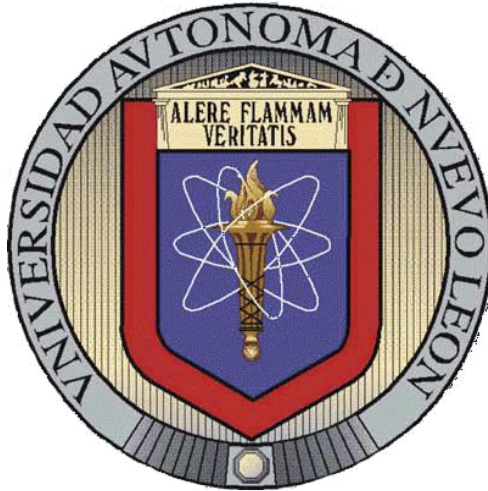


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS DE LA TIERRA



**ASPECTOS GENERALES DEL ANÁLISIS QUÍMICO DE
MATERIALES GEOLÓGICOS Y SU APLICACIÓN EN UN
ESTUDIO DE PROCESOS MAGMÁTICOS (SIERRA DE LAS
CRUCES, CINTURÓN VOLCÁNICO MEXICANO)**

TESIS

QUE COMO REQUISITO PARCIAL PARA OPTAR AL GRADO DE

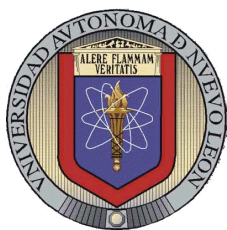
MAESTRÍA EN CIENCIAS GEOLÓGICAS

PRESENTA

SYLVIA GABRIELA MARROQUÍN GUERRA

LINARES, NUEVO LEÓN

MARZO DE 2012



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS DE LA TIERRA**



La Tesis

**ASPECTOS GENERALES DEL ANÁLISIS QUÍMICO DE
MATERIALES GEOLÓGICOS Y SU APLICACIÓN EN UN ESTUDIO
DE PROCESOS MAGMÁTICOS (SIERRA DE LAS CRUCES,
CINTURÓN VOLCÁNICO MEXICANO)**

que presenta

SYLVIA GABRIELA MARROQUIN GUERRA

ha sido aceptada como requisito parcial para optar al grado de

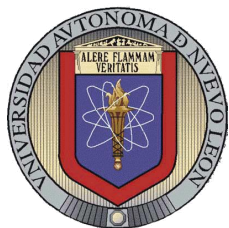
MAESTRÍA EN CIENCIAS GEOLÓGICAS

Vo. Bo.

Dr. Fernando Velasco Tapia
Director de Tesis

LINARES, N. L.

MARZO DE 2012



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS DE LA TIERRA**



La tesis

**ASPECTOS GENERALES DEL ANÁLISIS QUÍMICO DE
MATERIALES GEOLÓGICOS Y SU APLICACIÓN EN UN
ESTUDIO DE PROCESOS MAGMÁTICOS (SIERRA DE LAS
CRUCES, CINTURÓN VOLCÁNICO MEXICANO)**

que presenta

SYLVIA GABRIELA MARROQUIN GUERRA

ha sido aceptada como requisito parcial para optar al grado de

MAESTRÍA EN CIENCIAS GEOLÓGICAS

Vo. Bo.

COMITÉ DE REVISIÓN DE TESIS

DR. FERNANDO VELASCO TAPIA

DR. IGNACIO NAVARRO DE LEÓN

DR. JUAN ALONSO RAMÍREZ FERNÁNDEZ

LINARES, N.L.

MARZO DE 2012

DEDICATORIA

A mi Familia por todo su amor, en especial a mi madre por ser mi apoyo incondicional.

A mi Esposo por su complicidad.

Y especialmente al Dr. Fernando Velasco Tapia por todo lo que he aprendido a su lado... no es poco lo que le debo.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero agradecer al Dr. Fernando Velasco Tapia, por dirigir mi trabajo de tesis y sobre todo por su amistad y guía durante toda mi estancia en la Facultad de Ciencias de la Tierra, UANL.

Agradezco a los miembros del Comité de Revisión, Dr. Juan Alonso Ramírez Fernández y al Dr. Ignacio Navarro de León, por todas sus atenciones y sus atinadas correcciones.

Al M.C. Pedro Rodríguez, por sus observaciones durante el trabajo de campo y el estudio petrográfico.

A todos los maestros que contribuyeron en mi desarrollo durante mi estancia en la FCT: Mtra. Manuelita González, Dr. Gabriel Chávez, Dr. Francisco Medina, Dr. Héctor de León, Dr. Juan C. Montalvo, Dr. Rosbel Chapa, Dr. Tomás Cossío, Lic. Roberto Soto.

Así como al proyecto PAICYT-UANL CT1711-07 titulado “Caracterización Isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ – $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ y procesos magmáticos en la Sierra de las Cruces, Cinturón Volcánico Mexicano”.

ÍNDICE

	PÁGINA
ÍNDICE DE FIGURAS	IV
ÍNDICE DE TABLAS	X
RESUMEN	XII
ABSTRACT	XIV
CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	1
1.1 MATERIALES DE REFERENCIA GEOQUÍMICA (MRG)	1
1.2 EVALUACIÓN ESTADÍSTICA DE MRG PREPARADOS POR LA ANRT/CRPG (<i>ASSOCIATION NATIONALE DE LA RECHERCHE TECHNIQUE/ CENTRE DE RECHERCHES PÉTROGRAPHIQUES ET GÉOCHIMIQUES; FRANCIA</i>)	2
1.3 CINTURÓN VOLCÁNICO MEXICANO Y LA SIERRA DE LAS CRUCES	3
1.4 APLICACIÓN DE INFORMACIÓN GEOQUÍMICA E ISOTÓPICA PARA EVALUAR PROCESOS MAGMÁTICOS EN LA SIERRA DE LAS CRUCES	6
CAPÍTULO 2: MATERIALES DE REFERENCIA GEOQUÍMICA	8
2.1 ASPECTOS GENERALES DE LA CALIDAD EN LA QUÍMICA ANALÍTICA	8
2.2 MATERIALES DE REFERENCIA GEOQUÍMICA: PREPARACIÓN, DISPONIBILIDAD Y APLICACIONES	11
2.3 MÉTODOS DE EVALUACIÓN DE DATOS ANALÍTICOS	18
2.4 EVALUACIÓN DE MRG DEL CRPG	23
2.4.1 COMPILACIÓN DE LA BASE DATOS	23
2.4.2 ESQUEMA ESTADÍSTICO	26
2.4.3 COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS MRG Y COMPARACIÓN CON LA LITERATURA	27

CAPÍTULO 3: SIERRA DE LAS CRUCES: MARCO GEOLÓGICO Y GEOQUÍMICO	
3.1 UBICACIÓN	49
3.2 ESTRATIGRAFÍA	52
3.3 GEOLOGÍA ESTRUCTURAL	56
3.4 EDADES Y PALEOMAGNETISMO	64
3.5 GEOQUÍMICA	65
CAPÍTULO 4: TRABAJO DE CAMPO Y EXPERIMENTAL	70
4.1 RECONOCIMIENTO DE UNIDADES Y MUESTREO	70
4.1.1. MUESTREO EN LA SCN	72
4.1.2. MUESTREO EN LA SCC	76
4.1.3. MUESTREO EN LA SCS	79
4.2 PETROGRAFÍA	80
4.3 MOLIENDA	80
4.4 ANÁLISIS QUÍMICO DE ELEMENTOS MAYORES Y TRAZA DE ENCLAVES	81
4.5 ANÁLISIS ISOTÓPICO DE $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Y $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ POR ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON IONIZACIÓN TÉRMICA (TIMS)	81
CAPÍTULO 5: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	85
5.1 PETROGRAFÍA	85
5.2 QUÍMICA DE ENCLAVES MAGMÁTICOS	88
5.3 RELACIONES ISOTÓPICAS $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Y $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ DEL VULCANISMO	90
5.4 GEOQUÍMICA	90
5.4.1 ELEMENTOS MAYORES	91
5.4.2 ELEMENTOS TRAZA	94
5.4.3 RELACIONES ISOTÓPICAS $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ Y $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	100
5.4.4 DIAGRAMAS DE DISCRIMINACIÓN	103
5.5 DISCUSIÓN	108

CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	110
REFERENCIAS	112
ANEXO	
EVALUACIÓN ESTADÍSTICA DE MATERIALES DE REFERENCIA GEOQUÍMICA DEL CENTRE DE RECHERCHES PÉTROGRAPHIQUES ET GÉOCHIMIQUES (FRANCIA) APLICANDO UN ESQUEMA DE DETECCIÓN Y ELIMINACIÓN DE VALORES DESVIADOS	121

ÍNDICE DE FIGURAS

		PÁGINA
FIGURA 2.1	Esquema de bloques que muestra las relaciones que existen entre la calidad metrológica y la aplicada (Valcárcel y Ríos, 1999).	9
FIGURA 2.2	Pirámide metrológica clásica, donde se aprecia la cadena ininterrumpida que debe presentarse para que exista trazabilidad (Maroto et al., 1999).	10
FIGURA 2.3	Esquema de bloques que muestra el procedimiento para la preparación de MRG.	13
FIGURA 2.4	Diagrama de flujo del programa UDASYS	25
FIGURA 2.5	(a) Comparación $\%Rsd_f$ (desviación estándar relativa en %) obtenido en el presente trabajo para elementos mayores y traza en la bauxita BX-N (Tabla 2.3) con el $\%Rsd_{lit}$ reportado por el CRPG (http://helium.crbg.cnrs-nancy.fr/SARM/geostandards). La línea diagonal corresponde a un valor igual de $\%Rsd$. (b) Histograma del % de la diferencia de concentración promedio (x_f) normalizada obtenida en este trabajo para elementos mayores y traza en la bauxita BX-N con respecto al valor reportado por el CRPG (x_{lit}).	33
FIGURA 2.6	(a) Comparación $\%Rsd_f$ (desviación estándar relativa en %) obtenido en el presente trabajo para elementos mayores y traza en la diorita DR-N (Tabla 2.4) con el $\%Rsd_{lit}$ reportado por el CRPG (http://helium.crbg.cnrs-nancy.fr/SARM/geostandards). La línea diagonal corresponde a un valor igual de $\%Rsd$. (b) Histograma del % de la diferencia de concentración promedio (x_f) normalizada obtenida en este trabajo para elementos mayores y traza en la diorita DR-N con respecto al valor reportado por el CRPG (x_{lit}).	35
FIGURA 2.7	(a) Comparación $\%Rsd_f$ (desviación estándar relativa en %) obtenido en el presente trabajo para elementos mayores y traza en la Distena DT-N (Tabla 2.5) con el $\%Rsd_{lit}$ reportado por el CRPG (http://helium.crbg.cnrs-nancy.fr/SARM/geostandards). La línea diagonal corresponde a un valor igual de $\%Rsd$. (b) Histograma del % de la diferencia de concentración promedio (x_f) normalizada obtenida en este trabajo para elementos mayores y traza en la Distena DT-N con respecto al valor reportado por el CRPG (x_{lit}).	37

- FIGURA 2.8** (a) Comparación $\%Rsd_f$ (desviación estándar relativa en %) obtenido en el presente trabajo para elementos mayores y traza en el feldespato FK-N (Tabla 2.6) con el $\%Rsd_{lit}$ reportado por el CRPG (<http://helium.crpge.cnrs-nancy.fr/SARM/geostandards>). La línea diagonal corresponde a un valor igual de $\%Rsd$. (b) Histograma del % de la diferencia de concentración promedio (x_f) normalizada obtenida en este trabajo para elementos mayores y traza en el feldespato FK-N con respecto al valor reportado por el CRPG (x_{lit}). 39
- FIGURA 2.9** (a) Comparación $\%Rsd_f$ (desviación estándar relativa en %) obtenido en el presente trabajo para elementos mayores y traza en el granito GS-N (Tabla 2.7) con el $\%Rsd_{lit}$ reportado por el CRPG (<http://helium.crpge.cnrs-nancy.fr/SARM/geostandards>). La línea diagonal corresponde a un valor igual de $\%Rsd$. (b) Histograma del % de la diferencia de concentración promedio (x_f) normalizada obtenida en este trabajo para elementos mayores y traza en el granito GS-N con respecto al valor reportado por el CRPG (x_{lit}). 41
- FIGURA 2.10** (a) Comparación $\%Rsd_f$ (desviación estándar relativa en %) obtenido en el presente trabajo para elementos mayores y traza en el microgabro PM-S (Tabla 2.8) con el $\%Rsd_{lit}$ reportado por el CRPG (<http://helium.crpge.cnrs-nancy.fr/SARM/geostandards>). La línea diagonal corresponde a un valor igual de $\%Rsd$. (b) Histograma del % de la diferencia de concentración promedio (x_f) normalizada obtenida en este trabajo para elementos mayores y traza en el microgabro PM-S con respecto al valor reportado por el CRPG (x_{lit}). 43
- FIGURA 2.11** (a) Comparación $\%Rsd_f$ (desviación estándar relativa en %) obtenido en el presente trabajo para elementos mayores y traza en la serpentina UB-N (Tabla 2.9) con el $\%Rsd_{lit}$ reportado por el CRPG (<http://helium.crpge.cnrs-nancy.fr/SARM/geostandards>). La línea diagonal corresponde a un valor igual de $\%Rsd$. (b) Histograma del % de la diferencia de concentración promedio (x_f) normalizada obtenida en este trabajo para elementos mayores y traza en la serpentina UB-N con respecto al valor reportado por el CRPG (x_{lit}). 45
- FIGURA 2.12** (a) Comparación $\%Rsd_f$ (desviación estándar relativa en %) obtenido en el presente trabajo para elementos mayores y traza en la dolerita WS-E (Tabla 2.10) con el $\%Rsd_{lit}$ reportado por el CRPG (<http://helium.crpge.cnrs-nancy.fr/SARM/geostandards>). La línea diagonal corresponde a un valor igual de $\%Rsd$. (b) Histograma del % de la diferencia de concentración promedio (x_f) normalizada obtenida en este trabajo para elementos mayores y traza en la dolerita WS-E con respecto al valor reportado por el CRPG (x_{lit}). 47

FIGURA 3.1	El Cinturón Volcánico Mexicano (CVM) y los rasgos tectónicos principales asociados (Velasco y Verma, 2001). Las flechas gruesas representan vectores de tensión horizontal máxima, mientras que las líneas continuas, discontinuas y punteadas describen los sistemas regionales de fallas y fracturas (tomadas de Singh y Pardo, 1993). Las abreviaturas son: SMO = Sierra Madre Occidental, SMOr = Sierra Madre Oriental, NA = placa de Norte-América, RI = placa de Rivera, PA = placa de Pacífico, CO = placa de Cocos, TMA = Trinchera Meso-Americana, EPR = Cordillera de Pacífico del este, RFZ = zona de fracturas Rivera, OFZ = zona de fracturas de Orozco; círculos con cruz señalan los sitios 487 y 488 de perforación marina IPOD-DSDP Leg 66. Los recuadros sitúan los campos monogenéticos de Michoacán-Guanajuato (CVMG) y de la Sierra de Chichinautzin (SCN). Las ciudades son: PV = Puerto Vallarta, G = Guadalajara, DF = Distrito Federal (Ciudad de México), V = Veracruz.	50
FIGURA 3.2	Localización de la Sierra de las Cruces, ubicada en la parte central del Cinturón Volcánico Mexicano. Las abreviaturas son: SMOcc = Sierra Madre Occidental, SMOr = Sierra Madre Oriental, NA = placa de Norte-América, RI = placa de Rivera, PA = placa de Pacífico, CO = placa de Cocos, TMA = Trinchera Meso-Americana, EPR = Cordillera de Pacífico del este, RFZ = zona de fracturas Rivera, OFZ = zona de fracturas de Orozco. Los recuadros sitúan los campos monogenéticos de Michoacán-Guanajuato (CVMG) y de la Sierra de Chichinautzin (SCH), así como la Sierra de las Cruces (SC). Las ciudades son: PV = Puerto Vallarta, G = Guadalajara, DF = Distrito Federal (Ciudad de México), V = Veracruz (modificado de Osete et al., 2000).	51
FIGURA 3.3	Imagen de relieve de la Sierra de las Cruces y zonas adyacentes. Abreviaturas: AJ = Volcán Ajusco, VC = Volcán La Corona, PI = Volcán Picacho, ZE = Volcán Zempoala, IZ = Iztaccíhuatl, PO = Popocatepetl, MAL = La Malinche, NT = Nevado de Toluca, JO = La Joya, SC = Sierra de las Cruces, SM = Sierra las Masas, IV = Sierra Iglesia Vieja, SCH = Sierra de Chichinautzin, VT = Valle de Toluca, CD. MEX = Ciudad de México.	52
FIGURA 3.4	Columna estratigráfica para la región ubicada al S de la Ciudad de México, donde se incluye a la SC (Delgado-Granados y Martín del Pozzo, 1993).	53
FIGURA 3.5	Dacita Apilulco. Afloramiento de flujos masivos en bloques (Cerro los Garambullos, 19°25'09" N y 99°26'56" W).	54
FIGURA 3.6	Dacita Apilulco. Afloramiento de flujos masivos pseudos-estratificados (Cerro Las Navajas, 19°31'40" N y 99°30'35" W).	55
FIGURA 3.7	Dacita Apilulco. Afloramiento de rocas en flujos masivos esferoidales (Localidad: Cerro Prieto, 19°31'16" N y 99°28'20" W).	55

