

ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL EFECTO MATRIZ EN EL ANALISIS DE ROCAS CARBONATICAS POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X

M. Bustillo Revuelta (*) y R. Fort González (**)

RESUMEN

En este trabajo se hace un estudio del efecto matriz en el análisis de rocas carbonáticas por Fluorescencia de Rayos X. Para ello, se han considerado diferentes métodos de corrección: comparación con patrones internos preparados en el laboratorio, considerando las relaciones Intensidad de pico/Intensidad de fondo y, por último, a través del cálculo de los diversos coeficientes de absorción de masa. Los elementos estudiados han sido: hierro, manganeso, bario, estroncio y zinc.

Los resultados indican una buena correlación para todos los elementos excepto el bario utilizando los patrones internos, resultados negativos en el manganeso a través de la relación Intensidad de pico/Intensidad de fondo y de nuevo resultados negativos en el bario considerando los coeficientes de absorción de masa. Por tanto, no se puede establecer un método general para todos los elementos en el estudio del efecto matriz en rocas carbonáticas, siendo necesario, para cada elemento, un estudio previo que permita conocer el método de corrección adecuado.

Palabras clave: *Fluorescencia de Rayos X, efecto matriz, geoquímica de rocas carbonáticas.*

ABSTRACT

Different methods of estimation of matrix effects by X-ray fluorescence in carbonate rocks are studied in this paper. These methods include: comparison with internal standards prepared in the laboratory, the relationship between peak and background intensities, and matrix corrections based in mass absorption coefficients of samples and standards. The elements analyzed in this study have been: iron, manganese, barium, strontium and zinc.

The results show a good correlation using internal standards for all the elements except barium, the peak to background ratio cannot be used in manganese corrections, and the method based in mass absorption coefficients is not useful in barium analyses. So, a general method can't be established to study the matrix effects in carbonate rocks because the corrections depend of each element and the analysis of every element needs a previous work.

Key words: *X-Ray fluorescence, matrix effect, geochemistry of carbonate rocks.*

Introducción y objetivos

En las últimas décadas, la espectrometría de fluorescencia de rayos X se ha convertido en uno de los métodos más utilizados para el análisis químico de sedimentos y rocas, debido a su alta precisión y rapidez en comparación con las técnicas convencionales por vía húmeda. Aunque la base

teórica (Jenkins y De Vries, 1967) y la tecnología han ido sufriendo numerosos avances, aún hoy existen aspectos cuya problemática condiciona notablemente la utilización de esta técnica de análisis, uno de los cuales, quizás el más importante, es la variación en la matriz del sedimento o roca, consecuencia de la diferente composición química, que origina lo que comúnmente se de-

(*) Dpto. Petrología y Geoquímica. Fac. Geología. Univ. Complutense. 28040 Madrid.

(**) Instituto de Geología Económica. C.S.I.C. 28040 Madrid.

nomina "efecto matriz". Su cálculo, a través de los diferentes métodos existentes (Fletcher, 1981), supone frecuentemente cálculos complejos que los hace de difícil aplicación práctica. Este efecto matriz puede ser disminuido con la utilización de perlas por fusión (Hutchinson, 1974).

Esta problemática adquiere su máxima dimensión en el análisis de materiales sedimentarios. En la última revisión bibliográfica de las muestras de referencia (patrones) de Govindaraju (1984) se pone de manifiesto la poca oferta existente para este tipo de rocas y, en particular, para las de composición carbonática. Los patrones internacionales denominados SI-1, KH, BCS368, BCS393, 701-1 y 702-1 son los únicos existentes de carácter calcáreo y/o dolomítico. Esta oferta puede ampliarse con los patrones SRM-1c y SRM-88a del National Bureau of Standards (U.S.A.), no citados por Govindaraju. Estos patrones poseen el problema añadido de su alto nivel de incertidumbre en numerosos elementos traza y, en concreto, en algunos de gran interés en el estudio de materiales carbonáticos, como es el caso del estroncio (Bustillo y Fort, 1986).

De todo lo expuesto se puede concluir que el estudio de materiales sedimentarios, en concreto de rocas carbonáticas, por F.R.X. posee una alta problemática derivada de la ausencia de un suficiente número de patrones contrastados internacionalmente. Por ello, el objetivo del presente trabajo puede centrarse en dos aspectos relacionados con todo lo citado anteriormente: a) testificar la posibilidad de preparar patrones internos en el laboratorio que presenten niveles de incertidumbre aceptables y b) comparar dichos patrones con los existentes en la bibliografía para rocas endógenas, con el fin de establecer la posible existencia de factores de corrección del efecto matriz que permitan utilizar dichos patrones endógenos en el análisis de materiales carbonáticos, así como aplicar los métodos convencionales para la corrección de dicho efecto y comprobar su validez.

Preparación de patrones internos

Metodología

En la obtención de patrones en el laboratorio (patrones internos) para sedimentos y rocas carbonáticas, se eligieron cinco elementos cuyo estudio tiene gran significado en este tipo de materiales (hierro, manganeso, bario, estroncio y zinc). Los rangos de variación considerados venían condicionados por la experiencia previa en el estudio geoquímico de rocas calcáreas y dolomíticas en el Cretácico inferior de Cantabria (Bustillo, 1984). De esta forma se establecieron cuatro patrones cuyos contenidos en los elementos citados anteriormente se observan en la tabla 1.

La metodología en la preparación de los patrones hizo incidencia en los dos aspectos que condicionan la ulterior validez: establecer el método que permita una adecuada homogeneización de los diferentes componentes que entran a formar parte de la muestra y conseguir unos niveles de pesaje lo suficientemente exactos como para asegurar la presencia del elemento en partes por millón (ppm). Para la homogeneización, se eligió la vía humana (mezcla de los componentes en agua bidestilada) al obtener resultados negativos por vía seca. Este método podía plantear la dificultad de la posible disolución parcial o total de los componentes incluidos en el medio acuoso. Esto se resolvió utilizando óxidos de hierro, manganeso y zinc y carbonatos de bario, estroncio y calcio, cuyas constantes de equilibrio aseguraban la no disolución de estos componentes y, por tanto, se evitaba la posterior precipitación secuencial por efecto del ion común.

