0.82	0.69	5.51	3.72

SLP 02 08C	0.72	4.18	0.8	2.29	0.32	2.07	0.3	4.52	1.05	0.71	5.72	3.87
X	0.71	4.11	0.79	2.27	0.31	2.05	0.3	4.45	0.91	0.71	5.65	3.81
S	0.02	0.1	0.02	0.06	0.01	0.04	0.01	0.12	0.12	0.01	0.12	0.08

Tabla 11. Porcentaje de desviación estándar de intervalo de repetibilidad para cada analito en diferentes muestras con sus respectivos duplicados.

	JAG - 0103	GVR-13	ZM 0608
V	1.08	0.87	9.57
Cr	0.81	0.24	14.69
Co	0.47	0.06	1.98
Cu	0.32	0.23	1.22
Zn	1.43	3.22	6.39
Ga	0.65	2.04	1.46
Ge	0	0.01	0.01
Rb	2.43	6.61	1.14
Sr	4.97	3.58	31.2
Y	0.54	2.02	0.77
Zr	5.56	7.62	7.58
Nb	0.37	0.91	1.25
In	0	0.01	0
Cs	0.11	0.13	0.03
Ba	18.53	19.24	9.31
La	1.15	2.45	0.59
Pr	0.26	0.74	0.12
Nd	1.39	3.12	0.69
Ce	1.4	3.13	0.7
Sm	0.24	0.44	0.1
Eu	0.05	0.03	0.03
Gd	0.27	0.43	0.08
U	0.09	0.13	0
Tb	0.04	0.05	0.01
Dy	0.2	0.28	0.06
Ho	0.04	0.06	0.01
Er	0.12	0.14	0.03
Tm	0.02	0.02	0.01
Yb	0.11	0.12	0.02
Lu	0.02	0.02	0
Hf	0.26	0.28	0.08
Ta	0.07	0.04	0.02
Tl	0.04	0.01	0



Pb	0.46	0.04	0.09
Th	0.34	0.84	0.06

Tabla 12. Ejemplo de concentraciones de estándares de diferentes analitos para realizar el calculo del Intervalo lineal.

La	Conc. ppb	1	2	3	4	5
BLANCO	0	114	150	85	144	113
STD 1	0.049	2059	1989	2075	2036	1886
STD 2	0.098	3742	3842	3792	3923	3757
STD 3	0.508	18483	18467	18511	18495	18578
STD 4	0.997	36161	36015	35685	36162	36147
STD 5	4.975	180932	181267	181811	178450	182517

Nd	Conc. ppb	1	2	3	4	5
BLANCO	0	92	102	80	85	115
STD 1	0.05	1003	1049	1039	1013	1033
STD 2	0.099	1926	1801	1831	1819	1930
STD 3	0.511	9069	9119	8925	9016	8894
STD 4	1.002	17323	17254	17137	17389	17293
STD 5	5.003	87244	87642	87559	87180	87965

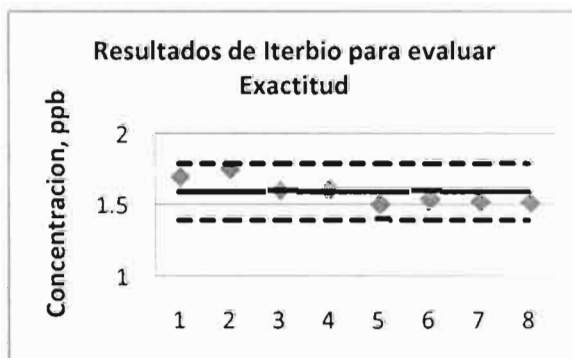
Pr	Conc. ppb	1	2	3	4	5
BLANCO	0	43	38	33	42	28
STD 1	0.05	2311	2394	2299	2378	2369
STD 2	0.099	4626	4790	4851	4755	4699
STD 3	0.51	23732	23543	23831	24120	23781
STD 4	1.001	46220	45986	46230	46210	46600
STD 5	4.994	231983	235764	234335	233195	233139

Tabla 13. Determinación del intervalo lineal por medio del por ciento de la desviación estándar con respecto al promedio.