FIGURA 3.8	Mapa altimétrico. Se observan los diferentes niveles altimétricos que permiten la separación en bloques, sus límites estructurales y la variación del rumbo de la sierra. (En el recuadro se muestran los diferentes pisos altitudinales). BN = Bloque Norte; BC= Bloque Centro; BS = Bloque Sur; FB = Fosa de Barrientos; FI = Falla Ixtlahuaca; FO = Falla Otomí; FX = Falla Xochimilco; FP = Falla La Pera (García-Palomo et al. 2008).	57
FIGURA 3.9	Mapa geológico general para la Sierra de las Cruces (modificado de carta geológica E14-2; 1:250,000, INEGI, Velasco-Tapia et al. 2008).	60
FIGURA 3.10	Análisis de fallas y fracturas medidas en campo y analizadas en diagramas de contornos (rejilla de Schmidt proyectadas en el hemisferio inferior). N = número de datos medidos (Modificado de García-Palomo et al., 2008).	63
FIGURA 3.11	División en sectores de la Sierra de las Cruces en base litología y datos radiométricos de K-Ar, reportados por Mora-Álvarez et al. (1991) y Osete et al. (2000). Tomado de Quintanilla-Garza (2008).	66
FIGURA 4.1	Mapa de ubicación de sitios visitados en el trabajo de campo.	71
FIGURA 4.2	Afloramiento que se encuentra integrado por bloques masivos en forma vertical. (Localidad: Cerro Prieto, 19°31'13'' N y 99°28'17'' W).	72
FIGURA 4.3	Afloramiento de flujos de lavas dacíticas en forma de lajas y bloques en la parte superior (Localidad: Cerro Nepen, 19°34'02'' N y 99°33'36'' W).	73
FIGURA 4.4	Muestra de mano de la localidad Reserva Natural Peña de Lobos (19°31'32'' N y 99°25'31'' W), donde se aprecia una textura porfirítica.	74
FIGURA 4.5	Detalle de los encalvesandesíticos. (Localidad: Reserva Natural Peña de Lobos, 19°31'32'' N y 99°25'31'' W).	74
FIGURA 4.6	Afloramiento de flujos en forma de laja (Localidad: San Miguel Tecpan, 19°31'12'' N y 99°24'33'' W).	75
FIGURA 4.7	Detalle de la roca la cual exhibe una textura porfirítica, se aprecia microscópicamente cristales de plagioclasa. (Localidad: San Miguel Tecpan, 19°31'12'' N y 99°24'33'' W).	75
FIGURA 4.8	Afloramiento de flujos dacíticos en forma de lajas de espesor variable. (Localidad: Peñas Cuatas, 19°25'35'' N y 99°25'41'' W).	76
FIGURA 4.9	(a) Afloramiento de bloques masivos de rocas dacíticas en la parte superior y en forma de lajas en la base. (b) Detalle donde se aprecia los flujos en forma de laja. (Localidad: Santa Ana Xilotzingo, 19° 28'07'' N y 99° 28'59'').	77
FIGURA 4.10	Flujos masivos esferoidales en la base y en la parte superior de este afloramiento la roca se presentaba en forma de laja (Localidad: Cerro Los Garambullos; 19°25'20'' N y 99°26'35'' W).	78

FIGURA 4.11	Detalle de un enclave elipsoidal de color verde claro en el afloramiento Cerro Los Garambullos (19°25'20" N y 99°26'35" W).	78
FIGURA 4.12	Detalle de líneas de flujo de magmático presentes en el afloramiento Cañada Carretero (19°19'00" N y 99°22'18" W).	79
FIGURA 4.13	Equipo de Espectrometría de masa con ionización térmica (Termo Finnigan TIMS).	84
FIGURA 5.1	Microfotografías de rocas volcánicas de la Sierra de las Cruces: (a) Detalle de la frontera entre la roca sin evidencias de desequilibrio y el enclave andesítico (SC52). (b) Fenocristales de plagioclasa con textura normal y de red en los bordes embebidos en una matriz microlítica (SC35). (c) Fenocristal de ortopiroxeno con borde de óxido de hierro (SC37). (d) Fenocristales de anfíbol reemplazado por óxido de hierro (SC43). (e) Fenocristales de plagioclasa en el enclave andesítico, se muestra textura anubarrada en los bordes (SC57). (f) Fenocristales de anfíbol presentes en el enclave andesítico (SC52).	86
FIGURA 5.2	Diagramas de clasificación TAS (Le Bas et al., 1986) para rocas volcánicas de la Sierra de las Cruces, para los sectores Norte (SCN), Centro (SCC) y Sur (SCS).	92
FIGURA 5.3	Diagramas de Harker correspondientes a MgO para rocas volcánicas de la Sierra de las Cruces, para los sectores Norte (SCN), Centro (SCC) y Sur (SCS).	93
FIGURA 5.4	Diagramas de Harker correspondientes a Cr para rocas volcánicas de la Sierra de las Cruces, para los sectores Norte (SCN), Centro (SCC) y Sur (SCS).	95
FIGURA 5.5	Diagramas de Harker correspondientes a Ba para rocas volcánicas de la Sierra de las Cruces, para los sectores Norte (SCN), Centro (SCC) y Sur (SCS).	96
FIGURA 5.6	Diagramas de Harker correspondientes a Nb para rocas volcánicas de la Sierra de las Cruces, para los sectores Norte (SCN), Centro (SCC) y Sur (SCS).	97
FIGURA 5.7	Diagramas de Harker correspondientes a La para rocas volcánicas de la Sierra de las Cruces, para los sectores Norte (SCN), Centro (SCC) y Sur (SCS).	98
FIGURA 5.8	Diagramas multi-elementos, normalizados a MORB, para las rocas volcánicas de los sectores norte, centro y sur de la Sierra de las Cruces. Valores de normalización de MORB en %m/m para elementos mayores y ppm para elementos traza (Rollinson, 1993): Sr= 120, K ₂ O= 0.15, Rb= 2.00, Ba=20.00, Nb= 3.50, Ce= 10.0, P ₂ O ₅ = 0.12, Zr= 90, Sm= 3.30, TiO ₂ = 1.50, Y=30.0, Yb= 3.4, Cr=250.	99

- FIGURA 5.9** Diagramas de lantánidos, normalizados a condrita, para las rocas volcánicas de la SC. Valores de normalización en ppm: La=0.329, Ce=0.865, Pr= 0.112, Nd=0.6300, Sm=0.203, Eu=0.77, Gd= 0.276, Tb= 0.047, Dy= 0.343, Hb= 0.070, Er= 0.225, Tm= 0.030, Yb= 0.220, Lu=0.034). 101
- FIGURA 5.10** Diagrama isotópico $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} - ^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para enclaves (E), rocas mezcladas (M) y dacitas sin evidencia de desequilibrio (S) de la Sierra de las Cruces Norte (SCN), Centro (SCC) y Sur (SCS). En el diagrama se incluyen los campos que ocupan las principales fuentes de manto oceánico, reportadas por Zindler y Hart (1986): PREMA = Manto Prevalente, HIMU = Manto con una alta relación U/Pb, BSE/PUM = Tierra Silicatada Global. Adicionalmente, el gráfico presenta una curva de mezcla entre MORB alterado y sedimentos de la placa de Cocos (Verma, 2001). 102
- FIGURA 5.11** Diagrama de la relación isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ versus Sr para las rocas volcánicas de la Sierra de las Cruces. Los superíndices indican: E = enclave, M = roca mezclada y S = dacita sin evidencia de desequilibrio. Si incluyen curvas de mezcla entre el enclave SC37a^E y las dacitas SC20^S y SC28^S. 103
- FIGURA 5.12** Diagramas de funciones discriminantes basados en relaciones logarítmicas de elementos mayores para rocas con alto sílice (Verma et al., 2011) aplicado a las rocas volcánicas de la SC. IA = arco insular, CA = arco continental, CR = rift continental y COL = zonas de colisión. El porcentaje reportado es el grado de efectividad en la identificación de un ambiente específico por cada diagrama. 107

ÍNDICE DE TABLAS

		PÁGINA
TABLA 2.1	Pruebas de discordancia para muestras normales univariadas para la evaluación de GRM (Velasco et al. 2001)	24
TABLA 2.2	Elementos identificados por la prueba ANOVA (a un nivel de confianza del 99%) con valores promedio de grupo analítico que muestran diferencias significativas con respecto al resto de los grupos	28
TABLA 2.3	Datos estadísticos iniciales y finales de composición química para la Bauxita BX-N	32
TABLA 2.4	Datos estadísticos iniciales y finales de composición química para la Diorita DR-N	34
TABLA 2.5	Datos estadísticos iniciales y finales de composición química para la Distena DT-N	36
TABLA 2.6	Datos estadísticos iniciales y finales de composición química para el Feldespato FK-N.	38
TABLA 2.7	Datos estadísticos iniciales y finales de composición química para el Granito GS-N	40
TABLA 2.8	Datos estadísticos iniciales y finales de composición química para el Microgabro PM-S	42
TABLA 2.9	Datos estadísticos iniciales y finales de composición química para la Serpentina UB-N	44
TABLA 2.10	Datos estadísticos iniciales y finales de composición química para la Dolerita WS-E.	46
TABLA 2.11	Elementos identificados por la prueba ANOVA (99% de confianza) para los que existe diferencia significativa de varianza (s^2) y/o media (\bar{x}) entre la composición química de MRG reportada por la literatura y la generada por el sistema UDASYS.	48
TABLA 4.1	Localización de los sitios de muestreo.	71
TABLA 5.1	Localización e información petrográfica de las muestras recolectadas	85
TABLA 5.2	Composición química y norma CIPW para enclaves magmáticos de la SC.	89
TABLA 5.3	Información isotópica para rocas volcánicas representativas de la SC.	90

TABLA 5.4	Ecuaciones de las funciones discriminantes de los diagramas propuestos por Verma et al. (2011) para caracterización tectónica de magmas félsicos.	104
------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

RESUMEN

En la primera parte de esta tesis, se presentan los resultados de una evaluación estadística de la composición más probable (parámetros de tendencia central y dispersión) para ocho Materiales de Referencia Geoquímica (MRG), disponibles actualmente en el Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG; Nancy, Francia): bauxita BX-N, diorita DR-N, sienita DT-N, feldespato de potasio FK-N, granito GS-N, microgabro PM-S, serpentina UB-N y dolerita WS-E. La metodología consistió en la preparación de bases de datos actualizadas de composición para cada MRG y su procesamiento estadístico. A cada base de datos se le aplicó, por elemento y con $n_i > 5$, un filtro estadístico consistente de variantes sencillas y compuestas de pruebas de desviación/extensión, Grubbs, Dixon y momentos de alto orden. Este procedimiento tuvo como objetivo detectar y en su caso, eliminar valores desviados en muestras de población que, según la teoría, tienden a distribuirse normalmente. Los datos de concentración obtenidos en esta evaluación se compararon con los valores de trabajo propuestos por el CRPG, generados a partir de un enfoque de parámetros de tendencia central (método robusto). Una evaluación estadística tipo ANOVA (a un nivel de confianza del 99%) indicó que, dependiendo del MRG, en 39% (BX-N) a 70% (UB-N) de los casos existen diferencias significativas en varianza de los valores de composición generados en este trabajo en relación con los propuestos en la literatura. En general, los valores de %Rsd generados durante el presente estudio son menores que aquellos reportados en la literatura.

En la segunda parte de este trabajo: Aplicación de información geoquímica e isotópica en el estudio de fenómenos magmáticos, cuyo propósito fue el identificar los procesos que dan lugar a una diversidad litológica en un complejo ígneo. En este caso se profundiza en la comprensión de los procesos magmáticos que operaron para el desarrollo de la Sierra de las Cruces, Cinturón Volcánico Mexicano (SC, CVM), mediante un análisis petrográfico, geoquímico e isotópico, en los cuales se encontró que las rocas de la SC presentan pruebas inequívocas de la operación de un proceso de mezcla de magmas incompleta durante su período de desarrollo (3.6 a 0.4 Ma). Evidencias tales como enclaves magmáticos, y textura de criba en algunos cristales, por el lado petrográfico. En el aspecto geoquímico los diagramas de Harker para elementos mayores (como se ha observado en las

rocas de la SC), reflejan un espectro de lotes discretos de magmas, producto de complejos procesos de mezcla entre los componentes finales máficos y félsicos. En cuanto a las relaciones isotópicas de Sr y Nd, los diferentes tipos de litologías presentan valores comparables, lo cual podría ser indicativo de que provienen de una misma fuente. Todas las muestras se ubican en el campo del “Arreglo del Manto”.

ABSTRACT

The present study shows the results of a statistical evaluation to establish reliable composition values (central tendency and dispersion parameters) for eight Geochemical Reference Materials (GRM) available from Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG; Nancy, France): bauxite BX-N, diorite DR-N, sienite DT-N, potashfeldspar FK-N, granite GS-N, microgabbro PM-S, serpentine UB-N, and dolerite WS-E. The methodology consisted in the preparation of updated composition data bases for each GRM and their statistical data processing. A statistical filter was applied in each element database with $n_i > 5$, consisting of simple and multiple deviation/spread, Grubbs, Dixon, and moments of high order variant tests. The objective of this procedure was to detect and to eliminate discordant outlier values in population samples that according to the theory, tend to be normally distributed. Concentration values obtained in this evaluation were compared with working values proposed by CRPG, which have been generated by applying a central tendency indicator approach (robust method). An ANOVA statistical evaluation (at 99% confidence level) indicated significant variance differences between the literatura working values and those generated in this work in 39% (BX-N) to 70% (UB-N) of studied cases. Values of %Rsd obtained in this work were generally lower in comparison with those reported by CRPG.

In the second part of this work: Application of geochemical and isotopic data in the study of magmatic phenomena, the purpose was to identify the processes that lead to a lithological diversity in igneous complex. In this case extend the understanding of magmatic processes that operated in the development of the Sierra de las Cruces, Mexican Volcanic Belt (SC, CVM), through an analysis by petrographic, geochemical and isotopic, in which it was found that the rocks the SC have unequivocal evidence of the operation of a process of incomplete magma mixing during its development (3.6 to 0.4 Ma). Evidence such as magmatic enclaves, and sieve texture in some crystals, on the petrographic study, in the geochemical, the Harker diagrams for major elements (as seen in the rocks of the SC) reflect a spectrum of discrete magma batches, the product of complex mixing processes between mafic and felsic end components. As for the isotopic ratios of Sr and Nd, the

different types of lithologies have comparable values, which could indicate that they come from one source. All samples were placed in the field of "Mantle Array".

1. INTRODUCCIÓN

En el presente trabajo se analizarán dos importantes aspectos de la Geoquímica: (1) Materiales de Referencia Geoquímica, cuya preparación, evaluación y aplicación son fundamentales para generar información geoquímica confiable; y (2) Aplicación de información geoquímica e isotópica en el estudio de fenómenos magmáticos, cuyo propósito es el identificar los procesos que dan lugar a una diversidad litológica en un complejo ígneo. A continuación se presenta un breve resumen sobre los dos temas a estudiar y, a partir de cada marco teórico, se definen los objetivos, las hipótesis y metodologías específicas a aplicar en este trabajo.

1.1 MATERIALES DE REFERENCIA GEOQUÍMICA (MRG)

La Geoquímica Analítica tiene por objetivo el análisis de los materiales geológicos, con precisión y exactitud, aplicando diversas técnicas instrumental (Potts, 1995). Uno de los temas más importantes a considerar dentro del análisis químico de materiales geológicos son los denominados Materiales de Referencia Geoquímica (MRG). Estos han sido definidos como muestras geológicas finamente pulverizadas, de una alta homogeneidad y con una composición geoquímica conocida con un alto grado de fiabilidad (Abbey, 1992; Potts, 1995; Lehnert et al., 2000; Jochum et al., 2005).

El problema crítico de la aplicación de los MRG sigue siendo el establecer el valor más probable de concentración para cada constituyente, información básica para realizar la evaluación de calidad analítica de un método particular. El proceso de asignación de composición de un MRG debe de considerar los siguientes puntos:

(a) *Información que integra las bases de datos:* Los valores más probables de concentración en GRM se establecen a partir de compilaciones de datos analíticos, determinados aplicando un gran número de métodos analíticos. Potts (1998).