En cuanto al pesaje de los componentes, se estableció una secuencia en dos etapas que, junto con la utilización de una balanza de precisión con error inferior a $5 \cdot 10^{-5}$ gramos, permitió la confección de los patrones internos con los contenidos expuestos en la tabla 1. En la segunda etapa de pesaje, se duplicaron los patrones (A_1 y A_2 , B_1 y B_2 ,...) con el fin de comprobar su homogeneización.

Por último, para la medida de los patrones en el espectrómetro, se prepararon pastillas de 10 gramos de muestras (Feather y Willis, 1976) finamente molida y tamizada a 60 micras, mezclados con 3 c.c. de Elvacite 2.044 en acetona al 20% (v/v). Las condiciones de trabajo fueron semejantes para todos los elementos. Estas condiciones, consideradas por Fletcher (1981) como "standard" para elementos con número atómico superior a 24, consistieron básicamente, en la utilización de un tubo de W, cristal de FLi y un tiempo de contaje de 20 segundos que aseguraba un error inferior al 1%, utilizándose un espectrómetro de fluorescencia Phillips modelo PW-1410.

Resultados

Los resultados obtenidos en la testificación de los patrones internos se expresan en la figura 1. Estos resultados se pueden considerar como positivos dada la buena alineación de los diferentes patrones para cada elemento, así como la semejanza entre los valores obtenidos en las dos series, lo que indica una adecuada homogeneización. Los coeficientes de correlación (r) para las distintas rectas de regresión calculadas oscilan entre +0,97 y +0,99. La única excepción se obtuvo en la serie 1 para el zinc, en la cual, aunque los patrones A_1 , B_1 y C_1 se alineaban correctamente, el D_1 se alejaba notablemente de la posición que

Tabla 1.—Contenidos en Fe_2O_3 , MnO, Ba, Sr y Zn para los cuatro patrones preparados en el laboratorio.

Patrón	Fe_2O_3 (%)	MnO (%)	Ba ppm	Sr ppm	Zn ppm
A	2,00	0,06	2.000	500	100
B	1,50	0,05	1.000	400	80
C	1,00	0,04	500	300	60
D	0,50	0,03	100	200	40

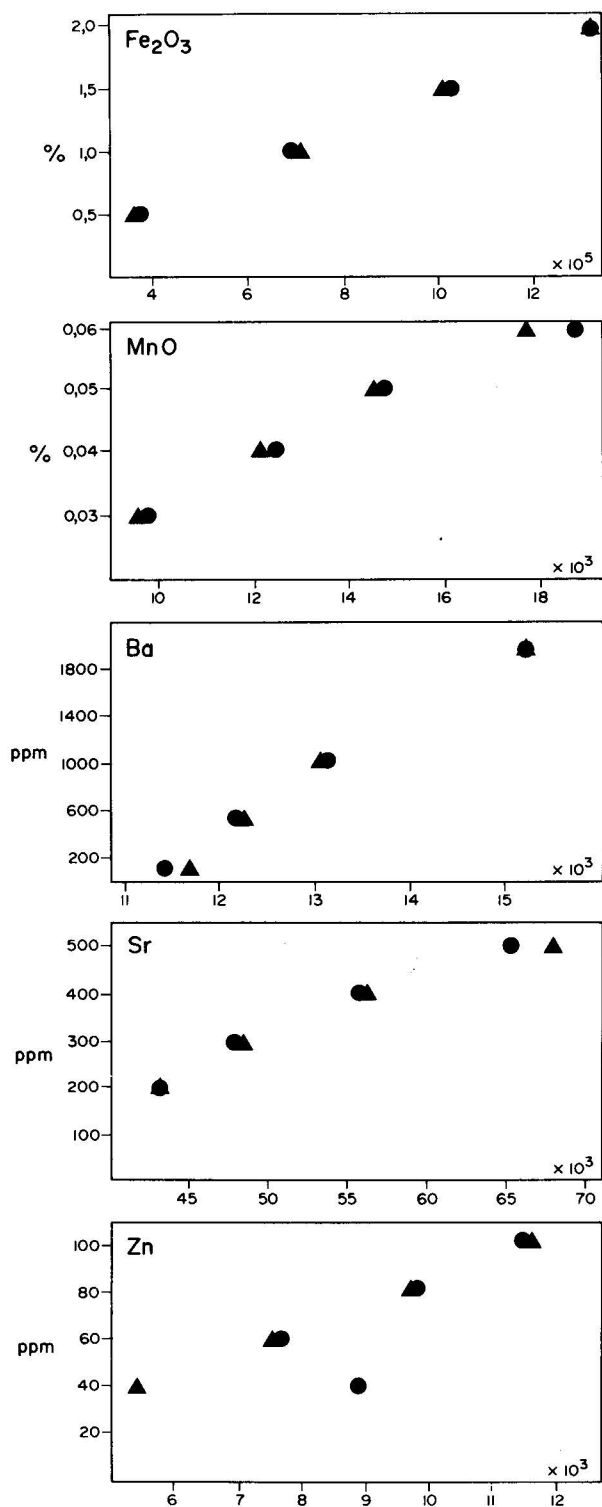


Fig. 1.—Representación gráfica de los resultados obtenidos en la preparación de los patrones en el laboratorio. Eje de abscisas = cuentas acumuladas en 20 segundos de conteo; ○ = serie 1; Δ = serie 2. Obsérvese la adecuada homogeneidad obtenida en los diferentes patrones para los elementos estudiados, excepto en el patrón D de la serie 1 para el zinc.

le correspondería en función de su teórico contenido en zinc. Dado que este contenido (40 ppm) es el más bajo de los considerados para todos los elementos en las diferentes muestras, y aunque este patrón sí se alineaba adecuadamente en la serie 2, se puede concluir afirmando que existen niveles inferiores que resultan problemáticos de obtener en la preparación de patrones internos, debido probablemente a dificultades en la homogeneización.