	Conc. ppb	1	2	3	4	5	Promedio	DESVEST	+	-	%
BLANCO	0	114	150	85	144	113	116.3	32.5627	148.9	83.8	27.990
STD 1	0.049	2059	1989	2075	2036	1886	2041.0	45.7383	2086.7	1995.3	2.2409
STD 2	0.098	3742	3842	3792	3923	3757	3792.0	50	3842.0	3742.0	1.3185
STD 3	0.508	18483	18467	18511	18495	18578	18487.0	22.2710	18509.3	18464.7	0.1204
STD 4	0.997	36161	36015	35685	36162	36147	35953.7	243.8551	36197.5	35709.8	0.6782
STD 5	4.975	180932	181267	181811	178450	182517	181336.7	443.6218	181780.3	180893.0	0.2446

Tabla 14. Resultados de Iterbio para evaluar exactitud.

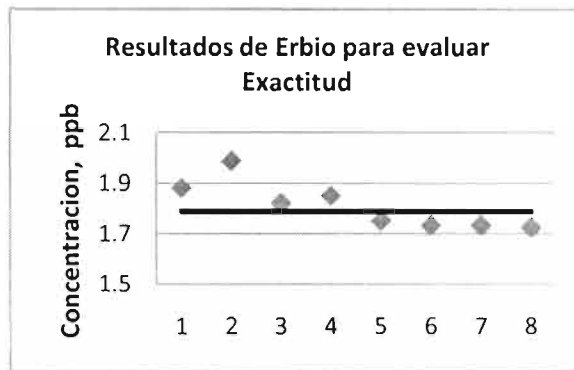
	Conc. ppb
M1	1.695
	1.747
M2	1.6
	1.612
M3	1.499
	1.536
	1.521
	1.512



VALOR CERTIFICADO	1.6000	ppb
INCERTIDUMBRE ESTANDAR	0.2000	ppb
PROMEDIO VALOR MEDIDO	1.5903	ppb
DESVEST	0.0193	
sesgo	0.0097	
% Sesgo	<b>99.3906</b>	

Tabla 15. Resultados de Erblio para evaluar exactitud..

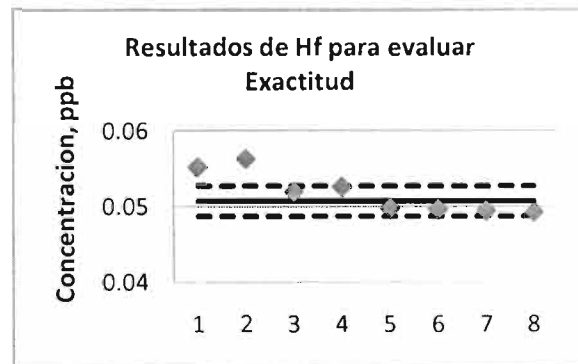
	Conc. ppb
M1	1.882
	1.988
M2	1.822
	1.851
	1.752
M3	1.734
	1.734
	1.727



VALOR CERTIFICADO	1.7900	ppb
INCERTIDUMBRE ESTANDAR	0.1100	ppb
PROMEDIO VALOR MEDIDO	1.8113	ppb
DESVEST	0.093	
sesgo	-0.0213	
% Sesgo	<b>98.8268</b>	

Tabla 16. Resultados de Hafnio para evaluar exactitud.

	Conc. ppb
M1	5.517
	5.629
M2	5.202
	5.261
	4.989
M3	4.969
	4.947
	4.928



VALOR CERTIFICADO	5.0800	ppb
INCERTIDUMBRE ESTANDAR	0.2000	ppb
PROMEDIO VALOR MEDIDO	5.1803	ppb
DESVEST	0.273	
sesgo	-0.1003	
% Sesgo	<b>98.0648</b>	

Tabla 17. Resultados para la determinación de exactitud.