(b) *Métodos de evaluación de las bases de datos:* La manera de estimar los valores más probables de concentración de cada constituyente en los MRG ha sido un tema controversial entre la comunidad geoquímica (e.g., Lister, 1982; Abbey y Rosseau, 1985; Flanagan, 1986; Abbey, 1992; Verma, 1997; Velasco y Verma, 1998). Las metodologías

aplicadas pueden clasificarse en tres grupos generales (Velasco y Verma, 1998): (1) método de “laboratorios selectos”, (2) métodos estadísticos basados en parámetros de tendencia central, y (3) métodos que involucran la detección y eliminación de valores erróneos. Es necesario realizar la evaluación de estas metodologías (Kane, 1991), especialmente al ser aplicadas en el estudio de MRG en los que se presentan elementos traza de importancia geoquímica en bajas concentraciones (e.g., basalto BIR-1, Flanagan, 1984; peridotita JP-1, Ando et al., 1987). La aplicación de MRG cuya composición fue establecida por medio de una metodología de evaluación inadecuada puede tener un efecto profundo en la incertidumbre del análisis para muestras desconocidas y en la interpretación geoquímica de las mediciones (Rollinson, 1993).

(c) *Composición propuesta del MRG*: En la mayoría de las compilaciones disponibles de MRG, los valores de concentración propuestos no van acompañados de parámetros estadísticos completos, especialmente valores de desviación estándar (e.g., Govindaraju y Roelandts, 1989; Potts et al., 1992). A pesar del poco interés para gran parte de la comunidad geocientífica, la incertidumbre de los datos analíticos es información esencial para establecer correctamente metodologías analíticas.

1.2 EVALUACIÓN ESTADÍSTICA DE MRG PREPARADOS POR LA ANRT/CRPG (*ASSOCIATION NATIONALE DE LA RECHERCHE TECHNIQUE/ CENTRE DE RECHERCHES PÉTROGRAPHIQUES ET GÉOCHIMIQUES*; FRANCIA)

A partir de este marco teórico, se plantea como objetivos de este trabajo: (a) contar con un conocimiento detallado sobre la evaluación de los MRG y (b) realizar la evaluación de la composición más probable en elementos mayores y traza para ocho MRG de tipo rocas ígneas, preparados por la ANRT/CRPG, aplicando una metodología de detección y eliminación de valores desviados.

Estos objetivos parten de las siguientes hipótesis de trabajo: (1) cada una de las etapas de un proceso analítico aplicado a materiales geológicos tiene una fuerte implicación en la calidad de la información analítica, y (2) para obtener los valores probables de composición de los materiales de referencia geoquímica es necesario la aplicación de una

metodología basada en criterios estadísticamente consistentes. La metodología aplicada para alcanzar los objetivos propuestos fue:

- (a) Realizar una revisión crítica sobre los diversos métodos utilizados para evaluar la concentración más probable de elementos mayores y traza en MRG
- (b) Aplicar a los datos el programa estadístico UDASYS (*Univariate Data Analysis System*; Díaz-González, 2008), que se basa en la detección y eliminación de valores desviados por medio de pruebas estadísticas, para establecer la composición más probable en los ocho MRG del ANRT/CRPG seleccionados, con un amplia distribución en laboratorios geoquímicas, para su posible aplicación en procesos de calibración analítica.

La descripción de este proceso de evaluación estadística y la discusión de los resultados se presenta en el capítulo 2 de esta Tesis. Es importante señalar que los resultados más importantes del proceso han sido documentados en la Revista Mexicana de Ciencias Geológicas (Marroquín-Guerra et al., 2009).

1.3 CINTURÓN VOLCÁNICO MEXICANO Y LA SIERRA DE LAS CRUCES

El Cinturón Volcánico Mexicano (CVM) es una provincia volcánica de 30 a 300 km de ancho y ~1,000 km de largo, ubicada entre los paralelos 19° y 21°, y se extiende desde las costas del Océano Pacífico hasta el Golfo de México (Demant, 1978; Robin, 1982; Verma, 1987; Ferrari et al., 1999; Gomez-Tuena et al., 2005). Esta provincia es probablemente la región de nuestro país que mayor atención ha tenido en las investigaciones geológicas, geofísicas y geoquímicas. Esta gran actividad científica está ampliamente justificada debido a: (1) en esta región se localizan importantes centros urbanos (e.g., Cd. de México, Guadalajara, Querétaro, Morelia, Puebla, Cuernavaca, Toluca); (2) se considera una zona de alto riesgo natural, que incluye eventos sísmicos, como el terremoto que ocurrió frente a las costas de Michoacán, el 19 de Septiembre de 1985 (UNAM Seismology Group, 1986) y erupciones volcánicas (e.g., Siebe et al., 1996); (3) en el se localizan importantes fuentes de energía geotérmica en México (e.g., campos geotérmicos de Los Azufres, La Primavera, Los Húmeros).

El desarrollo de un modelo de origen y evolución magmática del CVM es un tema complejo. La estrategia de estudio contempla el análisis detallado de las características mineralógicas, geoquímicas e isotópicas de cada complejo volcánico. En particular, la Sierra de las Cruces, ubicada en la parte central del CVM, debido a su litología dominada por magmas intermedios y ácidos, representa un área que permite el estudio de los procesos de evolución magmática.

La Sierra de las Cruces (SC) está delimitada por las coordenadas 18° 59' y 19°43' N; 99° 00', 99°40' W. Tiene una longitud de 110 km y un ancho y orientación variable en el centro del CVM. La SC limita al norte con la Sierra de las Masas e Iglesia Vieja, al sur con el volcán Ajusco, el Nevado de Toluca y la Sierra de Chichinautzin (SCH), al este con la Cuenca de México y al oeste con la Cuenca de Toluca.

Los primeros estudios estratigráficos en la SC y sus alrededores fueron realizados por Fries (1960) y Schlaepfer (1968). Posteriormente White y Valastro (1984), Heine (1984) y Delgado (1986) realizaron estudios geomorfológicos en la región. Por su parte, Delgado Granados y Martín del Pozzo (1993) realizaron un estudio de la estratigrafía de la parte sur de la Cd. De México, en donde se reconocieron tres unidades en la región del Plioceno Tardío:

- (a) *Formación Las Cruces*, definida como una serie de lavas dacíticas porfiríticas, dividida en dos miembros principales: (1) Brecha Piroclástica Cantimplora y (2) La Lava Dacítica Apilulco.
- (b) *Formación Ajusco*, constituida por Andesitas Porfídicas de color café rojizo.
- (c) *Grupo Chichinatzuin*, constituido por corrientes lávicas, tobas, brechas y materiales clásticos interestratificados de composición andesítica o basálticas

Por otra parte, Rangel-Álvarez (2006) llevó a cabo un estudio sobre la identificación y evaluación de procesos magmáticos en la parte S de la SC. En dicho trabajo se reporta que los procesos de asimilación-cristalización fraccionada y mezcla de magmas podrían explicar la diversidad magmática observada en la zona. Por su parte, Rodríguez-Saavedra (2007) reportó que un mecanismo de mezcla de magmas entre un polo dacítico y uno andesítico, acoplado a cristalización fraccionada, es el que controla la evolución magmática de este complejo volcánico.

Es importante señalar que, las erupciones volcánicas de los últimos 15 años han provocado la pérdida de ~28,000 vidas y han liberado $\sim 4.5 \times 10^3$ g de aerosol a la atmósfera, perturbando de manera notable a la atmósfera. La mayoría de estas erupciones están relacionadas con procesos de mezcla de magmas (*mingling* y *mixing*) en la cámara magmática justo antes de la erupción. Este proceso puede ser el causante de eventos grandes y explosivos (Sparks y Marshall, 1986), particularmente cuando un magma caliente y relativamente menos denso, proveniente del manto, interacciona con un magma frío, viscoso y rico en agua, el cual se encuentra almacenado en la corteza.

El estudio petrográfico realizado por Rodríguez-Saavedra (2007) ha mostrado la presencia de tres tipos de rocas: (a) lavas sin evidencia petrográfica de desequilibrio mineralógico, (b) lavas que muestran evidencias de mezcla de magmas y (c) enclaves andesíticos. El estudio geoquímico revela que las rocas analizadas se distribuyen en los campos de las andesitas y dacitas, cubriendo un intervalo de composición de $\text{SiO}_2 = 54\text{-}69\%$, según el diagrama de TAS y la norma CIPW. Los diagramas de Harker para elementos mayores se caracterizan por mostrar arreglos lineales generalmente con una pendiente negativa, que son indicativos de un proceso de mezcla. De forma similar, los diagramas Harker para elementos traza se caracterizan por mostrar arreglos lineales con pendientes negativas, aunque con mayor dispersión en comparación a los elementos mayores. Esto puede indicar que existen, por lo menos, dos polos máficos que generan líneas de mezcla, acompañados de procesos de cristalización fraccionada. Los patrones de lantánidos, normalizados a condrita, para las rocas estudiadas muestran un enriquecimiento en elementos ligeros y un patrón plano para pesados. Los diagramas multielementos normalizados al manto primordial se caracterizan por mostrar una distribución en “zig-zag” con una tendencia de disminución de la concentración con el incremento de la compatibilidad. Se evaluó cuantitativamente el proceso de mezcla de magmas, el cual puede ser modelado a partir de la composición química de los miembros finales, específicamente utilizando relaciones de elementos incompatibles. Diversos diagramas de variación que involucran relaciones de elementos incompatibles indican que la composición de las lavas en desequilibrio puede explicarse como resultado del proceso de interacción entre los dos polos de mezcla, acompañados por cristalización fraccionada.

Quintanilla-Garza (2008) continuó con los trabajos en el complejo, llevando a cabo una nueva campaña de muestreo y estudio con el fin de analizar a detalle las posibles fuentes y los procesos responsables del origen de estos magmas. El análisis petrográfico llevado a cabo por Quintanilla-Garza (2008) confirmó las observaciones previas de Rodríguez-Saavedra (2007), quien reportó la existencia de dos tipos de rocas en la SC: (a) *Lavas sin evidencia de desequilibrio*, las cuales de acuerdo al diagrama de clasificación TAS presentan una composición dacítica, y (b) *Lavas con evidencia de desequilibrio*, que presentan una composición principalmente andesítica, y en ellas es posible observar evidencias petrográficas de mezcla física de magmas o *mingling*, las cuales incluyen: enclaves magmáticos, plagioclasas con textura de criba, cuarzo con bordes de reacción y coexistencia de plagioclasa con textura normal y de criba.

Por medio de un análisis estadístico Quintanilla-Garza (2008) confirmó que existen diferencias estadísticamente significativas entre las dacitas en equilibrio y los enclaves andesíticos en cuanto a su química de minerales y en su composición química de roca total. Estas diferencias implican un origen petrogenético distinto.

Para la generación del polo dacítico Quintanilla – Garza (2008) propone un modelo de fusión parcial del 30-45% de la corteza inferior, a profundidades de ~9 – 30 km, un intervalo de temperatura de 620-665°C y condiciones hidratadas. Por su parte, el origen de los enclaves andesíticos relativamente ricos en MgO los relaciona a un proceso de fusión parcial, a 1000-1050°C y 1 GPa, de 5-25% de un manto metasomatizado, constituido por lertzolita de espinela rica en anfíbol y de características enriquecidas en elementos altamente incompatibles.

No obstante es necesario un estudio más detallado sobre los polos magmáticos observados en la SC, a fin de desarrollar un modelado geoquímico e isotópico del origen de estos y de sus procesos de interacción física y química.

1.4 APLICACIÓN DE INFORMACIÓN GEOQUÍMICA E ISOTÓPICA PARA EVALUAR PROCESOS MAGMÁTICOS EN LA SIERRA DE LAS CRUCES

Considerando este marco teórico, en este trabajo se planteó como objetivo el profundizar en la comprensión de los procesos magmáticos que operaron para el desarrollo

de la Sierra de las Cruces, Cinturón Volcánico Mexicano (SC, CVM). Las hipótesis de trabajo de las que se parte esta investigación se definieron de la siguiente manera: (1) Los polos magmáticos involucrados en la mezcla de magmas observados en la SC, tienen su origen en diferentes niveles de la corteza y (2) la interacción incompleta de estos magmas (*magma mingling*) da lugar a evidencias petrográficas y a una transferencia diferencial de los elementos en función de sus características geoquímicas, así como de los factores termodinámicos presión y temperatura.

La metodología para alcanzar el objetivo propuesto incluyó las siguientes etapas:

- (a) Realizar un muestreo que complementa el existente para la Sierra de las Cruces, Cinturón Volcánico Mexicano, dirigido especialmente hacia rocas que contengan enclaves andesíticos.
- (b) Complementar la información geoquímica existente sobre la Sierra de las Cruces con nuevos datos de elementos mayores y traza, así como de relaciones isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ y $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$.
- (c) Desarrollar un modelado geoquímico e isotópico sobre el proceso de mezcla incompleta de magmas en la Sierra de las Cruces.

La información detallada de este tema se presenta en los capítulos 3 y 4 de este documento. Cabe señalar que el financiamiento para realizar el estudio se obtuvieron a través del proyecto PAICyT-UANL CT1711-07 titulado “Caracterización Isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} - ^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ y procesos magmáticos en la Sierra de las Cruces, Cinturón Volcánico Mexicano”.

2. MATERIALES DE REFERENCIA GEOQUÍMICA (MRG)

2.1 ASPECTOS GENERALES DE LA CALIDAD EN LA QUÍMICA ANALÍTICA

La teoría de la Química Analítica define la calidad o confiabilidad (*reliability*) de los datos químicos de un material como aquellos que muestran los atributos de verdaderos, certeros, consistentes, probados, refutables y seguros (The Oxford Minireference Thesaurus, 1992). La calidad analítica será inversamente proporcional a la diferencia entre la composición química intrínseca de un material y la que se determina a través de diversos sistemas analíticos (Valcárcel y Ríos, 1999). Sin embargo, la composición verdadera del material generalmente no es accesible al analista. Por esta razón, el uso de referencias es imprescindible en las mediciones analíticas a través de procesos de calibración de equipos y métodos. La aplicación de estas referencias en los procesos de calibración es una parte importante de la Metrología en Química, la cual se define como los aspectos básicos relacionados a las medidas químicas, en donde se involucran términos claves que incluyen: trazabilidad, incertidumbre, estándares, calibración, etc. (Valcárcel et al., 1999).

Dentro de una visión metrológica de calidad existen dos tipos de referencias: (a) tangibles, representadas por materiales de referencia (con o sin certificación) y (b) intangibles, en las cuales se incluyen normas, guías o criterios. Por otra parte, las necesidades específicas de un cliente o interesado representarían el aspecto práctico de la calidad analítica. En la Figura 2.1 se presenta, en un esquema de bloques, las relaciones que existen entre la calidad metrológica y la aplicada.

En la literatura se ha definido que existen dos tipos de calidad analítica: (a) la *confiabilidad específica*, la cual se define como el intervalo de confianza dentro del cual se ubicaría la información analítica. Los valores de promedio (\bar{x}) y desviación estándar (s) podrían representar una estimación de la confiabilidad específica, considerando una distribución gaussiana para n datos, producto de un análisis en replica de una especie en un material particular; y (b) la *confiabilidad genérica*, la cual representa la confianza de que la información analítica obtenida sea cercana a la información intrínseca del material. Esta evaluación implica el análisis de un material de referencia, cuya composición se conoce de forma previa, aplicando alguna metodología de análisis concreta. En este caso la

confiabilidad es evaluada por medio de la comparación entre los valores experimentales (n_{exp} , $x_{exp} \pm s_{exp}$) y teóricos (n_{teo} , $x_{teo} \pm s_{teo}$) a través de pruebas estadísticas de tipo F y t-student (Miller y Miller, 1993).

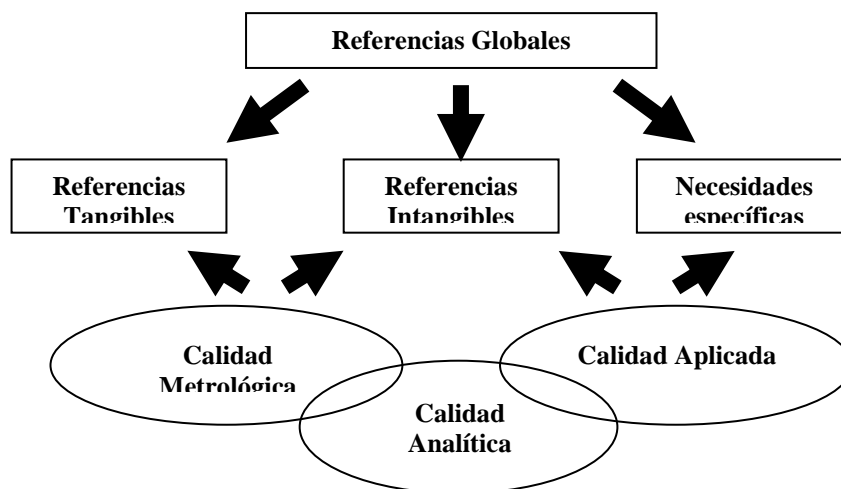


FIGURA 2.1. Esquema de bloques que muestra las relaciones que existen entre la calidad metrológica y la aplicada (Valcárcel y Ríos, 1999).