Por último, y para comprobar la posible existencia de errores sistemáticos que hiciesen variar los contenidos en los diferentes patrones aunque no su alineación, se realizó una comprobación de todos los elementos utilizando un espectrómetro de Absorción Atómica modelo IL 951 AA/AE, observándose una adecuada correlación entre los contenidos teóricos y los obtenidos en Absorción Atómica, con diferencias máximas entre unos y otros del ±5%, a excepción del ya citado patrón D₁ en zinc.

Como conclusión al primer objetivo del trabajo, se puede afirmar que la preparación de patrones de laboratorio para sedimentos y rocas carbonáticas es factible si los contenidos que se pretenden conseguir son superiores a un valor que será variable en función de la metodología utilizada, y que en nuestro caso fue de 40 ppm.

Estudio comparativo

Para el estudio comparativo entre los patrones carbonáticos obtenidos en el laboratorio y los diferentes patrones endógenos existentes en la bibliografía, se eligieron, entre estos últimos, un total de 21 patrones cuya denominación y contenidos en Fe₂O₃, MnO, Ba, Sr y Zn se incluyen en la tabla 2. La comparación se ha establecido utilizando tres métodos:

1. A través de la obtención de rectas de regresión que nos permitan conocer los contenidos de las rocas carbonáticas a partir de los contenidos de los patrones endógenos. Para ello, y dada la influencia de la composición química en el efecto matriz, se han subdividido los patrones endógenos en cinco grupos: rocas ácidas, rocas básicas, granitos, basaltos y sienitas.
2. En base a la relación Intensidad de pico/Intensidad de fondo (I_p/I_f), relación ésta menos sensible a las variaciones en la composición química.
3. Considerando los cambios de los coeficientes de absorción de masa a partir de las composiciones químicas globales de los patrones utilizados.

Tabla 2.—Relación de los patrones endógenos de carácter internacional, con sus correspondientes contenidos, utilizados para el estudio comparativo.

	Patrón	Fe ₂ O ₃ (%)	MnO (%)	Ba ppm	Sr ppm	Zn ppm
<i>Rocas básicas</i>						
Basalto	BHVO-1	12,23	0,17	135	420	105
Basalto	BIR-1	11,33	0,175	6	107	70
Basalto	JB-2	14,34	0,20	208	173	106
Basalto	BCR-1	13,42	0,18	678	330	125
Diabasa	DNC-1	9,93	0,148	118	144	70
Peridorita	PCC-1	8,32	0,12	1,2	0,4	39
Dunita	DTS-1	8,69	0,12	2,4	0,34	46
Dunita	NIM-D	16,96	0,22	10	3	90
Serpentinita	UB-N	8,34	0,12	30	10	92
<i>Rocas ácidas</i>						
Granito	GS-N	3,75	0,056	1.400	570	48
Granito	GR	4,05	0,06	1.050	550	60
Granito	GA	2,83	0,09	850	310	80
Granito	NIM-G	2,02	0,021	120	10	50
Granito	GH	1,34	0,05	22	10	85
Latita	QLO-1	4,29	0,09	1.400	350	64
Riolita	RGM-1	1,89	0,04	800	100	36
Riolita	JR-1	0,96	0,10	40	30	29
<i>Rocas intermedias</i>						
Sienita	SY-2	6,28	0,32	460	275	250
Sienita	SY-3	6,42	0,32	430	306	240
Sienita	STM-1	5,20	0,22	560	700	240
Sienita	NIM-5	1,40	0,01	2.400	62	10

Rectas de regresión

a) Rocas ácidas

Para el estudio de los patrones carbonáticos tomando como referencia patrones de rocas ácidas, se utilizaron los denominados GS-N, GR, QLO-1, G-A, RGM-1, JR-1, NIM-G y G-H. El estudio comparativo pone de manifiesto que el efecto matriz lleva a una disminución de los contenidos reales en los elementos analizados (tabla 3), disminución que para el estroncio y el zinc se atenúa en los patrones que presentan menores contenidos en estos elementos. Esta situación de infravaloración adquiere una situación crítica con el bario, elemento éste que, a pesar de estar presente en los carbonatos en cantidades notables (entre 100 y 2.000 ppm), presenta valores inferiores a cero si se toman como referencia los patrones de rocas ácidas.

Las ecuaciones que permiten obtener los valores adecuados de los contenidos existentes en las rocas carbonáticas, a partir de los patrones de rocas ácidas enumerados anteriormente, junto con los correspondientes coeficientes de correlación, son, para los diferentes elementos estudiados:

$$\begin{aligned} \text{Fe}_2\text{O}_3: & y = 1,55.x + 0,68 & r = +0,97 \\ \text{MnO}: & y = 3,26.x - 3,09.10^{-3} & r = +0,99 \\ \text{Sr}: & y = 2,89.x - 292,16 & r = +0,98 \\ \text{Zn}: & y = 3,23.x - 68,16 & r = +0,99 \end{aligned}$$

Tabla 3.—Resultados del estudio comparativo utilizando como método de corrección las rectas de regresión. RA = rocas ácidas. RB = rocas básicas. G = granitos. S = sienitas y B = basaltos. X = contenido real. Y = valor obtenido en base a los patrones endógenos.

Patrón	Fe ₂ O ₃ (%)						MnO (%)					
	X	RA Y	RB Y	G Y	S Y	B Y	X	RA Y	RB Y	G Y	S Y	B Y
A	2,0	0,9			1,0		0,06	0,020	0,063	0,018	0,016	0,063
B	1,5	0,5			0,6		0,05	0,016	0,060	0,015	0,012	0,060
C	1,0	0,1			0,2		0,04	0,013	0,059	0,011	0,009	0,059
D	0,5	<0			<0		0,03	0,011	0,057	0,009	0,007	0,057

Patrón	Sr (ppm)						Zn (ppm)					
	X	RA Y	RB Y	G Y	S Y	B Y	X	RA Y	RB Y	G Y	S Y	B Y
A	500	280	449	278	322	448	100	52	68	53	66	
B	400	231	371	230	274	367	80	45	58	47	53	
C	300	201	322	200	243	316	60	41	52	44	46	
D	200	178	285	178	221	278	40	33	41	36	32	

donde x representa el contenido que se obtiene tomando como patrones las rocas ácidas e y el valor corregido en función del efecto matriz. Es de destacar el alto valor de los coeficientes de correlación en las diferentes rectas de regresión, lo que indica la adecuada utilidad de éstas. La ausencia de la ecuación correspondiente al bario es debida a la ya comentada disfunción entre los valores de x y de y .