	Valor certificado	Incertidumbre estandar	Promedio de valor medido	DESVEST	Sesgo	% Sesgo
Cr	17		12.731	1.671	4.269	74.889
Co	16	1	13.117	1.616	2.883	81.979
Ga	20	1	44.202	4.871	-24.202	45.2471
Cu	53	3	41.351	5.119	11.649	78.021
Zn	86	8	98.341	9.922	-12.341	87.451
Rb	68.6	2.3	56.499	5.812	12.101	82.36
Sr	659	17	820.878	84.719	-161.878	80.28
Y	20	1	15.108	1.508	0.175	75.539
Zr	230	4	271.144	28.541	-41.144	84.826
Nb	15	1	11.279	1.069	3.721	75.193
Cs	1.16	0.08	1.09	0.123	0.07	94.004
Ba	1140	32	1548.333	120.929	-408.333	73.628
La	38	1	34.451	2.714	3.549	90.661
Pr	8.3	0.6	4.821	0.362	3.479	58.08
Nd	30	2	37.053	2.27	-7.053	80.966
Ce	68	3	37.789	2.957	30.211	55.572
Sm	5.7	0.3	5.452	0.323	0.248	95.643
Eu	1.54	0.1	1.682	0.1	-0.142	91.571
Gd	4.69	0.26	5.208	0.275	-0.518	90.047
Tb	0.64	0.04	0.399	0.028	0.241	62.326
Dy	3.6	0.2	3.318	0.184	0.282	92.167
Ho	0.71	0.08	0.389	0.027	0.321	54.742
Er	1.79	0.11	1.811	0.093	-0.021	98.827
Tm	0.26	0.02	0.149	0.011	0.111	57.393
Yb	1.6	0.2	1.59	0.091	0.01	99.391
Lu	0.25	0.01	0.144	0.01	0.106	57.511
Hf	5.08	0.2	5.18	0.273	-0.1	98.065
Ta	0.89	0.08	0.495	0.051	0.395	55.668
Tl	0.27		0.294	0.019	-0.024	91.767

Pb	13	1	13.514	0.927	-0.514	96.193
Th	6.1	0.6	3.711	0.271	2.389	60.836
U	1.88	0.16	1.177	0.075	0.703	62.595

Tabla 18. Resultados de parámetros esenciales para el estudio de cada analito analizado.

Analito	LD	LQ	DESVEST	SESGO	% SESGO	R <sup>2</sup>	ACEPTABLE
Cr	0.029	0.092	1.671	4.269	74.889	1.000	Si
Co	0.003	0.010	1.616	2.883	81.979	1.000	Si
Cu	0.021	0.070	5.119	11.649	78.021	1.000	Si
Zn	0.136	1.159	9.922	-12.341	87.451	1.000	si
Ga	0.000	0.000	4.871	-24.202	75.247	1.000	si
Rb	0.001	0.008	5.812	12.101	82.360	1.000	Si
Y	0.000	0.000	1.508	0.175	75.539	1.000	Si
Zr	0.002	0.009	28.541	-41.144	84.826	1.000	Si
Nb	0.002	0.009	1.069	3.721	75.193	1.000	Si
Th	0.001	0.001	0.271	2.389	70.836	1.000	si
U	0.000	0.000	0.075	0.703	72.595	1.000	Si
Cs	0.000	0.000	0.123	0.070	94.004	1.000	Si
La	0.005	0.012	2.714	3.549	90.661	1.000	Si
Pr	0.001	0.001	0.362	3.479	68.080	1.000	regular
Nd	0.004	0.011	2.270	-7.053	80.966	1.000	Si
Ce	0.004	0.011	2.957	30.211	65.572	1.000	regular
Sm	0.000	0.000	0.323	0.248	95.643	1.000	Si
Eu	0.000	0.000	0.100	-0.142	91.571	1.000	Si
Gd	0.000	0.000	0.275	-0.518	90.047	1.000	Si
Er	0.000	0.000	0.093	-0.021	98.827	1.000	Si
Hf	0.003	0.010	0.273	-0.100	98.065	1.000	Si
Ta	0.000	0.000	0.051	0.395	65.668	0.998	regular
Tl	0.000	0.000	0.019	-0.024	91.767	1.000	Si
Pb	-0.007	0.014	0.927	-0.514	96.193	1.000	Si
Tm	0.000	0.000	0.011	0.111	67.393	1.000	regular

---

Yb	0.000	0.000	0.091	0.010	99.391	1.000	Si
Lu	0.000	0.000	0.010	0.106	77.511	1.000	Si
Tb	0.000	0.000	0.028	0.241	72.326	1.000	Si
Dy	0.000	0.000	0.184	0.282	92.167	1.000	Si
Ho	0.000	0.000	0.027	0.321	64.742	1.000	regular
Ge	0.003	0.010	0.035	-	-	1.000	Si
In	0.001	-0.001	0.005	-	-	1.000	Si

---