Parámetros como la trazabilidad e incertidumbre permiten también demostrar la calidad de los resultados analíticos. El Vocabulario Internacional de términos básicos y generales en Metrología, VIM, por sus siglas en inglés, define a la incertidumbre como un parámetro, asociado con el resultado de una medición que caracteriza a la dispersión de los valores que de manera razonable pueden ser atribuidos a la medición (ISO, 1993). Esta definición debe ser interpretada estableciendo un vínculo entre la trazabilidad y la incertidumbre. La trazabilidad es la propiedad que presenta un resultado de una medición cuando este puede ser relacionado a alguna referencia, usualmente un estándar nacional o internacional, a través de una cadena ininterrumpida de comparaciones donde todas ellas cuentan con su incertidumbre asociada (ISO/REMCO, 1994). Si la trazabilidad no ha sido asegurada mediante el uso de materiales de referencia de alta calidad en términos metrológicos, la corrección de todos los posibles errores sistemáticos de las medidas no puede ser garantizada y por ende sería imposible asegurar que el valor real se encuentre en el intervalo de confianza. De esta manera si el resultado cuantitativo analítico es expresado como Valor I \pm incertidumbre, cada analista deberá verificar que el Valor I sea trazable,

hasta donde sea posible, con una referencia reconocida internacionalmente. En la Figura 2.2 se presenta la cadena ininterrumpida de trazabilidad, que debe acompañar a todo proceso analítico (Maroto et al., 1999).



FIGURA 2.2. Pirámide metrológica clásica, donde se aprecia la cadena ininterrumpida que debe presentarse para que exista trazabilidad (Maroto et al., 1999).

En la química analítica el primer y más importante eslabón en la cadena de trazabilidad es la calibración del sistema de medición, mediante el empleo de materiales de referencia de valor conocido. La incertidumbre de esta calibración es por tanto el componente más importante y el que más contribuye en la incertidumbre total de un resultado analítico (Heydorn y Anglov, 2002). No solo errores relacionados al método analítico o al desempeño del analista están involucrados, existe una incertidumbre en los valores asignados a los materiales de referencia, la cual desafortunadamente no es indicada en la mayoría de ellos. Una nueva corriente en la química analítica aboga para que los organismos que producen los materiales de referencia sometan sus resultados a un estricto control analítico (ISO, 1993). En el siguiente apartado, se presenta una breve descripción

acerca de los materiales de referencia utilizados en el análisis de materiales geológicos, así como los métodos que se aplican para la evaluación de sus composiciones.

2.2 MATERIALES DE REFERENCIA GEOQUÍMICA: PREPARACIÓN, DISPONIBILIDAD Y APLICACIONES

La Geoquímica Analítica tiene por objetivo el análisis de los materiales geológicos, con precisión y exactitud, aplicando diversas técnicas instrumentales (Potts, 1995). Uno de los temas más importantes a considerar dentro del análisis químico de materiales geológicos son los Materiales de Referencia Geoquímica (MRG). Estos han sido definidos como muestras geológicas finamente pulverizadas, de una alta homogeneidad y con una composición geoquímica conocida con un alto grado de fiabilidad (Abbey, 1992; Potts, 1995; Lehnert et al., 2000; Jochum et al., 2005). Los primeros dos MRG distribuidos internacionalmente para su análisis fueron el granito G-1 y la diabasa W-1 en 1951 estos MRG fueron preparados con la intención de obtener resultados de muestras de rocas reales (Fairbairn, 1951). El programa de análisis de cooperación internacional de estas muestras continuó por más de dos décadas y sus resultados fueron publicados posteriormente (Flanagan, 1976). La información compilada evidenció una significativa dispersión de los datos como función del método y la localización de los laboratorios participantes. A pesar de las discrepancias en los primeros resultados, con el tiempo, estos MRG se convirtieron en una referencia base para el control geoanalítico y la investigación. Años más tarde, debido a que: (a) empezaron a escasear estos primeros MRG, (b) un incremento en la demanda de una mayor diversidad de materiales de calibración, y (c) un desarrollo espectacular de métodos instrumentales de análisis, los laboratorios geoquímicos en todo el mundo empezaron a preparar sus propios geoestándares para ser evaluados, algunos de ellos uniéndose para formar grupos internacionales de trabajo y compartir resultados. En los inicios de los años sesenta una gran cantidad de materiales de referencia fueron preparados por varias agencias, entre ellos los distribuidos por el *U.S. Geological Survey* (USGS), llamados USGS II, que consistían en un grupo de seis muestras: andesita AGV-1; basalto BCR-1; dunita DTS-1; granito G-2; granodiorita GSP-1 y peridotita PCC-1. (Flanagan, 1967, 1976). Otras agencias involucradas, hasta la actualidad, en este campo

incluyen al *Centre de Recherches Pétrographiques et Géochemiques* (CRPG), la *Association Nationale de la Recherche Technique* (ANRT), el *Geological Survey of Japan* (GSJ) y el *National Institute for Metallurgy of South Africa* (NIM).

Aunque en la actualidad los geoestándares son de origen natural (Jochum et al., 2005), en una etapa inicial se llevaron a cabo algunos intentos de preparar estándares sintéticos para simular sistemas reales. Sin embargo, la calidad de estos materiales no fue la apropiada para las necesidades del geoanálisis. Fairbairn y Schaire (1952) produjeron un vidrio estándar con una concentración comparable a la del granito G-1. Sin embargo, la dispersión analítica para este vidrio no fue superior a la establecida en la muestra natural. Posteriormente, el USGS (Myers et. al., 1976) y la ANRT (De la Roche y Govindaraju, 1973) prepararon vidrios estándares para el análisis de elementos traza. La volatilidad de algunos elementos durante la preparación del vidrio y la incompatibilidad de algunos elementos en la matriz vítrea fueron algunos inconvenientes para el uso de estos materiales como estándares. De esta forma, a partir de la década de los noventa, se considera que el mejor material de referencia es aquel compuesto de una roca real, libre de materiales extraños ó contaminación, y es representativo de la matriz de una roca específica de particular interés analítico (Potts, 1995).

La preparación de MRG es llevada a cabo por organizaciones oficiales guiadas por necesidades industriales y proyectos de investigación específicos. Debido a que se requiere de una gran inversión de tiempo, dinero y energía es imperativo evitar duplicar muestras ya existentes. De hecho un estudio preliminar es llevado a cabo por expertos tanto del área de la química como de la geología para seleccionar candidatos para MRG.

El cómo preparar los MRG depende de la naturaleza y cantidad de la muestra y de las facilidades que cada organización disponga. Hasta la fecha han sido producidos más 300 materiales de referencia geológica (Flanagan 1980, 1986, Govindaraju 1980, 1982, 1994, Abbey 1983, Kane 1992, Potts et. al 1992). Cabe mencionar que de estos solamente un reducido número encaja en lo que ISO llama materiales de referencia geológica certificados (MRGC) los cuales se distinguen de los MRG en que en estos la trazabilidad se encuentra perfectamente bien establecida. El procedimiento de preparación de los MRG es ilustrado en la Figura 2.3, más adelante se describirá de manera breve cada una de las etapas.

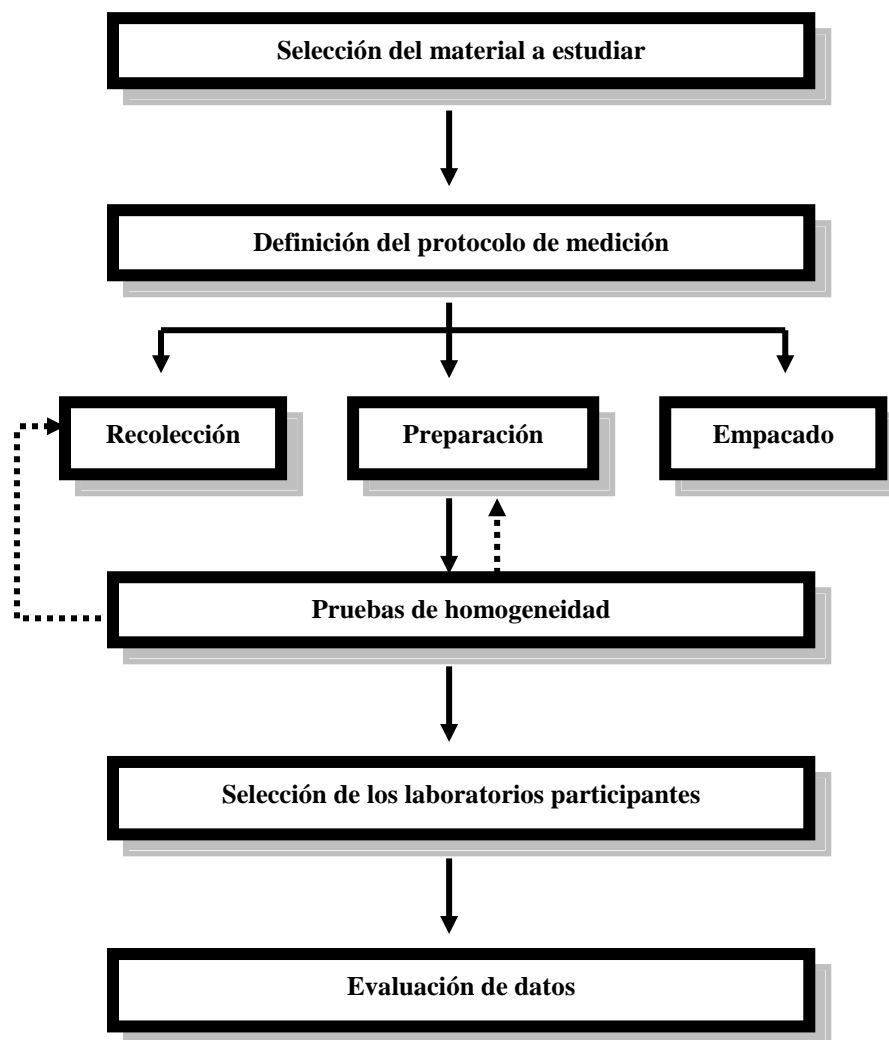


FIGURA 2.3. Esquema de bloques que muestra el procedimiento para la preparación de MRG.

El primer paso es definir el material del que se desea obtener el MRG así como los elementos de mayor importancia geoquímica. Existen dos tendencias en la selección de un nuevo material. La primera de ellas es desarrollar estos nuevos materiales con rocas en las cuales la matriz no ha sido adecuadamente representada aún. La justificación de esta tendencia es que el análisis de un MRG de un tipo de roca en específico no siempre puede ser usado como indicador del comportamiento de una técnica al analizar otro tipo de roca (Kane y Potts, 1999). La segunda tendencia es la que propone reemplazar las muestras existentes de uso popular que vayan terminándose. Por ejemplo, los basaltos BCR-1 y BHVO-1 preparados por USGS al ser agotados fueron reemplazados por los MRG basaltos BCR-2 y BHVO-2 para de esta manera no escasearan MRG para este tipo de roca.

Debido a que las rocas son materiales naturales en los cuales están comprimidos diferentes minerales con propiedades físicas y químicas contrastantes, existen algunas consideraciones que deben ser tomadas en cuenta en la selección del tipo de muestra y del área de recolección. Para poder seleccionar el área de muestreo es necesario realizar varias acciones: (a) revisión de reportes previos sobre la geología regional y geoquímica del área, (b) observar que la apariencia física de la muestra no muestra heterogeneidades obvias (venas, juntas, fallas, mineralizaciones, intemperismo, alteraciones, variación en el tamaño de granos), (c) realizar una recolección previa de muestras en cada posible localidad para ser analizadas (Kane y Potts, 1999). El área seleccionada será aquella en la cual las muestras presenten mayor homogeneidad y que la concentración de los elementos de interés cumplan con el criterio de “*fitness for purpose*” (Thompson y Lowthian, 1993). Es claro que muy pocas muestras naturales cumplirán con el requisito de ser completamente homogéneas, sin embargo la trituración para obtener un tamaño de grano adecuado y una subsiguiente molienda pueden minimizar pequeñas diferencias de composición. Una adecuada selección del área de muestreo puede asegurar que el material final será satisfactorio.

Una vez definido el sitio ideal donde se extraerá el material el siguiente paso es llevar a cabo un muestreo a gran escala. Cuánto material será recolectado depende de ciertas consideraciones: (a) en la práctica cerca del 50% del material recolectado se perderá o descartará en el proceso de preparación, (b) debe haber suficiente muestra para al menos diez o quince análisis y, (c) se debe considerar la cantidad de muestra que se necesitará para su caracterización. La norma ISO (1989) recomienda la recolección de entre 100 y 150 Kg, por otro lado el CRPG/ANRT recolecta arriba de 1000 Kg (De la Roche y Govindaraju, 1973). NIM por su parte recolecta cerca de 450 Kg (Russell et. al., 1968).

Una vez recolectado el material este es triturado y molido hasta un tamaño de partícula práctico con el fin de minimizar la heterogeneidad mineral presente en la roca. En esta etapa hay que tener cuidado porque demasiado tiempo de molienda de la muestra puede causar varios problemas como la posible contaminación por parte del equipo de molienda, el cambio de su composición por oxidación, así como la adsorción de humedad debido al pequeño tamaño de grano (Kane y Potts, 1999). Govindaraju et al. (1994) mencionan que debido a la sobremolienda las partículas se agrupan, provocando el aumento

del tamaño de grano por lo que ellos recomiendan un análisis microscópico previo al análisis químico. Para obtener el tamaño de grano deseado, se ha recomendado utilizar el criterio de que >95% del polvo debe pasar por tamices de malla de 62 μm , <5% debe quedar retenido entre las mallas de 120 μm y 62 μm y que menos del 0.1% debe quedar retenido por la malla de 120 μm (Govindaraju et al., 1994). Esto para evitar tener partículas de tamaños mayores que después deban ser retiradas pudiendo causar en este procedimiento problemas como contaminación y fraccionamiento debido a los efectos de tamaño de partícula/densidad (Flanagan, 1980, 1986).

Por último, el polvo es mezclado y separado para su empaquetamiento. La experiencia indica que periodos muy largos de mezcla no son recomendados debido a que pueden causar segregación de minerales. La norma ISO (1989) enfatiza el uso de splitters 1:1 y splitters rotatorios para minimizar efectos de segregación y asegurar que cada submuestra sea representativa de todo el lote. NIST y USGS empacan sus muestras en botellas de vidrio previniendo así posibles reacciones de oxidación y fotocálíticas. En cada etapa de este proceso se realizan pruebas de homogeneidad para asegurarse que el resultado final sea un polvo homogéneo (ISO, 1989).

El siguiente paso en el proceso de producción de MRG son las pruebas de homogeneidad. La homogeneidad se define como una condición de uniformidad con respecto a alguna propiedad, que debe presentar cualquier submuestra que provenga de una sola unidad de material de referencia o de varias diferentes unidades de material (ISO, 1989). Para materiales de referencia geoquímica, la propiedad de interés sería la concentración de algún analito. Para este efecto se lleva a cabo un análisis de varianza interlotes, la homogeneidad es asegurada cuando la relación de la varianza del componente muestreado entre la varianza del componente analítico es menor que la relación F crítica (Ingamells y Pitard, 1986). La relación F crítica está en función del nivel de confianza deseado y del número de grados de libertad con el que cada componente de la varianza es establecido.

De manera ideal para realizar las pruebas de homogeneidad se debe analizar una cantidad representativa de la muestra de interés mediante un método analítico exacto y

realizando un gran número de replicados para determinar los componentes tanto de la muestra como analíticos de la varianza (Kane, 1991).

En el caso del CRPG, para estudios de homogeneidad, se ha utilizado la espectrometría de emisión atómica de corriente directa (DC-AES, por sus siglas en inglés; Allcott y Lankin, 1975; Flanagan, 1976; Govindaraju, 1980). Durante 1960-1972, el CRPG probó la homogeneidad de sus muestras mediante la determinación de nueve elementos mayores y traza. A partir de 1973 se añadieron más elementos traza al estudio y, después de 1984, los elementos de tierras raras U y Th fueron incluidos en estas pruebas (Govindaraju, 1984, 1987).

La certificación de valores de referencia sea asegurada a través de la validación internacional utilizando métodos y laboratorios independientes. En cuanto a la selección de los laboratorios participantes en la medición del MRG, Thompson et al. (1996, 1998) propusieron la prueba internacional de competencia (*International Proficiency Test, GeoPT*) para establecer un control de calidad estándar entre laboratorios geoquímicos. Este procedimiento consiste en distribuir entre los laboratorios participantes una muestra de homogeneidad conocida (e.g., GRM), la cual debe ser analizada por medio de métodos analíticos bien establecidos y operados en condiciones de rutina. Los datos son enviados al comité organizador, quien les asigna una puntuación al compararlos con la “mejor estimación” del valor real de concentración. Este valor es la media de todos los valores disponibles, calculada por medio de métodos estadísticos robustos (e.g., Analytical Methods Committee, 1989a,b). De esta forma, los laboratorios participantes pueden evaluar la calidad de sus datos en comparación a otros grupos participantes y poder tomar, de ser necesario, medidas correctivas en sus métodos analíticos.