b) Rocas básicas

En las rocas básicas se tomaron como referencia los patrones denominados BHVO-1, BIR-1, DNC-1, PCC-1, DTS-1, UB-N, NIM-D, JB-2 y BCR-1. Los resultados obtenidos son variables en función de cada elemento. Para el estroncio y el zinc, se observa una disminución de los valores reales mientras que en el manganeso existe una sobrevaloración, más acusada cuanto menor es el contenido en manganeso (tabla 3). Por último, en el hierro y bario se observó una desconexión entre los contenidos de estos elementos en los patrones considerados y las intensidades obtenidas. Esto llevaba, en el caso del hierro, a una correlación negativa entre ambas variables, es decir, las menores intensidades relativas se presentaron en los patrones con mayores contenidos en Fe_2O_3 . Este hecho, de difícil interpretación, podría ser debido a la existencia de interferencias en las líneas elegidas para los diferentes elementos (Fletcher, 1981).

Las ecuaciones para compensar el efecto matriz en el MnO, Sr y Zn serían:

$$\begin{array}{lll} \text{MnO:} & y = 5,07.x - 0,26 & r = +0,98 \\ \text{Sr:} & y = 1,80.x - 290,40 & r = +0,99 \\ \text{Zn:} & y = 2,27.x - 54,45 & r = +0,99 \end{array}$$

c) Granitos

El estudio del efecto matriz tomando como patrones rocas graníticas se efectuó considerando los patrones denominados GS-N, GR, G-2, G-A, NIM-G y GH. Los resultados obtenidos son muy semejantes a los de las rocas ácidas, lo que corrobora el hecho de que el condicionante más importante del efecto matriz es la composición química del sedimento o roca (Hower, 1959). Así, para el MnO, Sr y Zn se obtuvo una disminución de los contenidos reales, mientras que en el Fe_2O_3 (patrones C y D) y Ba esta disminución, al

igual que en las rocas ácidas, alcanzó valores inferiores a cero (tabla 3). Las ecuaciones que permiten controlar el efecto matriz para el MnO, Sr y Zn son:

$$\begin{array}{lll} \text{MnO:} & y = 3,18.x - 2,9.10^{-3} & r = +0,99 \\ \text{Sr:} & y = 2,94.x - 300,42 & r = +0,98 \\ \text{Zn:} & y = 3,60.x - 92,00 & r = +0,99 \end{array}$$

Se podría destacar, como en los casos anteriores, los altos coeficientes de correlación para las rectas de regresión obtenidas.

d) Basaltos

En los basaltos se utilizaron como patrones BHVO-1, BIR-1, BR, JB-2 y BCR-1. En el Fe_2O_3 , Ba y Zn se obtuvo una desconexión entre los contenidos de los patrones y las intensidades relativas; de forma similar a como sucedía en las rocas básicas, aunque en este caso hay que añadir el zinc. Para el estroncio se observa un aumento o disminución de los contenidos, según el patrón utilizado, mientras que el manganeso ofrece una disminución en todos sus patrones (tabla 3). Las ecuaciones de ajuste son:

$$\begin{array}{lll} \text{MnO:} & y = 5,07.x - 0,26 & r = +0,98 \\ \text{Sr:} & y = 1,73.x - 259,43 & r = +0,99 \end{array}$$

e) Sienitas

Para las sienitas se consideraron los patrones denominados STM-1, SY-2 y NIM-s. Los resultados obtenidos siguen la tónica general de lo ya expuesto con anterioridad (tabla 3). Existe una infravaloración para el Fe_2O_3 , MnO, Sr y Zn, mientras que el bario posee unas relaciones contenidos-intensidades que impiden su estudio comparativo. Las ecuaciones de las rectas de regresión que permiten obtener los valores corregidos son:

$$\begin{array}{lll} \text{Fe}_2\text{O}_3: & y = 1,34.x + 0,66 & r = +0,97 \\ \text{MnO:} & y = 3,26.x - 9.10^{-3} & r = +0,99 \\ \text{Sr:} & y = 2,90.x - 419,65 & r = +0,98 \\ \text{Zn:} & y = 1,81.x - 19,06 & r = +0,99 \end{array}$$

Por último, en la figura 2 se han representado, de una forma gráfica, las rectas de regresión obtenidas para los diferentes grupos de rocas estudiadas.

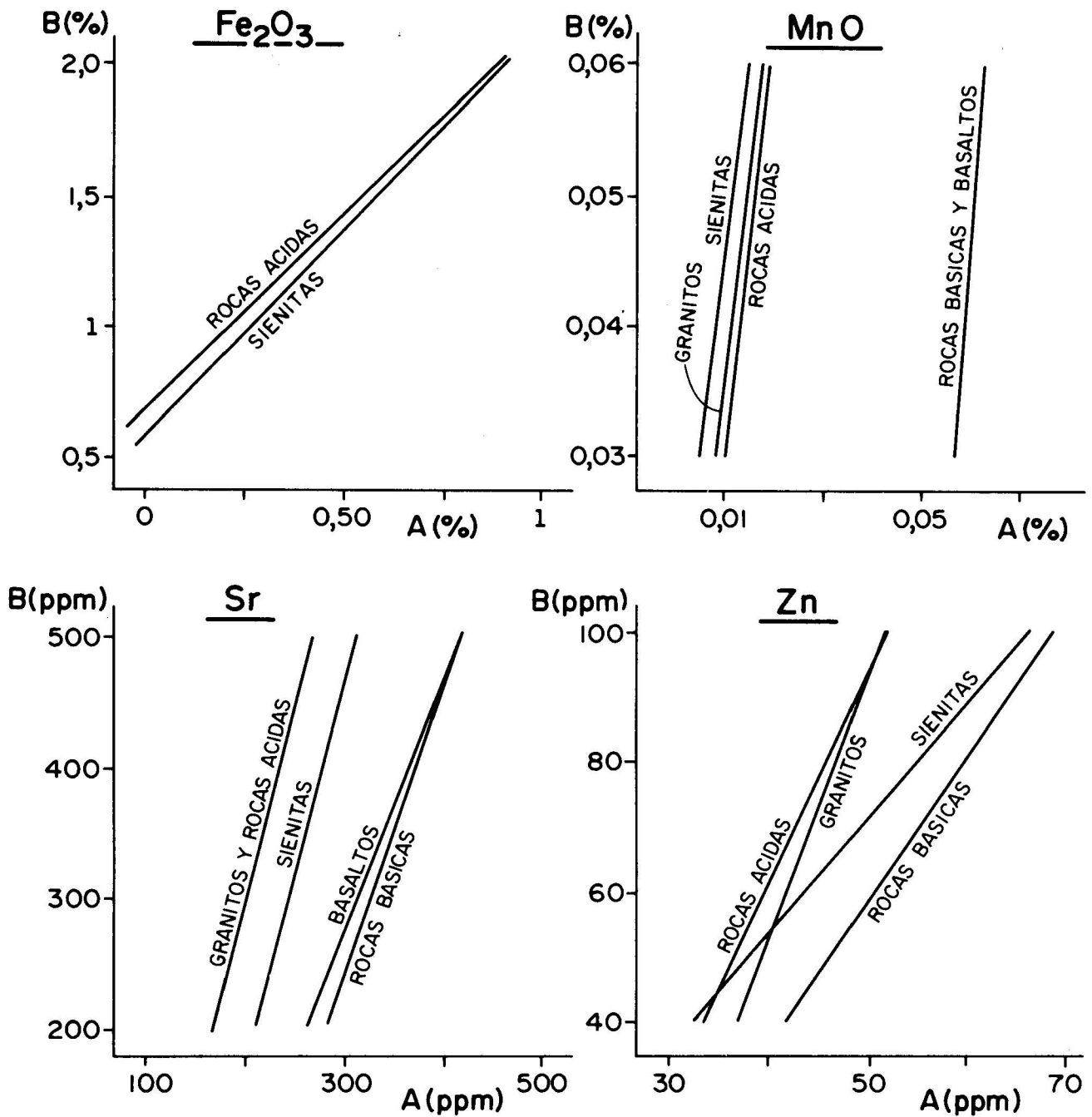


Fig. 2.—Rectas de regresión obtenidas, en los diferentes elementos, para los distintos grupos de rocas considerados. A = valores obtenidos en base a los patrones endógenos. B = contenidos reales.

Relación Intensidad de pico/Intensidad de fondo (I_p/I_f)

El cociente entre la intensidad de pico y la intensidad de fondo puede servir también como una medida para la corrección del efecto matriz. Puesto que la intensidad de pico es aproximadamente proporcional a Z^{-4} (Z =número atómico) y la intensidad de fondo a Z^{-3} a Z^{-2} , la relación I_p/I_f es proporcional a Z^{-1} a Z^{-2} , por lo que esta relación es menos sensible a los cambios en la composición química que lo pueda ser la intensidad de pico (Fletcher, 1981). La utilidad de esta relación fue puesta de manifiesto por Anderman y Kemp (1958), quienes observaron una correlación lineal, y por tanto independiente de la matriz, entre los contenidos en plomo en diversas muestras de composición química diferentes y las relaciones I_p/I_f . Champion *et al.* (1966) completaron este estudio utilizando la intensidad de fondo a ambos lados del pico. Este último método es el considerado en este trabajo. Levinson (1975) alcanza límites inferiores a 50 ppm utilizando dicha aproximación.

Las relaciones I_p/I_f para el Fe_2O_3 se muestra en la tabla 4. La correlación entre estos valores y los contenidos en Fe_2O_3 es de signo negativo, al igual que sucedía en las rectas de regresión para las rocas básicas. Puesto que esta correlación es de signo positivo para los patrones de rocas carbonáti-

cas, no es posible utilizar este método para la correlación de los valores de Fe_2O_3 en las rocas carbonáticas. Este hecho probablemente sea debido a que el hierro es el elemento que más condiciona el efecto matriz en las rocas (Reynolds, 1967) y no hay que olvidar que la relación I_p/I_f no es absolutamente independiente de la matriz del sedimento o roca. No obstante, este problema ha podido ser soslayado utilizando como patrones endógenos únicamente los denominados NIM-G, RGM-1, GH y JR-1, cuyos contenidos en Fe_2O_3 (2,02%, 1,89%, 1,34% y 0,96%, respectivamente) son muy similares a los de los patrones carbonáticos considerados en este estudio (tabla 1). Los resultados obtenidos para estos patrones, utilizando las relaciones I_p/I_f (tabla 5), se pueden considerar como positivos, exceptuando para el patrón D, debido a que el contenido en Fe_2O_3 de éste no era comparable a los contenidos de los patrones endógenos utilizados.

La correlación entre I_p/I_f para el MnO (tabla 4) y los contenidos en este elemento, es de signo positivo, pero la utilización de estas relaciones en los patrones carbonáticos no dio buenos resultados (tabla 5), por lo que este método no debe ser utilizado en la corrección del efecto matriz en rocas carbonáticas.

Las relaciones I_p/I_f para el estroncio en los diferentes patrones endógenos y sus contenidos en este elemento se muestran en la tabla 4. La co-

Tabla 4.—Relación de los valores de I_p/I_f , en los 21 patrones endógenos considerados, junto con sus contenidos en los elementos estudiados. Los contenidos en Fe_2O_3 y MnO están expresados en % y los de Ba, Sr y Zn en partes por millón.