Sin embargo, el problema crítico de la aplicación de los GRM sigue siendo el establecer los valores más probables de concentración para cada constituyente, a partir de los cuales se realiza la asignación de calidad analítica. En este proceso de evaluación es necesario analizar tres aspectos básicos:

(a) Información que integra las bases de datos: Los valores más probables de concentración en GRM se establecen a partir de compilaciones de datos analíticos, determinados aplicando un gran número de métodos analíticos. Potts (1998), en un estudio acerca de las tendencias generales de análisis en la caracterización de la anortosita AN-G

(Govindaraju, 1980), el microgranito AC-E (Govindaraju, 1987), la dolerita WS-E (Govindaraju et al., 1994), y la ceniza volcánica OU-1 (Thompson et al., 1998), señaló que la fluorescencia de rayos-X (x-ray fluorescence, XRF) es el método más utilizado en el análisis de rutina de elementos mayores, mientras que para elementos traza la determinación se realiza comúnmente por medio de las espectrometrías de masas y de emisión atómica, acopladas inductivamente a plasma (ICP-MS, inductively coupled plasma mass spectrometry; ICP-AES, inductively coupled plasma atomic emission spectrometry). Por otro lado, es claro que cada resultado individual representa la suma de: (1) el valor verdadero, (2) la incertidumbre asociada a la medición, (3) la incertidumbre asociada al método analítico, y (4) la incertidumbre asociada al laboratorio. Sin embargo, los datos individuales para la mayoría de los GRM en uso actual son reportados normalmente sin la incertidumbre asociada y sin explicación acerca del control de calidad analítico de los métodos utilizados (Velasco - Tapia, 2001).

(b) Métodos de evaluación de las bases de datos: La manera de estimar los valores más probables de concentración de cada constituyente en los MRG ha sido un tema controversial entre la comunidad geoquímica (e.g., Lister, 1982; Abbey y Rosseau, 1985; Flanagan, 1986; Abbey, 1992; Verma, 1997; Velasco y Verma, 1998). Las metodologías aplicadas pueden clasificarse en tres grupos generales (Velasco y Verma, 1998): (a) método de “laboratorios selectos”, (b) métodos estadísticos basados en parámetros de tendencia central, y (c) métodos que involucran la detección y eliminación de valores erróneos. Es necesario realizar la evaluación de estas metodologías (Kane, 1991), especialmente al ser aplicadas en el estudio de MRG en los que se presentan elementos traza de importancia geoquímica en bajas concentraciones (e.g., basalto BIR-1, Flanagan, 1984; peridotita JP-1, Ando et al., 1987). La aplicación de MRG cuya composición fue establecida por medio de una metodología de evaluación inadecuada puede tener un efecto profundo en la incertidumbre del análisis para muestras desconocidas y en la interpretación geoquímica de las mediciones (Rollinson, 1993).

(c) Composición propuesta del MRG: En la mayoría de las compilaciones disponibles de MRG, los valores de concentración propuestos no van acompañados de parámetros estadísticos completos, especialmente valores de desviación estándar (e.g., Govindaraju y Roelandts, 1989; Potts et al., 1992). A pesar del poco interés para gran parte

de la comunidad geocientífica, la incertidumbre de los datos analíticos es información esencial para establecer correctamente metodologías analíticas. Por ejemplo, las calibraciones de XRF están basadas en modelos de regresión lineal entre datos de concentración de GRM y señales analíticas (Potts, 1995). Generalmente, en su construcción sólo es tomada en cuenta la incertidumbre de la señal fluorescente, que es en general menor a la de las concentraciones de MRG. Esto puede dar lugar a modelos de calibración deficientes, especialmente cuando valores de concentración erróneos controlan los valores de la pendiente.

2.3 MÉTODOS DE EVALUACIÓN DE DATOS ANALÍTICOS

En general, los valores de concentración utilizados para cada MRG son obtenidos por medio de tres metodologías:

(a) *Método de “Laboratorios Selectos”*

Los valores propuestos para cada MRG son calculados utilizando datos generados por un pequeño grupo de laboratorios de “excelencia” (Abbey, 1981). La base de este método es que se considera que los resultados presentados por algunos laboratorios eran más confiables que de otros. El método es aplicable cuando se tiene más de 10 resultados disponibles y los pasos consisten en: primero se clasifica cada valor como pobre, justo o bueno, acorde a su posición en una distribución normal. Resultados pobres son aquellos cuyos valores $X_i > (X + S)$ o $< (X - S)$, donde X y S son la media aritmética y la desviación estándar respectivamente de todo el grupo de valores. Después de eliminar los resultados clasificados como pobres, se recalcula la media y la desviación estándar del grupo de valores residual (X_1 y S_1). Los resultados justos son aquellos cuyos valores cumplen con la siguiente regla: $X_i > (X_1 + S_1)$ o $< (X_1 - S_1)$. Los resultados buenos son aquellos que quedan en el rango de $(X_1 - S_1) < X_i < (X_1 + S_1)$. Después cada laboratorio participante es asignado con una puntaje (R) basado en los valores buenos (N_G), justos (N_F) o pobres (N_P) con la ecuación $R = \frac{(N_G - N_P)}{(N_G + N_F + N_P)} \cdot 100$. Solo los laboratorios que obtengan un puntaje que exceda un nivel específico son usados para calcular el valor que se reportará de cada

elemento. Estos niveles específicos dependen de varios criterios, pero en general se utilizan los valores de aquellos laboratorios que obtienen los puntajes más altos debido a que un tercio o la mitad de sus valores fueron clasificados como buenos.

Este esquema presenta la desventaja de que la identificación de valores erróneos se realiza siguiendo criterios subjetivos introducidos por los autores (Dybczynski, 1980; Abbey y Rosseau, 1985) y por lo tanto no se basa en el uso de un método objetivo y riguroso lo cual es preferible en la solución de problemas científicos.

(b) *Método de los parámetros de tendencia central (accomodation approach)*

Se basan en la colección de un gran número de datos analíticos de varios laboratorios, la eliminación inicial de valores desviados obvios y la estimación de diversos indicadores de tendencia central (e.g., Abbey, 1992; Govindaraju, 1980, 1987; Govindaraju et al., 1994). Estos parámetros se consideran resistentes a valores erróneos u *outliers* (Ellis y Steele, 1982; Lister, 1982), que han sido definidos como observaciones que presentan una desviación marcada del resto de los otros elementos en una muestra de población (Grubbs, 1969). Los indicadores de tendencia central incluyen diferentes tipos de medias, algunos parámetros que se derivan de la mediana y diversas aproximaciones de la moda.

La *media geométrica* (X_G) de una muestra de población se define como la n-esima raíz del producto de los datos que la constituyen, $X_G = (x_1 * x_2 * \dots * x_n)^{1/n}$ (Rollinson, 1993). Sankar Das (1979) propuso que los datos de elementos traza compilados para MRG presentan una distribución log-normal y que X_G aproxima al valor más probable de concentración. Por otro lado, una serie de *medias de recorte* (i.e., *trimmed means*) han sido utilizadas para establecer la concentración más probable en MRG (Ellis y Steele, 1982; Lister, 1982). En estos procedimientos, la serie de datos analizados se ordenan en forma ascendente o descendente y entonces son simétricamente recortados, eliminando cantidades de datos en los extremos superior e inferior. El promedio de los datos remanentes se le conoce como *media de recorte de cuantil*. La fracción de datos eliminados define el nombre del cuantil. Por ejemplo, si se elimina 1/6 de los datos de ambos lados, el promedio resultante se define como la *media de recorte de hexil*.

La *mediana* (M) se define como el valor intermedio en un grupo de datos ordenados de forma ascendente o descendente. En una muestra de población cuyos datos se distribuyen normalmente, M se considera un estimador del valor central menos eficiente que la media aritmética (Jensen et al., 1997). Sin embargo, el uso de M se ha justificado cuando el número de datos disponibles es tan pequeño ($n < 5$), que no justifica una evaluación más elaborada (Lister, 1982). Si el valor más distante de la M es eliminado en forma iterativa hasta quedar con ≤ 3 datos, el valor promedio de los datos remanentes es el parámetro *mediana* (Ellis y Steele, 1982).

Así mismo, se ha reportado que la fuerza de las *medias de recorte* como indicadores de valor central se incrementa cuando ellas son combinadas con la mediana (M). Ellis y Steele (1982) determinaron que una de estas combinaciones, la *mediana Gastwirth* (GAS), es un indicador más eficiente de valor central en muestras de población sesgadas al compararla frente a la media aritmética, la mediana y diferentes medias de recorte. La GAS se define como $0.4*M + 0.3*(T_s + T_i)$, en donde T_s y T_i representan los valores extremos superior e inferior de los datos remanentes después de que se ha eliminado 1/3 de los valores iniciales superiores e inferiores (Lister, 1982). Otro parámetro de combinación es la *media ajustada Trimean*, la cual puede ser calculada según $0.5*M + 0.25*(Q_s + Q_i)$, en donde Q_s y Q_i representan los valores extremos superior e inferior de los datos remanentes después de que se ha eliminado 1/4 de los datos iniciales superiores e inferiores (Lister, 1982).

A su vez Christie y Alfsen (1977) sugirieron que la *moda* pueda ser utilizada como un indicador del valor recomendado en compilaciones de MRG. Ellos determinaron el parámetro *valor central Gamma* por ajuste de una polinomial de tercer orden a un histograma de los datos de concentración. El valor máximo de la polinomial sirve como un estimador de la moda de la distribución de datos. Esos mismos autores propusieron una segunda alternativa, a la que llamaron *moda de transformación Gamma* (Christie y Alfsen, 1977). En este modelo, los datos x_i originales son transformados a valores z_i , por medio de la ecuación $z_i = (x_i^\lambda - 1)/\lambda$ y en donde λ es el parámetro de transformación con un valor diferente de cero. El parámetro λ es estimado por una rutina iterativa para lograr que el coeficiente de sesgo (*skewness*) de los datos transformados sea < 0.001 . La media de los datos transformados se reconvierte a la inversa, para obtener la *moda de transformación*

Gamma. Por su parte, Ellis et al. (1977) propusieron el parámetro *moda dominante de grupo* (*dominant cluster mode*), cuyo cálculo involucra: (a) la eliminación inicial de los datos desviados a más de cuatro desviaciones estándar; (b) el recálculo de la media y la desviación estándar; (c) la repetición del proceso de eliminación, pero utilizando en cada ciclo un múltiplo menor de desviación estándar (e.g., 3.0, 2.6, 2.3, 2.0, 1.9, 1.8 ...), hasta que queden unos cuantos datos remanentes; (d) la media de estos datos es reportada como el mejor estimador de concentración. Esta secuencia de cálculo permite la aplicación de diversas variantes, por ejemplo: (a) aplicar el proceso hasta que los datos remanentes tengan el mismo valor, (b) realizar la evaluación en un número fijo de ciclos, (c) detener la eliminación cuando la cantidad de datos remanentes sea ≤ 5 o cuando se ha eliminado un cierto porcentaje.

La eficacia de estos estimadores robustos ha sido evaluada en función de su capacidad para: (a) resistir la influencia de datos contaminantes en la muestra (e.g., Ellis y Steele, 1982) o (b) generar una composición química de mayores cuya suma no discrepe de 100% ni presente problemas de compatibilidad de óxidos de hierro (Abbey, 1992). Sin embargo, Barnett y Lewis (1994) señalaron que los procedimientos de tendencia central tienen como problema básico que el evaluador requiere establecer, en ocasiones de forma subjetiva, la extensión del intervalo a considerar para realizar la evaluación de los parámetros. Otro problema de esta metodología radica en la dificultad para establecer los valores finales de media y del resto de parámetros estadísticos cuando las distintas medias y modas calculadas difieren de forma significativa.

(c) Métodos estadísticos que involucran detección de valores erróneo

Se lleva a cabo una amplia compilación de datos analíticos. Asumiendo que la mayoría de estas observaciones ($x_1, x_2, \dots, x_{n-1}, x_n$) pertenecen a una muestra de población F con distribución normal. La muestra está caracterizada por parámetros estadísticos de localización (media μ_F) y de escala (varianza σ_F^2), cuyos valores son desconocidos. Se asume además la existencia de un pequeño grupo de observaciones k independientes del modelo inicial F, pertenecientes a otra u otras muestras de población (G_a, G_b, \dots, G_m). Los parámetros estadísticos μ_G y σ_G^2 presentan diferencias con respecto a los que caracterizan a F. Los valores de μ_G pueden presentar sesgos positivos o negativos con respecto a μ_F ,

mientras que los valores de σ_G^2 siempre son mayores a σ_F^2 (Barnett y Lewis, 1994). La detección de los valores pertenecientes a las muestras G_a, G_b, \dots, G_m se lleva a cabo por medio de criterios estadísticos, se identifican y eliminan valores considerados erróneos. Finalmente, la concentración más probable de cada constituyente queda establecida con la media aritmética de los datos remanentes.

Varios autores han utilizado dos o tres veces la desviación estándar ($\pm 2s$ ó $\pm 3s$) como criterio de identificación de valores erróneos, sin tomar en cuenta el tamaño de la muestra (Stoch y Steele, 1978; Gladney y Roelandts, 1990; Gladney et al., 1991; Itoh et al., 1993; Imai et al., 1995). Sin embargo, en la literatura se ha criticado el uso de estos métodos como criterio de identificación (Barnett y Lewis, 1984; Taylor, 1990; Verma, 1997, 1998). Taylor (1990) sugirió que el criterio mucho más estricto de $\pm 4s$ podría utilizarse para identificar valores erróneos sin tomar en cuenta el tamaño de la muestra, lo cual es totalmente válido, ya que los valores críticos siempre se encuentran dentro de este límite.

Verma (1997) estableció un modelo de evaluación basado en la aplicación de dieciséis pruebas estadísticas, a un nivel de confianza del 99%, para la detección de *outliers* en muestras de población univariadas (Barnett y Lewis, 1994). El método combina la aplicación de pruebas $k = 1$ en forma consecutiva y de pruebas de bloque $k = 2, 3$ ó 4 . Fue aplicado al microgabro PM-S, que había sido evaluado previamente aplicando una metodología basada en parámetros de tendencia central (Govindaraju et al., 1994). Posteriormente, Verma et al. (1998) desarrollaron un programa de computo (SIPVADE) para aplicar diecisiete pruebas estadísticas para datos univariados, el cual fue utilizado en la evaluación de la dolerita WS-E, estudiado previamente por Govindaraju et al. (1994), y el suelo Soil-5, evaluado previamente por Dybczynski et al. (1979). En ambos casos, la mayoría de los nuevos valores de concentración presentaron menores incertidumbres que los obtenidos anteriormente.

Es importante señalar que la *International Organisation of Standardisation* (ISO) recomienda que los valores analíticos detectados como *outliers* no deben ser eliminados si no existe una razón analítica que explique tal discrepancia (Kane y Potts, 1997). Sin embargo, en las bases de datos inter-laboratorio existentes para los MRG disponibles en general no es posible establecer estas causas. Esto se debe a que hasta hace unos años los

laboratorios que contribuían con información analítica no reportaban información acerca de su aseguramiento y control de calidad. Entre los problemas más comunes se puede mencionar una falta de control de errores sistemáticos, una forma inadecuada de evaluar los límites de detección o reportar valores de concentración muy cercanos a los límites de detección (Kane, 1991). Sin embargo, Verma et al. (1998) dieron una explicación técnica para los valores erróneos detectados estadísticamente en WS-E, sobre la base del tipo de método analítico y al laboratorio contribuyente.

2.4 EVALUACIÓN DE MRG DEL CRPG

2.4.1 COMPILACIÓN DE LA BASE DATOS

Dentro de los objetivos del presente trabajo se propuso el contar con la composición más probable en elementos mayores y traza para los materiales de referencia geoquímica tipo rocas ígneas. Para esto se seleccionaron ocho MRG de amplio uso, preparados por el CRPG (*Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques*; Francia): bauxita BX-N, diorita DR-N, Distena DT-N, feldespato de potasio FK-N, granito GS-N, microgabro PM-S, serpentina UB-N y dolerita WS-E.