Patrón	I_p/I_f	Fe_2O_3	I_p/I_f	MnO	I_p/I_f	Ba	I_p/I_f	Sr	I_p/I_f	Zn
BHVO-1	14,33	12,23	8,35	0,17			2,45	420	1,64	105
BIR-1	15,88	11,33	8,36	0,17			1,49	107	1,43	70
JB-2	11,05	14,34	9,80	0,20			1,71	173	1,69	106
BCR-1	13,00	13,42	8,77	0,18			2,32	330	1,81	125
DNC-1	16,31	9,93	8,27	0,15			1,59	144	1,46	70
PCC-1	13,51	8,32	5,84	0,12			1,00	0,4	1,36	39
DTS-1	13,56	8,69	5,33	0,12			1,01	0,3	1,38	46
NIM-D	4,84	16,96	7,61	0,22	2,12	10	1,01	3	1,62	90
UB-N	13,28	8,34	6,08	0,12			1,03	10	1,61	92
GSN	22,72	4,05	2,50	0,06			3,50	570	1,35	48
GA	23,96	2,83	6,53	0,09			2,42	310	1,80	80
NIM-G	23,74	2,02	2,72	0,02			1,05	10	1,45	50
GH	23,97	1,34	4,90	0,05			1,05	10	1,75	85
QLO-1	21,66	4,29	6,96	0,09			2,54	350	1,46	64
RGM-1	24,25	1,89	4,17	0,04	2,41	800	1,54	100	1,29	36
JR-1	22,73	0,96	7,49	0,10			1,13	30	1,24	29
SY-2	20,20	6,28	11,16	0,32			2,13	275	2,51	250
SY-3	20,16	6,42	11,12	0,32			2,27	306	2,47	240
STM-1	20,67	5,20	9,90	0,22			3,45	700	2,33	240
NIM-S	24,28	1,40	1,74	0,01	2,51	2.400	1,26	62	1,80	10

Tabla 5.—Resultados del estudio comparativo utilizando como método de corrección la relación Intensidad de pico/Intensidad de fondo. X = valor obtenido con la relación I_p/I_f e Y = valor real.

Patrón	Fe ₂ O ₃ (%)			MnO (%)			Ba (ppm)			Sr (ppm)			Zn (ppm)		
	I_p/I_f	X	Y	I_p/I_f	X	Y	I_p/I_f	X	Y	I_p/I_f	X	Y	I_p/I_f	X	Y
A	24,68	1,71	2,00	2,93	0,02	0,06	2,24	500	2.000	2,69	427	500	1,60	86	100
B	23,86	2,38	1,50	2,70	0,01	0,05	2,19	241	1.000	2,40	346	400	1,50	69	80
C	22,32	3,64	1,00	2,40	0,00	0,04	2,17	121	500	2,22	300	300	1,44	58	60
D	18,27	6,98	0,50	2,20	0,00	0,03	2,15	24	100	2,06	235	200	1,31	35	40

relación entre ambos valores es de signo positivo y con un coeficiente de correlación de +0,99. La utilización de estas relaciones para los patrones carbonáticos dio lugar a los valores de la tabla 5, que presentan desviaciones respecto al contenido real de $\pm 15\%$.

Los resultados para el zinc son muy similares a los del estroncio (tablas 4 y 5). El estudio comparativo revela desviaciones de un valor máximo del -14% , es decir, infravaloración, aunque no excesiva, de los contenidos reales de los patrones carbonáticos.

El estudio del bario presenta una gran importancia, dados los resultados negativos obtenidos a través del método anterior. Para ello se seleccionaron tres patrones, NIM-D, RGM-1 y NIM-S, que poseían contenidos en bario muy diferentes (10, 800 y 2.400 ppm respectivamente) y cuyos contenidos en cerio (cero, 48 y 11,9 ppm respectivamente) impedían la existencia de interferencias de este elemento en la relación I_p/I_f del bario. Estas relaciones para los patrones citados se muestran en la tabla 4 y el estudio comparativo en la tabla 5. Se puede destacar que, aunque las relaciones entre los contenidos reales y los obtenidos

utilizando el coeficiente I_p/I_f dan lugar a una disminución muy acusada de los contenidos en los patrones carbonáticos, es posible establecer un coeficiente que permite corregir esta desviación. Si observamos la relación contenido real/contenido en base a I_p/I_f , ésta toma los valores 4,00, 4,15, 4,13 y 4,17 para los patrones A, B, C y D respectivamente de rocas carbonáticas. Por ello podría considerarse como coeficiente corrector la media aritmética de los cuatro valores (4,11). Este coeficiente permitiría calcular, de una manera bastante aproximada, los contenidos en bario en rocas carbonáticas a partir de las relaciones I_p/I_f de los patrones endógenos NIM-D, RGM-1 y NIM-S.

Coefficiente de absorción de masa

Como último método para testificar la utilización de patrones endógenos en el estudio de rocas carbonáticas, se consideraron los coeficientes de absorción de masa de los diferentes tipos de rocas involucradas, que dependen de la composición química de éstas y de la longitud de onda elegida para la medida de cada elemento. La fórmula que nos permite corregir el efecto matriz en función del coeficiente de absorción de masa viene dada por:

$$C_x = \frac{I_{x\lambda}}{I_{s\lambda}} \cdot \frac{\mu_{x\lambda}}{\mu_{s\lambda}} \cdot C_s \quad (1)$$

donde $I_{x\lambda}$ e $I_{s\lambda}$ son las intensidades de la muestra y del estándar, $\mu_{x\lambda}$ y $\mu_{s\lambda}$ los coeficientes de absorción de masa de la muestra y del estándar respectivamente, C_s el contenido en ppm del patrón considerado y C_x el contenido en ppm de la muestra con el efecto matriz corregido (Reynolds, 1963). Brown *et al.* (1973) establecen un método por iteración en el cálculo de mayores, a través de esta fórmula, sin previa fusión de la muestra.

Tabla 6.—Valores de los coeficientes de absorción de masa, en función de los elementos analizados, para los diferentes patrones endógenos y carbonáticos.

Patrón	μ (coef. abs. masa)		
	Fe y Mn	Sr y Zn	Ba
GSN	73,53	10,66	170,60
GH	70,43	9,28	
NIM-D	58,31	14,88	139,98
NIM-S	87,58	10,46	196,56
STM-1	67,10	10,59	
A	142,19	16,41	270,59
B	142,60	16,23	271,32
C	143,00	16,07	272,03
D	143,38	15,90	272,78

Este método plantea tres problemas que condicionan su utilización: a) el coeficiente de absorción de masa para la roca varía en función del elemento a medir, por lo que si queremos llevar a cabo un estudio que incluya la medida de numerosos elementos, los cálculos son extensos, b) la corrección se realiza en base a un único patrón, lo que conlleva variaciones, en algunos casos notables, dependiendo del patrón utilizado y c) es necesario conocer la composición química global de la roca; este problema se atenúa en los sedimentos y rocas carbonáticas, al estar compuestos éstos mayoritariamente por calcita y dolomita. No obstante, este método es el que mejores resultados ofrece al estudiar el efecto matriz (Norrish y Chappell, 1967).

Se eligieron cinco patrones endógenos, GSN, GH, NIM-D, NIM-S y STM-1, cuyos contenidos en los elementos analizados (tabla 2) eran los suficientemente diferentes, con el fin de comprobar la influencia del contenido de cada patrón en el resultado final. Los coeficientes de absorción de masa de estos patrones, calculados a partir de los datos de Liebhafsky *et al.* (1960), se muestran en la tabla 6. Los resultados obtenidos, al igual que en los casos anteriores, son muy variables en función de cada elemento (tabla 7).

Para el Fe₂O₃ se obtiene una buena correlación si se utilizan los patrones GH y NIM-S, desviaciones excesivamente altas con el GSN y STM-1 y resultados desechables con el NIM-D. Cabe consi-

tantar que aquellos patrones que son óptimos poseen contenidos en Fe₂O₃ semejantes a los de los patrones carbonáticos. Este efecto es similar al observado utilizando el método de la relación I_p/I_f. En el manganeso los resultados pueden considerarse como aceptables, con errores máximos del 20%, siendo el patrón NIM-D el que mejor corrige el efecto matriz. El estroncio presenta desviaciones del 17% como máximo (aunque los valores frecuentes no exceden de 5%), con el GSN y STM-1 como patrones más adecuados. Los resultados para el zinc son bastante semejantes a los del estroncio, mientras que, por último, para el bario la utilización de este método se puede considerar como negativa. Así por ejemplo, el valor corregido para el patrón carbonático C (500 ppm de bario) fue de 1.243 ppm (GSN), 28 ppm (NIM-D) y 1.930 ppm (NIM-S). Esta variabilidad no puede ser atribuida a las interferencias bario-cesio pues los contenidos en cerio de estos patrones son despreciables frente a los correspondientes de bario.

Discusión

Los resultados obtenidos en el estudio comparativo, a través del método de las rectas de regresión, pueden considerarse como satisfactorios, ya que se obtuvieron, para todos los elementos excepto el bario, rectas que permiten, en las condi-

Tabla 7.—Resultados del estudio comparativo utilizando como método de corrección los coeficientes de absorción de masa.

Patrón	Fe ₂ O ₃ (%)				MnO (%)			
	A (2)	B (1,5)	C (1)	D (0,5)	A (0,06)	B (0,05)	C (0,04)	D (0,03)
GSN	2,69	1,96	1,40	0,69	0,048	0,040	0,031	0,025
GH	2,07	1,51	1,07	0,53	0,051	0,047	0,031	0,026
NIM-D	17,51	12,87	9,21	4,56	0,056	0,045	0,036	0,030
NIM-S	1,96	1,43	1,02	0,51	0,051	0,040	0,031	0,025

Patrón	Sr (ppm)				Zn (ppm)			
	A (500)	B (400)	C (300)	D (200)	A (100)	B (80)	C (60)	D (40)
GSN	506	414	348	209	111	88	74	50
GH	514	420	353	214	95	76	63	44
NIM-D	517	423	355	215	103	82	68	47
NIM-S	550	454	365	239	109	87	73	50
SIM-1	499	410	344	205	111	88	74	51

ciones de trabajo especificadas en el apartado correspondiente, calcular los contenidos en Fe_2O_3 , MnO , Sr y Zn en rocas carbonáticas a partir de patrones contrastados internacionalmente de carácter endógeno. Estos patrones han presentado un desigual comportamiento en función de los elementos analizados. Así, el estroncio es el elemento de más fácil medida ya que cualquier tipo de patrones permiten su estudio. Es de destacar que las pendientes de las diferentes rectas para el estroncio presentan valores que pueden agruparse alrededor de dos intervalos, uno de ellos (2,89-2,94) que incluiría las rocas ácidas, granitos y sienitas y el otro (1,73-1,80) que pertenecería a las rocas básicas y basalto. Este hecho, unido a que los patrones de sienitas presentan una composición química que la incluye en el límite de las rocas ácidas, permite realzar claramente la influencia de la composición química en la determinación del efecto matriz.

Las mismas consideraciones podrían establecerse para el MnO en cuanto a las rectas de regresión y sus pendientes. Por el contrario, el Fe_2O_3 no posee estas tendencias, probablemente debido a los altos contenidos en este óxido que presentan las rocas básicas y basaltos, que impiden su estudio comparativo con los patrones de rocas carbonáticas. Con el zinc se obtuvieron unos resultados variables pues si bien las pendientes de las rectas para las rocas ácidas y granitos son muy similares, 3,23 y 3,60 respectivamente, el valor para las sienitas es muy diferente (1,81). Este hecho puede ser debido a los generalmente bajos contenidos de este elemento en los diferentes patrones, que haría que cualquier interferencia o ligera fluctuación en las condiciones de trabajo, incidiese en las intensidades relativas y, por tanto, en la correlación para el estudio comparativo. No obstante, tanto el Fe_2O_3 como el Zn pueden ser analizados adecuadamente utilizando patrones de rocas ácidas o granitos exclusivamente. Por último, los resultados fueron negativos en el bario, probablemente debido a la conocida interferencia entre Ba y Ce (Leake et al., 1969). La revisión de los contenidos en cerio en los diferentes patrones utilizados reafirma esta conclusión.

Como una posibilidad más, se intentó establecer las posibles rectas de correlación utilizando globalmente los 21 patrones, alcanzándose unos resultados que no mejoran los obtenidos anteriormente, por lo que no sería recomendable esta posibilidad dado el incremento en el número de medidas que conlleva.