Las bases de datos fueron establecidas utilizando las observaciones individuales reportadas en las compilaciones más recientes de los MRG de CRPG: Govindaraju (1982, 1984) y Govindaraju y Roelandts (1989) para bauxita BX-N, diorita DR-N, Distena DT-N, feldespato de potasio FK-N, granito GS-N y serpentina UB-N; Govindaraju et al. (1994) para dolerita WS-E y microgabro PM-S. Adicionalmente, se realizó una búsqueda de trabajos publicados que incluyeran información analítica de los MRG bajo estudio, generada posterior a las compilaciones antes señaladas. Los trabajos fueron localizados utilizando como guía las revisiones bibliográficas anuales, a partir de 1990, de la revista *Geostandards and Geoanalytical Research* (Roelandts, 1990, 1991, 1992, 1993, 1994, 1995, 1996, 1997, 1998, 1999, 2000; Valladon, 2002, 2003, 2004, 2005, 2006; Jochum, 2007; Jochum et al., 2008). La evaluación estadística de los datos se llevó a cabo con el programa UDASYS (*Univariate Data Analysis System*; Díaz-González, 2008). UDASYS es un software especializado en la depuración de muestras estadísticas univariadas mediante 33

variantes pruebas de discordancia (Velasco et al., 2001). En otras palabras, la finalidad de este software es identificar datos desviados dentro de un conjunto de datos. En la detección de estos datos desviados el software aplica los nuevos valores críticos más precisos y exactos (para muestras univariadas de hasta 1000 datos) reportados por Verma et al. (2008).

Tabla 2.1 Pruebas de discordancia para muestras normales univariadas para la evaluación de GRM (Velasco et al. 2001)

Tipo estadístico ^a	Clave ^b	Descripción de la prueba ^c	Prueba estadística ^d	Significancia de la prueba ^e	Valores Evaluados ^f	Intervalo ^g			
						n_{\min}	n_{\max}		
Desviación /	N1	Superior	$(x_n - \bar{X})/s$	Grande	x_n	3	1000		
		Inferior	$(X - x_1)/s$		x_1	3	1000		
Expansión	N2	Extremo	$\text{Max} [(x_n - \bar{X})/s, (X - x_1)/s]$	Grande	x_n ó x_1	3	1000		
	N3	k = 2 Superior	$(x_n + x_{n-1} - 2\bar{X})/s$	Grande	x_n, x_{n-1}	5	1000		
		k = 3 Superior	$(x_n + x_{n-1} + x_{n-2} - 3\bar{X})/s$		x_n, x_{n-1}, x_{n-2}	7	1000		
		k = 4 Superior	$(x_n + x_{n-1} + x_{n-2} + x_{n-3} - 4\bar{X})/s$		$x_n, x_{n-1}, x_{n-2}, x_{n-3}$	9	1000		
		k = 2 Inferior	$(2X - x_1 - x_2)/s$		x_1, x_2	5	1000		
		k = 3 Inferior	$(3X - x_1 - x_2 - x_3)/s$		x_1, x_2, x_3	7	1000		
		k = 4 Inferior	$(4X - x_1 - x_2 - x_3 - x_4)/s$		x_1, x_2, x_3, x_4	9	1000		
Tipo Grubbs	N4	k = 1 Superior	S_n^2/S^2	Pequeño	x_n	4	1000		
		k = 2 Superior	$S_{n,n-1}^2/S^2$		x_n, x_{n-1}	4	1000		
		k = 3 Superior	$S_{n,n-1,n-2}^2/S^2$		x_n, x_{n-1}, x_{n-2}	6	1000		
		k = 4 Superior	$S_{n,n-1,n-2,n-3}^2/S^2$		$x_n, x_{n-1}, x_{n-2}, x_{n-3}$	8	1000		
	N16	k = 1 Inferior	S_1^2/S^2	Pequeño	x_1	4	1000		
		k = 2 Inferior	$S_{1,2}^2/S^2$		x_1, x_2	4	1000		
		k = 3 Inferior	$S_{1,2,3}^2/S^2$		x_1, x_2, x_3	6	1000		
		k = 4 Inferior	$S_{1,2,3,4}^2/S^2$		x_1, x_2, x_3, x_4	8	1000		
					Estadístico de Tietjen and Moore	Pequeño	x_n ó x_1	4	1000
Tipo	N7	Superior	$(x_n - x_{n-1})/(x_n - x_1)$	Grande	x_n	3	1000		
	N8	Extremo	$\text{Max} [(x_n - x_{n-1}) / (x_n - x_1), (x_2 - x_1) / (x_n - x_1)]$	Grande	x_n ó x_1	6	1000		
Dixon	N9	Superior	$(x_n - x_{n-1})/(x_n - x_2)$	Grande	x_n	4	1000		
		Inferior	$(x_2 - x_1)/(x_{n-1} - x_1)$		x_1	4	1000		
N10	Superior	$(x_n - x_{n-1})/(x_n - x_3)$	Grande	x_n	5	1000			
	Inferior	$(x_2 - x_1)/(x_{n-2} - x_1)$		x_1	5	1000			
N11	Par superior	$(x_n - x_{n-2})/(x_n - x_1)$	Grande	x_n, x_{n-1}	4	1000			
	Par inferior	$(x_3 - x_1)/(x_n - x_1)$		x_1, x_2	4	1000			
N12	Par superior	$(x_n - x_{n-2})/(x_n - x_2)$	Grande	x_n, x_{n-1}	5	1000			
	Par inferior	$(x_3 - x_1)/(x_{n-1} - x_1)$		x_1, x_2	5	1000			
N13	Par superior	$(x_n - x_{n-2})/(x_n - x_3)$	Grande	x_n, x_{n-1}	6	1000			
	Par inferior	$(x_3 - x_1)/(x_{n-2} - x_1)$		x_1, x_2	6	1000			
Momentos de alto orden	N14	Extremo	$[\sum(x_j - \bar{X})^3/ns^3]$; de $j=1$ a n	Grande	x_n ó x_1	5	1000		
	N15	Extremo	$[\sum(x_j - \bar{X})^4/ns^4] - 3$; de $j=1$ a n	Grande	x_n ó x_1	5	2000		

^a Clasificación propuesta por Tietjen y Moore (1972).

^b Claves de las pruebas son tomadas de Barnett y Lewis (1994).

^c Tipo de observaciones que están siendo evaluadas; k = número de datos a ser evaluados a la vez (1 a 4).

^d Parámetro a ser calculado para una prueba dada. Claves: n = número de datos de la muestra; $x_1, x_2 \dots x_{n-1}, x_n$ = datos individuales de la muestra; \bar{X} = media aritmética de los datos; s = desviación estándar de la muestra; los estadísticos N4 están definidos por la relación de la suma de los cuadrados de las desviaciones de la media para una muestra reducida (que se obtiene omitiendo las observaciones k más extremas) a la suma total de los cuadrados de desviaciones para los datos originales (S^2). Por ejemplo, $S_{n,n-1}^2$ representa la suma omitiendo el dato n, $S_{n,n-1}^2$ omitiendo los datos n y n-1, etc.

^e Esta columna indica cuando el estadístico debe ser grande o pequeño en comparación al valor crítico al 1% para una detección positiva de un valor discordante.

^f Valores de la muestra que están siendo evaluados por el estadístico.

^g Intervalo de observaciones para los que existen valores críticos de cada estadístico.

Un diagrama de flujo generalizado del funcionamiento del software UDASYs se muestra en la Figura 2.3.

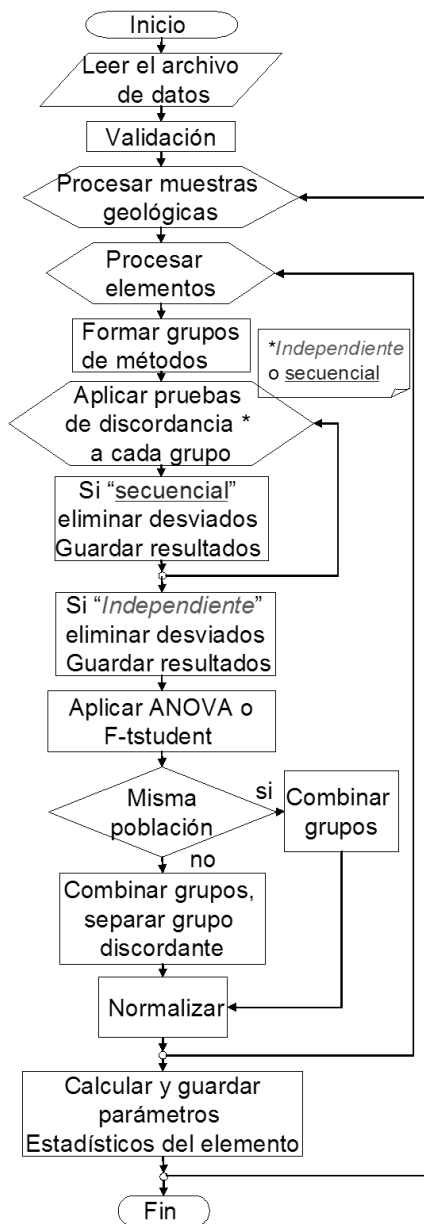


FIGURA 2.4. Diagrama de flujo del programa UDASYs

2.4.2 ESQUEMA ESTADÍSTICO

Primeramente, los datos individuales fueron ordenados por constituyente de forma ascendente de concentración y se establecieron parámetros estadísticos iniciales (n_i , \bar{x}_i , s_i). Adicionalmente, como lo recomiendan las normas de la ISO (1989; sección 8.3.4) y previo a la aplicación del esquema estadístico, se prepararon gráficos de distribución de frecuencia por constituyente. Aunque la mayor parte de las distribuciones se desvían en forma significativa de un comportamiento gaussiano, debido a la presencia de valores desviados, los datos constituyen aproximadamente bloques compactos. Esto implica la posibilidad de establecer un valor de consenso (ISO, 1989; sección 8.3.4.2). A continuación los datos individuales fueron categorizados por el software UDASYS dentro de ocho grupos analíticos (Velasco-Tapia et al., 2001): (1) métodos clásicos, (2) métodos de absorción atómica, (3) fluorescencia de rayos-X, (4) espectrometría de emisión, (5) métodos nucleares, (6) espectrometría de masas, (7) cromatografía y (8) procedimientos misceláneos.

A cada subgrupo analítico para cada elemento se le aplicaron pruebas de discordancia estadística en secuencia, según el esquema propuesto por Verma (1997). Este incluye las pruebas sugeridas por Barnett y Lewis (1994), en el siguiente orden: desviación/extensión (N1-N3), Grubbs (N4 y N16), Dixon (N7-N13) y momentos de alto orden (N14 y N15). En el momento en que una prueba detecta un dato desviado este es eliminado. De esta forma, cada prueba recibe el grupo depurado por las anteriores, con excepción de la primera (N1). Una vez normalizado cada uno de los grupos, se aplicó una prueba ANOVA (a un nivel de confianza del 99%) para establecer si los grupos corresponden a una misma población. Cuando el resultado de esta evaluación fue positivo, los datos se integraron en un grupo. En caso contrario, se separaron los grupos discordantes y el resto se combinó en un solo conjunto. Los conjuntos resultantes fueron normalizados aplicando nuevamente las pruebas de discordancia en secuencia. Finalmente, se calcularon el número de datos remanentes (n_f), número de valores desviados (O_t), parámetro de tendencia central (media, \bar{x}_f) y de dispersión (desviación estándar, s_f) de los conjuntos depurados. El software UDASYS generó reportes para cada muestra geológica bajo estudio, en donde se incluyeron datos estadísticos iniciales y finales globales y por grupo analítico, así como un

reporte de la eficiencia en la detección de valores desviados para cada prueba estadística. Una descripción más detallada de la lógica, estructura, funcionamiento y aplicabilidad del sistema UDASYS será presentada por Díaz-González (2008).

2.4.3 COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS MRG Y COMPARACIÓN CON LA LITERATURA

En comparación a la bases de datos en las que se basan las composiciones propuestas por el CRPG, las utilizadas por DODESYS presentaron, en general, un mayor número de datos de elementos mayores y traza, según el parámetro $100 * [(n_i - n_{lit})/n_{lit}]$.

La aplicación de la prueba ANOVA (a un 99% de confianza) identificó pocos casos en los cuales el valor de concentración de un elemento determinado aplicando un método analítico específico mostró una diferencia significativa con respecto a las magnitudes medidas aplicando las otras metodologías. El proceso dio por resultado la eliminación de ≤ 4 datos por muestra de población en la mayor parte de las evaluaciones (Tabla 2.2). Los casos más extremos de diferencia significativa entre métodos por MRG, que llevaron a descartar > 4 datos de la población original, incluyeron: (a) DR-N: MnO (métodos clásicos, $n = 11$, de una población total $n_i = 45$) y Cr (métodos clásicos, $n = 7$, y métodos nucleares, $n = 7$, de una población total $n_i = 48$); (b) FK-N: $Fe_2O_3^T$ (procedimientos misceláneos, $n = 12$, de una población total $n_i = 56$), MnO (métodos clásicos, $n = 7$, de una población total $n_i = 35$) y MgO (métodos clásicos, $n = 12$, de una población total $n_i = 37$); (c) GS-N: Cs (métodos nucleares, $n = 6$, de una población total $n_i = 10$); (d) PM-S: Na_2O (métodos de absorción atómica, $n = 16$, de una población total $n_i = 100$) y P_2O_5 (espectrometría de emisión, $n = 15$, de una población total $n_i = 80$); y (e) WS-E: Cu (fluorescencia de rayos-X, $n = 41$, y espectrometría de emisión, $n = 20$, de una población total $n_i = 87$) y Zn (fluorescencia de rayos-X, $n = 48$, de una población total $n_i = 92$).

La aplicación de las pruebas estadísticas de discordancia tuvo como resultado la detección de valores desviados en los siguientes casos: (a) BX-N: 24 de 54 elementos (44.4 %), (b) DR-N: 33 de 64 elementos (51.6%), (c) DT-N: 22 de 48 elementos (45.8%) (d) FK-N: 19 de 46 elementos (41.3%), (e) GS-N: 27 de 52 elementos (51.9%), (f) PM-S: 38 de 69 elementos (55.1%), (g) UB-N: 34 de 63 elementos (53.9%) y (h) WS-E: 47 de 64 elementos (73.4%). El porcentaje de datos detectados como desviados (%Ot) por cada MRG fue el

siguiente: (a) BX-N: 8 – 37%, excepto La (42%, $n_i = 12$), Sb (44%, $n_i = 9$) e Y (44%, $n_i = 9$); (b) DR-N: 8 – 44%, excepto MnO (51%, $n_i = 45$), H_2O^+ (47%, $n_i = 17$), Be (50%, $n_i = 10$) y Th (67%, $n_i = 15$); (c) DT-N: 8 – 40%, excepto MnO (69%, $n_i = 13$) y P_2O_5 (50%, $n_i = 20$); (d) FK-N: 6 – 32%, excepto MnO (46%, $n_i = 35$), MgO (62%, $n_i = 37$), Cu (46%, $n_i = 13$) y Pb (63%, $n_i = 19$); (e) GS-N: 3 – 36%, excepto Cs (60%, $n_i = 10$) e Y (42%, $n_i = 12$); (f) PM-S: 6 – 40%, excepto Cu (44%, $n_i = 27$) y Pb (43%, $n_i = 21$); (g) UB-N: 8 – 44%, excepto Al_2O_3 (46%, $n_i = 51$), K_2O (50%, $n_i = 34$), La (56%, $n_i = 9$), Eu (46%, $n_i = 11$), Lu (50%, $n_i = 10$) y Zr (57%, $n_i = 14$); (h) WS-E: 2 – 40%, excepto Cu (78%, $n_i = 87$), Sb (44%, $n_i = 9$) y Zn (64%, $n_i = 92$).

TABLA 2.2 Elementos identificados por la prueba ANOVA (a un nivel de confianza del 99%) con valores promedio de grupo analítico que muestran diferencias significativas con respecto al resto de los grupos

MRG / Grupo	MC	AA	FX	ES	MN	MS	CG	MM
BX-N	–	Yb (1), Zn (1)	Fe_2O_3 (1)	–	Zn (1)	–	–	–
DR-N	MnO (11), Cd (2), Cr (7), Sr (1), Yb (1)	P_2O_5 (2)	U (1)	MnO (3)	Cr (7)	–	–	C (1), Cd (1)
DT-N	K_2O (1)	–	Cl (2), F (1)	$Fe_2O_3^{\dagger}$ (1), K_2O (1)	–	–	–	–
FK-N	MnO (7), MgO (12)	–	MgO (1), Cs (1)	–	–	MnO (1), Cs (1)	–	$Fe_2O_3^{\dagger}$ (12), MgO (4)
GS-N	Li (1)	–	–	SiO_2 (1), Li (1)	Cs (6)	Th (1)	–	–
PM-S	$Fe_2O_3^{\dagger}$ (1), Na_2O (1), P_2O_5 (1)	Na_2O (16)	Pr (1)	P_2O_5 (15)	–	P_2O_5 (1)	–	–
UB-N	Cr (4)	–	F (1), Sb (1)	As (1), Sb (1)	B (2), Dy (1), Er (1)	–	–	–
WS-E	Cu (1), V (3)	V (4)	Cu (41), Dy (1), Pr (2), Sm (4), Ta (1), U (3), Yb (1), Zn (48)	Cu (20), S (1)	Ho (3), Tm (4), Zn (3)	CaO (1)	–	–

Cifra entre paréntesis indican número de datos de la muestra de población asociada a un grupo analítico. Líneas indican que la prueba ANOVA no detectó diferencias significativas entre los diferentes grupos analíticos.

Los valores promedio de concentración y parámetros adicionales para los MRG del CRPG antes y después de la aplicación del esquema de evaluación UDASYS se reportan en las Tablas 2.3-2.10. En los trabajos previos sobre estos MRG (Govindaraju, 1982, 1984; Govindaraju y Roelandts, 1989; Govindaraju et al., 1994) las bases de datos fueron procesadas estimando parámetros de tendencia central y derivando valores de trabajo.

Como se ha señalado, esta metodología presenta ciertas debilidades, por lo que es interesante comparar su eficiencia en relación a los resultados obtenidos aplicando el presente esquema estadístico.

Los valores de concentración (x_f) y los porcentajes de desviación estándar relativa ($\%Rsd_f = [s_f \cdot 100] / x_f$) obtenidos aplicando el sistema UDASYs fueron comparados con aquellos propuestos por el CRPG (x_{lit} y $\%Rsd_{lit}$). Inicialmente, se realizó una comparación directa de los parámetros, seguida por un análisis de tipo ANOVA.

Para BX-N, el método basado en pruebas de discordancias da lugar a valores de media que se caracterizan generalmente por mostrar $\%Rsd_f$ menores que aquellos obtenidos por métodos de tendencia central (Tabla 2.3; Figura 2.5 a). En pocos casos ocurre un comportamiento opuesto, siendo los más extremos los de CO₂ y Ce. Las medias generadas por UDASYs difieren en <20% con respecto a las propuestas por el CRPG (Figura 2.5 b), con excepción de U (-44.3%), FeO (38.5%), Sn (49.3%), Na₂O (100%) y Rb (288.9%). La prueba ANOVA reveló que el 41% de los datos presentó diferencias significativas en varianza, mientras que el 31% lo fue en relación a las composiciones propuestas para BX-N (Tabla 2.11).

En términos generales, los valores promedio de concentración para DR-N generados en este trabajo muestran $\%Rsd_f$ menores a los propuestos en la literatura (Tabla 2.4, Figura 2.6 a). Excepciones a este comportamiento se observan en los casos de Ba, As y Pr. Las medias obtenidas por UDASYs para este MRG difieren en <20% de las presentadas por el CRPG (Figura 2.6 b), excepto Ho (-24%), Ni (33.3), Sn (165), Pr (180%) y Mo (233%). Sin embargo, la prueba ANOVA indicó que en el 58% de los elementos existen diferencias significativas en cuanto a la varianza. Por otra parte, el 22% de los datos de concentración generados por UDASYs son estadísticamente distintos de los propuestos por el CRPG (Tabla 2.11).

En cuanto a la Distena DT-N, los valores de media producidos por el sistema UDASYs presentaron $\%Rsd_f$ menores o comparables a los de literatura (Tabla 2.5, Figura 2.7 a). Las medias propuestas en este trabajo difieren en <20% de las reportadas en literatura (Figura 2.7 b), con la excepción de Co (-94.8%), Yb (-84.8%), MnO (-77.5), Rb (-36.7%), H₂O⁺ (31.1%), MgO (110%), Y (112.1%), Cl (126.7%), Sb (140%), Sn (177.7%), CaO (250%) y Cs (438.5%). En el 46% de los componentes analizados se determinó que

existen diferencias significativas en relación a la varianza, mientras que un 23% de los casos mostró valores de concentración distintos según la prueba-t.

Para FK-N las medias propuestas presentan %Rsd_f menores o comparables a las medias reportadas en literatura (Tabla 2.6, Figura 2.8 a). Por otro lado, las medias obtenidas por medio del sistema UDASYs difieren en <20% de las sugeridas por el CRPG (Figura 2.8 b) con excepción de Ni (80%), Fe₂O₃ (150%), Yb (175%), Th (300%), F (300%), Hf (325%), Cl (500%), V (620%), Tb (900%), Y (1700%), Zr (2186%). Cabe mencionar que es en este MRG donde se aprecian las diferencias más marcadas en la composición química obtenida por las dos metodologías. La prueba-F detectó varianza estadísticamente contrastante para el 40% de los elementos, mientras que la prueba-t indicó diferencias significativas en 22% de los casos (Tabla 2.11).

Los %Rsd_f asociados a las medias obtenidas por UDASYs para el granito GS-N fueron menores a los sugeridos en la literatura (Tabla 2.7, Figura 2.9 a). En algunos casos se observa una tendencia opuesta, siendo los más significativos H₂O⁻, Cl, Dy, Cd y Nb. Los valores de medias generados por UDASYs difieren en <20% de las medias propuestas por el CRPG (Figura 2.9 b), con excepción de Sb (-51.4%), Dy (-41.9%), H₂O⁻ (-32), Cd (-22.5%) y Nb (42.9%). El 39% de las varianzas propuestas en este trabajo difieren significativamente con respecto a las sugeridas por el CRPG. Adicionalmente, el 29% de los valores promedio de UDASYs son estadísticamente distintos a los reportados en la literatura (Tabla 2.11).

Para PM-S se observó que los %Rsd_f obtenidos por medio del método basado en pruebas de discordancias fueron menores que los presentados en literatura (Tabla 2.8, Figura 2.10 a), siendo Y una marcada excepción. En cuanto a los valores de media, aquellos generados por UDASYs difieren en <20% de los reportados por el CRPG (Figura 2.10 b). Los valores que difieren de este comportamiento fueron los asociados a MgO (-24.8%), W (66.7%), U (100%), Th (100%) y As (150%). Aunque el 75% de los datos de concentración de UDASYs presenta una varianza estadísticamente diferente con respecto a la literatura, solo cuatro valores promedio (TiO₂, MgO, Ba y Li) difieren a aquellos propuestos por el CRPG (Tabla 2.11).

Los valores de concentración propuestos en el presente trabajo para UB-N presentan %Rsd_f menores a los propuestos anteriormente (Tabla 2.9, Figura 2.11 a). Las diferencias

entre las medias generadas por UDASYs y aquellas sugeridas por el CRPG son, en la mayoría de los casos, <50% (Figura 2.11 b). Sin embargo, se han encontrado excepciones a este comportamiento: P₂O₅ (-40%), Ho (111.1%), Ga (133.3%), Ce (150%), Gd (166.7%), Y (220%), Mo (390.9%), Be (400%) y U (471.4%). La prueba-F indicó que el 58% de los componentes de UB-N existen diferencias significativas en varianza. El 19% de los valores de concentración generados en este trabajo son estadísticamente diferentes a los reportados en la literatura (Tabla 2.11).

En el caso de WS-E, fue posible apreciar que en general la mayoría de los valores de concentración obtenidos mediante el sistema UDASYs presentaron %Rsd_f menores o comparables a los sugeridos por el CRPG (Tabla 2.10, Figura 2.12 a). Al comparar las medias de concentración finales, obtenidas por UDASYs, con las de literatura se encontró una diferencia <20% en la mayor parte de los casos (Figura 2.12 b). Una diferencia mayor fue observada solo para los casos de Pr (-43.5%), W (30%), F (75.9%) y Cd (85%). La prueba ANOVA detectó que en un 96% de los casos existen diferencias significativas en la varianza, mientras que solo cuatro valores promedio (SiO₂, TiO₂, Pr y Zr) difieren estadísticamente de los sugeridos por el CRPG (Tabla 2.11).

TABLA 2.3 Datos estadísticos iniciales y finales de composición química para la Bauxita BX-N

Elemento	n _i	x _i	s _i	%Rsd _i **	Ot	%Ot	n _f	x _f	s _f	%Rsd _f **	Límites de confianza 99%	
<i>(a) Elementos Mayores (% m/m)</i>												
SiO ₂	42	7.4	0.5	6.7	2	5	40	7.49	0.39	5.3	7.32	7.65
TiO ₂	32	2.43	0.23	9.5	0	0	32	2.43	0.23	9.5	2.32	2.55
Al ₂ O ₃	38	54.3	1.1	2.0	0	0	38	54.3	1.1	2.0	53.8	54.8
Fe ₂ O ₃	11	22.9	1.0	4.4	2	18	9	23.27	0.43	1.8	22.79	23.76
FeO	14	0.41	0.19	47.4	0	0	14	0.41	0.19	46.3	0.25	0.56
MnO	23	0.049	0.016	31.8	4	17	19	0.043	0.009	20.4	0.037	0.049
MgO	33	0.13	0.08	57.9	4	12	29	0.11	0.05	46.5	0.09	0.14
CaO	37	0.24	0.14	59.9	8	22	29	0.17	0.06	36.1	0.14	0.20
Na ₂ O	25	0.08	0.06	78.2	0	0	25	0.08	0.06	78.2	0.04	0.11
K ₂ O	30	0.065	0.029	44.6	0	0	30	0.065	0.029	44.6	0.050	0.079
P ₂ O ₅	20	0.14	0.06	41.5	2	10	18	0.126	0.037	29.4	0.100	0.150
CO ₂	6	0.49	0.23	46.5	0*	0	6	0.49	0.23	46.5	0.12	0.87
H ₂ O+	10	11.59	0.21	1.8	4	40	6	11.44	0.05	0.4	11.36	11.53
H ₂ O-	7	0.44	0.09	21.3	1*	14	6	0.41	0.06	14.6	0.30	0.51
ΣEM								100.844				
Fe ₂ O ₃ ^T	41	23.3	0.9	3.8	4	10	37	23.3	0.5	2.3	23.0	23.5
LOI	21	12.8	3.8	29.9	5	24	16	11.96	0.17	1.4	11.36	11.52
<i>(b) Elementos Traza (ppm)</i>												
La	17	410	140	33.6	5	29	12	360	22	5.9	340	380
Ce	17	550	80	14.2	0	0	17	550	80	14.2	500	600
Nd	10	160	26	16.0	0	0	10	160	26	16.0	134	186
Sm	12	20.7	3.7	17.6	4	33	8	22.7	0.9	4.1	21.5	23.8
Eu	14	4.1	0.5	11.3	0	0	14	4.1	0.5	11.3	3.8	4.5
Gd	7	19	5	27.2	1*	14	6	17.4	2.4	13.9	13.5	21.4
Tb	8	2.82	0.35	12.3	0	0	8	2.82	0.35	12.3	2.39	3.25
Dy	4	18.9										
Ho	1	3.4										
Er	1	9.5										
Tm	2	1.7										
Yb	13	14	13	91.0	5	38	8	10.7	1.1	10.4	9.3	12.0
Lu	9	1.64	0.37	22.5	3	33	6	1.73	0.10	5.9	1.6	1.9
B	5	49	29	58.9	0*	0	5	49	29	58.9		
Ba	13	46	25	54.6	4	31	9	32	6	17.0	26	39
Be	6	5.7	0.8	14.7	0*	0	6	5.7	0.8	14.7		
Co	23	44	32	72.5	5	22	18	35	5	14.7	32	39
Cr	27	310	70	22.9	2	7	25	300	50	17.8	270	330
Cs	6	1.7	2.3	140.7	0*	0	6	1.7	2.3	140.7		
Cu	19	18.0	4.0	21.8	3	16	16	17.9	2.1	11.7	16.4	19.5
Ga	9	74	17	22.8	5	56	4	68				
Hf	10	14.4	4.3	29.6	0	0	10	14.4	4.3	29.6	10.0	18.8
Li	7	38	13	33.7	0*	0	7	38	13	33.7	20	56
Nb	6	58	5	9.2	0*	0	6	58	5	9.2	49	66
Ni	24	198	34	17.0	4	17	20	192	15	7.7	182	201
Pb	22	170	70	41.7	8	36	14	133	10	7.5	125	141
Rb	10	14	11	74.3	3	30	7	9.2	3.4	37.0	4.4	13.9
Sb	10	22	22	103.9	4	40	6	7.7	1.5	19.6	5.2	10.2
Sc	11	60	10	16.1	0	0	11	60	10	16.1	50	69
Sr	19	106	18	16.7	4	21	15	113	9	8.0	106	119
Ta	9	4.5	0.8	18.2	2	22	7	4.14	0.31	7.4	3.71	4.57
Th	13	51	10	19.2	3	23	10	53.3	4.3	8.0	48.9	57.6
U	11	6.7	2.2	32.9	0	0	11	6.7	2.2	32.9	4.6	8.9
V	15	340	70	20.6	0	0	15	340	70	20.6	280	390
Y	9	120	40	34.5	4	44	5	114	5	4.5	104	125
Zn	25	85	38	44.9	5	20	20	75	12	15.8	67	82
Zr	19	510	80	16.2	4	21	15	541	31	5.7	517	565
Ag	3	0.6										
As	13	122	8	6.8	0	0	13	122	8	6.8	115	129
Au (ppb)	2	1.89										
Br	1	1										
C	2	670										
Cd	3	0.37										
Cl	3	41										
F	6	880	100	11.4	0*	0	6	880	100	11.4	710	1040
Hg (ppb)	5	123	24	19.2	0*	0	5	123	24	19.2	74	170
I	1	3										
In (ppb)	2	310										
Mo (ppb)	6	8.1	2.3	28.4	0*	0	6	8.1	2.3	28.4	4.3	11.8
Pd (ppb)	1	2.2										
Pt (ppb)	1	9.9										
S	2	127										
Se	4	0.056										
Sn	6	20	11	55.8	0*	0	6	20	11	55.8	1.6	37.8
Te (ppb)	1	390										
Tl	2	0.043										
W	3	7.1										

Claves: n_i = número de observaciones iniciales, x_i = media aritmética inicial, s_i = desviación estándar inicial, %Rsd_i = porcentaje de desviación estándar inicial, Ot = número de valores desviados detectados por UDASYS, %Ot = porcentaje de valores desviados detectados por UDASYS, n_f = número de observaciones finales, x_f = media aritmética final, s_f = desviación estándar final, %Rsd_f = porcentaje de desviación estándar final. Los siguientes elementos no fueron procesados debido a que N_i < 3: Dy, Tm, Au, Ag, C, Cd, Cl, S, Se, Tl y

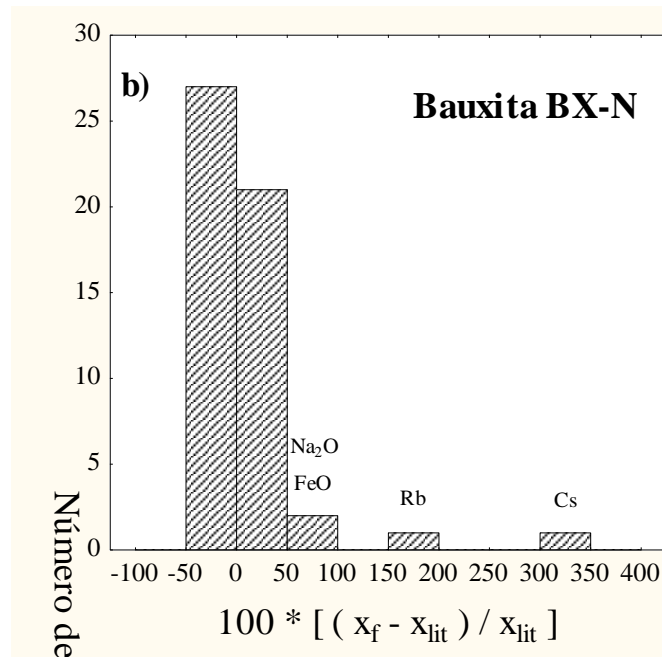
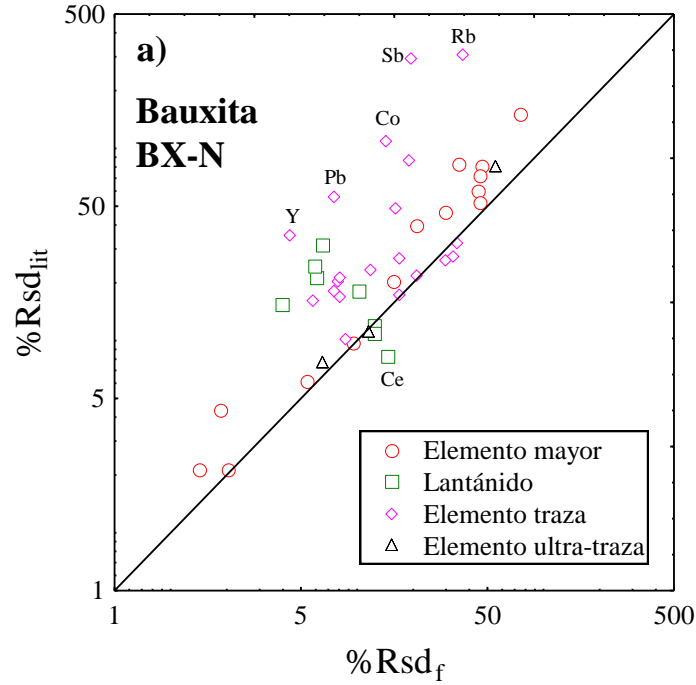


FIGURA 2.5. (a) Comparación %Rsd_f (desviación estándar relativa en %) obtenido en el presente trabajo para elementos mayores y traza en la bauxita BX-N (Tabla 2.3) con el %Rsd_{lit} reportado por el CRPG (<http://helium.crpq.cnrs-nancy.fr/SARM/geostandards>). La línea diagonal corresponde a un valor igual de %Rsd. (b) Histograma del % de la diferencia de concentración promedio (x_f) normalizada obtenida en este trabajo para elementos mayores y traza en la bauxita BX-N con respecto al valor reportado por el CRPG (x_{lit}).