La utilización de la relación I_p/I_t como método para corregir el efecto matriz puede considerarse como adecuada, dada la simplicidad de cálculos y

los aceptables resultados obtenidos, excepto en el manganeso. Este hecho se puede explicar en base a la buena correlación existente entre las relaciones I_p/I_t y los contenidos correspondientes, aumentando aquellas al aumentar éstos, correlación que no existiría si tomásemos únicamente la intensidad real, al estar ésta condicionada intensamente por la composición química de la roca. Hay que hacer constar que este método es el único, entre los tres testificados, que permite corregir los contenidos en bario, siempre y cuando se utilicen patrones con bajos contenidos en cerio.

Por último, la corrección a través del coeficiente de absorción de masa revela unos resultados que son los más óptimos, excepto para el bario, aunque las dificultades que conlleva este método, citadas anteriormente, limitan notablemente su uso.

Conclusiones

En base a los objetivos planteados en el trabajo, se pueden establecer las siguientes conclusiones finales:

- 1) Los patrones obtenidos en el laboratorio, siguiendo la metodología adecuada, pueden ser utilizados en el estudio de sedimentos y rocas carbonáticas, especialmente si los contenidos necesarios son superiores a 40 ppm, valores que por otra parte son fáciles de encontrar en los elementos cuyo estudio es de importancia en el análisis de rocas carbonáticas.
- 2) El estudio comparativo con patrones endógenos revela que los tres métodos utilizados para la corrección del efecto matriz presentan sus ventajas e inconvenientes. Así, la obtención de rectas de regresión se presenta ineficaz para el bario, la relación I_p/I_t no es correcta en el manganeso y el cálculo a través de los coeficientes de absorción de masa es compleja y también da resultados negativos para el bario. Aunque la elección del método adecuado depende de varios factores, en la tabla 8 se muestran los más aconsejados para cada elemento.
- 3) Dadas las diferencias existentes en los resultados obtenidos para cada elemento, ninguna de las conclusiones expuestas puede ser extrapolable a otros elementos, por lo que, de ser necesario su cálculo, sería obligado realizar un estudio previo.

Tabla 8.—Validez de los diferentes métodos de corrección utilizados para cada elemento. R.R. = rectas de regresión. I_p/I_r = intensidad de pico/Intensidad de fondo y μ = coeficientes de absorción de masa. XXX = gran utilidad. XX = utilidad media. X = baja utilidad.

	Fe ₂ O ₃	MnO	Ba	Sr	Zn
R.R.		XXX		XXX	XXX
I_p/I_r	XX		XXX	XXX	XXX
μ	X	XX		X	X

Referencias

Anderman, G. y Kemp, J.W. (1958). Scattered X-rays as internal standards in X-ray emission spectroscopy. *Anal. Chem.*, 30, 1.306-1.309.

Brown, G.C., Hughes, D.J. y Esson, J. (1973). New X.R.F. data retrieval techniques and the application to U.S.G.C. standard rocks. *Chem. Geol.*, 11, 223-229.

Bustillo, M. (1984). *Estudio petrológico y geoquímico de las mineralizaciones Zn-Pb del Cretácico inferior (Aptiense) de Cantabria (zona oeste)*. Tesis doctoral (inérita), 403 págs.

Bustillo, M. y Fort, R. (1986). Evolución geoquímica del estroncio en los procesos de dolomitización: aplicación a las dolomías del Cretácico inferior de la zona oeste de Cantabria. *Bol. del I.G.M.E.*, t.XCVII-V, 662-671.

Champion, K.P., Taylor, J.C. y Whitem, R.N. (1966). Rapid X-ray fluorescence determination of traces and strontium in samples of biological and geological origin. *Anal. Chem.*, 38, 109-112.

Feather, C.E. y Willis, J.P. (1976). A simple method for background and matrix corrections of spectral peaks in trace ele-

ment determination by X-ray fluorescence spectrometry. *X-ray Spectrom.*, 5, 41-48.

Fletcher, W.K. (1981). Analytical methods in geochemical prospecting. *Handbook of Exploration Geochemistry*, vol. 1, Elsevier, Amsterdam. 255 págs.

Govindaraju, K. (1984). *Geostandards Newsletter*, vol. VIII, Special Issue.

Hower, J. (1959). Matrix corrections in the X-ray spectrographic trace element analysis of rocks and minerals. *Am. Mineral.*, 44, 19-32.

Hutchinson, C.S. (1974). *Laboratory Handbook of Petrographic techniques*. Wiley-Interscience, Nueva York. 527 págs.

Jenkins, R. y De Vries, J.L. (1970). *Practical X-ray Spectrometry*. Philips, Eindhoven. 190 págs.

Leake, B.E., Hendry, G.L., Kemp, A., Plant, A.G. Harrey, P.K., Wilson, J.R., Coats, J.S., Aucott, J.W., Lunel, T. y Howarth, R.J. (1969). The chemical analysis of rock powders by automatic X-ray fluorescence. *Chem. Geol.*, 5, 7-86.

Levinson, A.A. (1975). A rapid X-ray fluorescence procedure applicable to exploration geochemistry. *J. Geochem. Explor.*, 4, 399-408.

Liebhafsky, H.A., Pfeiferr, H.G., Wilslow, E.H. y Zemany, P.D. (1960). *X-ray absorption and emission in analytical chemistry: spectrochemical analysis with X-rays*. John Wiley & sons, Inc., New York. 357 págs.

Norrish, K. y Chappell, B.W. (1977). X-ray Fluorescence Spectrometry. In: *Physical Methods in Determinative Mineralogy* (J. Zussman, edit.), Academic Press, London. 201-272.

Reynolds, R.C. (1963). Matrix corrections in trace element analysis by X-ray fluorescence: estimation of the mass absorption coefficient by Compton scattering. *Am. Mineral.*, 48, 1.133-1.143.

Reynolds, R.C. (1967). Estimation of mass absorption coefficients by Compton scattering: improvements and extensions of the method. *Am. Mineral.*, 52, 1.493-1.502.

Recibido el 27 de abril de 1987
Aceptado el 15 de octubre de 1987