TABLA 2.4 Datos estadísticos iniciales y finales de composición química para la Diorita DR-N

Elemento	n _i	x _i	s _i	%Rsd _i **	Ot	%Ot	n _f	x _f	s _f	%Rsd _f **	Límites de confianza 99%	
<i>(a) Elementos Mayores (% m/m)</i>												
SiO ₂	70	52.9	0.7	1.4	3	4	67	52.9	0.6	1.2	52.7	53.1
TiO ₂	70	1.08	0.08	7.3	7	10	63	1.087	0.042	3.9	1.073	1.101
Al ₂ O ₃	69	17.5	0.5	3.0	4	6	65	17.57	0.38	2.2	17.45	17.70
Fe ₂ O ₃	28	4.0	1.0	26.3	6	21	22	3.74	0.23	6.1	3.60	3.88
FeO	30	5.38	0.22	4.0	0	0	30	5.38	0.22	4.0	5.27	5.49
MnO	55	0.216	0.022	10.3	5	9	50	0.213	0.015	7.1	0.207	0.219
MgO	73	4.41	0.28	6.3	4	5	69	4.37	0.22	5.0	4.30	4.44
CaO	79	7.04	0.23	3.2	0	0	79	7.04	0.23	3.2	6.97	7.11
Na ₂ O	59	2.96	0.20	6.7	0	0	59	2.96	0.20	6.7	2.89	3.03
K ₂ O	70	1.71	0.10	5.8	5	7	65	1.72	0.07	4.2	1.69	1.74
P ₂ O ₅	45	0.258	0.041	15.9	5	11	40	0.249	0.024	9.6	0.239	0.259
CO ₂	9	0.11	0.06	56.6	0	0	9	0.11	0.06	56.6	0.04	0.18
H ₂ O+	19	2.1	0.5	22.3	5	26	14	2.24	0.11	5.1	2.15	2.33
H ₂ O-	18	0.28	0.10	35.4	0	0	18	0.28	0.10	35.4	0.21	0.35
ΣEM								99.859				
Fe ₂ O ₃ [†]	71	9.76	0.30	3.1	0	0	71	9.76	0.30	3.1	9.67	9.86
LOI	12	2.30	0.28	12.1	0	0	12	2.30	0.28	12.1	2.05	2.55
<i>(b) Elementos Traza (ppm)</i>												
La	37	21.2	3.2	15.3	6	16	31	20.9	1.3	6.2	20.3	21.6
Ce	42	46	6	13.8	4	10	38	44.8	4.2	9.4	42.9	46.6
Pr	17	5.54	0.43	7.7	2	12	15	5.54	0.26	4.7	5.35	5.74
Nd	34	23.0	2.1	9.1	0	0	34	23.0	2.1	9.1	22.0	24.0
Sm	34	5.2	0.5	9.3	5	15	29	5.29	0.23	4.4	5.17	5.41
Eu	32	1.46	0.17	11.6	4	13	28	1.47	0.08	5.3	1.43	1.51
Gd	27	4.8	0.8	16.4	4	15	23	5.1	0.5	9.3	4.8	5.3
Tb	22	0.79	0.19	24.6	4	18	18	0.78	0.06	7.4	0.74	0.82
Dy	17	4.3	0.9	20.4	4	24	13	4.70	0.27	5.7	4.47	4.93
Ho	16	0.89	0.17	18.9	5	31	11	0.942	0.034	3.6	0.909	0.974
Er	17	2.63	0.35	13.2	0	0	17	2.63	0.35	13.2	2.38	2.88
Tm	14	0.36	0.06	17.0	0	0	14	0.36	0.06	17.0	0.31	0.41
Yb	34	2.8	1.0	35.7	6	18	28	2.56	0.17	6.6	2.47	2.64
Lu	28	0.39	0.13	32.4	6	21	22	0.374	0.026	6.9	0.359	0.390
B	6	16	7	44.6	0*	0	6	16	7	44.6	4	28
Ba	54	400	80	20.4	10	19	44	380	20	5.3	370	390
Be	11	2.9	2.9	97.6	5	45	6	1.70	0.12	6.9	1.50	1.89
Co	51	36	8	23.2	6	12	45	35.0	3.7	10.6	33.5	36.4
Cr	55	41	10	24.5	4	7	51	39	6	16.3	37	41
Cs	20	6.6	1.0	16.4	4	20	16	6.21	0.33	5.3	5.97	6.46
Cu	49	49	7	14.3	5	10	44	50	5	9.8	48	52
Ga	20	23.4	4.0	17.1	4	20	16	21.9	2.0	9.3	20.4	23.3
Hf	16	3.2	0.6	17.4	0	0	16	3.2	0.6	17.4	2.8	3.7
Li	22	38	12	31.6	4	18	18	43	7	15.3	38	47
Nb	18	7.6	2.5	32.6	2	11	16	7.0	1.6	22.9	5.8	8.2
Ni	59	21	10	50.6	5	8	54	19	5	28.4	17	21
Pb	36	58	11	18.4	4	11	32	55	7	13.1	52	59
Rb	57	72	7	9.8	0	0	57	72	7	9.8	69	74
Sb	12	0.6	0.7	117.6	5	42	7	0.35	0.08	23.8	0.24	0.47
Sc	20	28.3	2.9	10.3	0	0	20	28.3	2.9	10.3	26.4	30.1
Sr	65	400	50	11.6	6	9	59	397	21	5.2	390	400
Ta	14	0.68	0.14	21.1	0	0	14	0.68	0.14	21.1	0.56	0.79
Th	24	5.8	3.8	65.0	7	29	17	4.87	0.23	4.8	4.71	5.04
U	17	1.48	0.17	11.7	1	6	16	1.51	0.12	7.9	1.42	1.60
V	38	218	32	14.8	4	11	34	230	20	8.8	220	236
Y	32	28	6	20.6	0	0	32	28	6	20.6	25	31
Zn	54	146	16	10.9	5	9	49	144	11	7.6	140	149
Zr	41	129	23	18.1	6	15	35	130	10	7.5	123	132
Ag (ppb)	6	0.6	0.5	88.7	0*	0	6	0.6	0.5	88.7	0.3	0.8
As	14	3.2	1.2	35.3	0	0	14	3.2	1.1	35.3	2.3	4.2
Au (ppb)	4	1.5										
Bi	3	0.467										
Br (ppb)	1	1.51										
C	1	105										
Cd	6	2.0	1.6	79.3	1*	17	5	1.6	1.4	87.5	0.8	2.4
Cl	10	390	80	21.8	2	20	8	424	38	9.0	380	470
F	15	550	130	23.8	0	0	15	550	130	23.8	450	650
Ge (ppb)	2	1.68										
Hg	8	0.021	0.013	63.6	0	0	8	0.021	0.013	63.6	0.005	0.037
I (ppb)	3	104										
Mo	8	2.4	2.1	85.4	4	50	4	0.8				
S	5	350	70	19.5	0*	0	5	350	70	19.5	209	490
Se	5	0.0810	0.0010	1.2	0*	0	5	0.0810	0.0010	1.2	0.0789	0.0831
Sn	7	4.8	2.9	59.7	0*	0	7	4.8	2.9	59.7	0.8	8.9
Te (ppb)	2	16.3										
Tl	3	0.77										
W	9	140	50	35.7	3	33	6	131	7	5.1	120	140

Para claves consultar la Tabla 2.3. Los siguientes elementos no fueron procesados debido a que N_i < 3: Tm, Cd, Se, Bi y C.

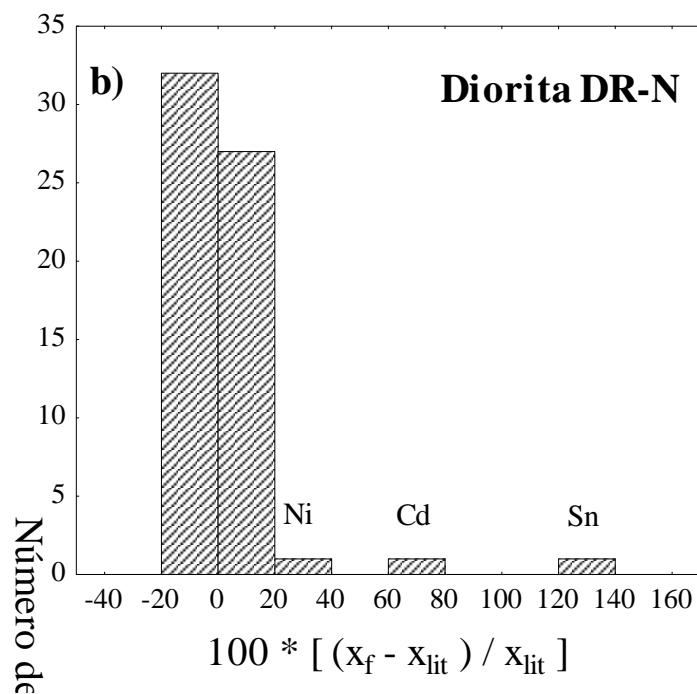
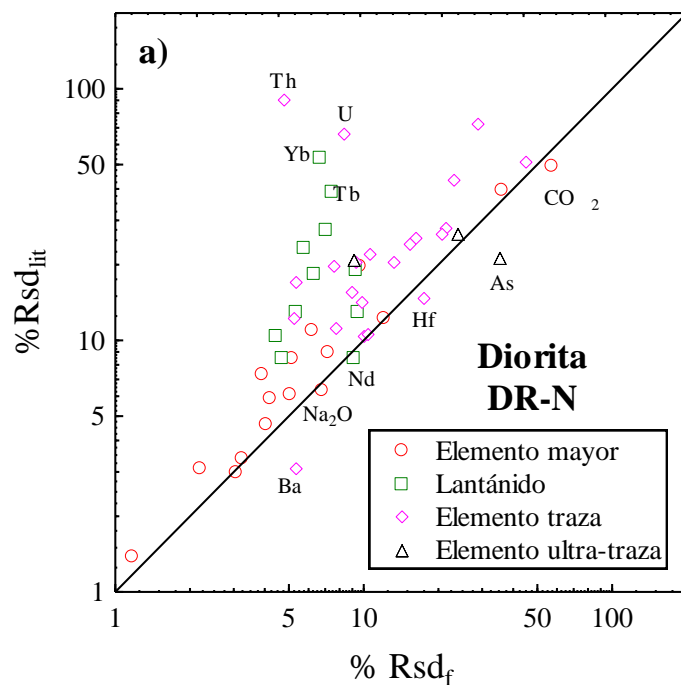


FIGURA 2.6 (a) Comparación %Rsd_f (desviación estándar relativa en %) obtenido en el presente trabajo para elementos mayores y traza en la diorita DR-N (Tabla 2.4) con el %Rsd_{lit} reportado por el CRPG (<http://helium.crpq.cnrs-nancy.fr/SARM/geostandards>). La línea diagonal corresponde a un valor igual de %Rsd. (b) Histograma del % de la diferencia de concentración promedio (x_f) normalizada obtenida en este trabajo para elementos mayores y traza en la diorita DR-N con respecto al valor reportado por el CRPG (x_{lit}).

TABLA 2.5 Datos estadísticos iniciales y finales de composición química para la Distena DT-N

Elemento	n _i	x _i	s _i	%Rsd _i **	Ot	%Ot	n _f	x _f	s _f	%Rsd _f **	Límites de confianza 99%	
<i>(a) Elementos Mayores (% m/m)</i>												
SiO ₂	35	36.4	0.9	2.5	3	9	32	36.4	0.6	1.6	36.1	36.7
TiO ₂	31	3	11	325.2	5	16	26	1.40	0.10	7.6	1.31	1.43
Al ₂ O ₃	37	58.9	1.3	2.2	4	11	33	59.3	0.6	1.1	59.0	59.6
Fe ₂ O ₃	13	0.54	0.14	26.2	0	0	13	0.54	0.14	26.2	0.42	0.66
FeO	11	0.11	0.08	68.6	0	0	11	0.11	0.08	68.6	0.04	0.18
MnO	13	0.013	0.016	121.6	9	69	4	0.0018				
MgO	31	0.10	0.08	78.0	5	16	26	0.084	0.044	52.5	0.060	0.108
CaO	31	0.14	0.11	76.1	0	0	31	0.14	0.11	76.1	0.09	0.20
Na ₂ O	23	0.052	0.042	80.5	4	17	19	0.036	0.019	53.4	0.023	0.049
K ₂ O	32	0.20	0.30	153.1	6	19	26	0.119	0.016	13.7	0.110	0.128
P ₂ O ₅	21	0.16	0.21	136.2	4	19	17	0.082	0.027	32.3	0.064	0.101
CO ₂	2	2.28										
H ₂ O+	8	1.05	0.40	38.2	0	0	8	1.05	0.40	38.2	0.56	1.55
H ₂ O-	7	0.15	0.06	38.6	0*	0	7	0.15	0.06	38.6	0.07	0.22
ΣEM								100.0828				
Fe ₂ O ₃ ¹	33	0.62	0.18	28.9	0	0	33	0.62	0.18	29.0	0.54	0.71
LOI	14	1.44	0.14	10.0	0	0	14	1.44	0.14	10.0	1.32	1.56
<i>(b) Elementos Traza (ppm)</i>												
La	13	92	21	22.9	4	31	9	90.3	3.7	4.1	86.2	94.4
Ce	15	138	15	10.8	0	0	15	138	15	10.8	127	150
Pr	2	15										
Nd	13	49	9	18.7	0	0	13	49	9	18.7	41	57
Sm	12	8.4	0.5	6.5	0	0	12	8.4	0.5	6.5	7.9	8.8
Eu	11	1.45	0.15	10.2	3	27	8	1.38	0.05	3.6	1.31	1.44
Gd	8	5.6	1.1	19.1	2	25	6	5.02	0.38	7.5	4.39	5.64
Tb	7	0.58	0.13	22.9	0	0	7	0.58	0.13	22.9	0.40	0.77
Dy	5	2.9	1.0	35.3	1*	20	4	2.45				
Ho	2	0.4										
Er	3	0.83										
Tm	2	0.14										
Yb	11	0.9	0.5	50.8	4	36	7	0.66	0.12	18.6	0.49	0.83
Lu	8	0.147	0.041	27.6	4	50	4	0.122				
B	3	15										
Ba	16	109	44	40.5	0	0	16	109	44	40.5	76	141
Be	2	0.52										
Co	19	15	5	32.5	5	26	14	13.8	2.2	16.0	12.0	15.6
Cr	20	260	60	23.4	1	5	19	250	45	17.8	220	280
Cs	5	0.6	0.8	142.4	2*	40	3	0.121				
Cu	14	10	3.5	35.2	2	14	12	8.9	2.2	25.1	6.9	10.9
Ga	8	29	5	16.5	0	0	8	29	5	16.5	23	35
Hf	11	10.0	1.1	11.2	0	0	11	10.0	1.1	11.2	8.9	11.0
Li	4	35										
Nb	4	35										
Ni	16	19	8	40.6	4	25	12	15.7	3.0	18.9	13	18
Pb	16	31	12	39.9	5	31	11	27.0	2.8	10.2	24.4	29.6
Rb	12	6.5	4.3	67.0	4	33	8	4.1	1.0	24.3	2.9	5.3
Sb	10	0.5	0.5	111.7	4	40	6	0.207	0.015	7.2	0.182	0.231
Sc	9	2.21	0.23	10.4	0	0	9	2.21	0.23	10.4	1.95	2.47
Sr	17	29	12	40.2	0	0	17	29	12	40.2	21	38
Ta	9	2.77	0.39	14.1	0	0	9	2.77	0.39	14.1	2.33	3.20
Th	13	13.4	4.3	31.2	5	38	8	12.0	0.6	5.0	11.3	12.8
U	11	2.0	0.6	27.5	0	0	11	2.0	0.6	27.5	1.5	2.6
V	8	153	33	21.7	0	0	8	153	33	21.7	112	195
Y	10	11	5	44.0	0	0	10	11	5	44.0	6	17
Zn	18	35	17	49.2	4	22	14	27	5	19.7	22	31
Zr	18	350	90	27.1	4	22	14	355	41	11.6	322	388
Ag (ppb)	1	52										
As	3	0.21										
Au (ppb)	5	3.2	1.5	48.2	0*	0	5	3.2	1.5	48.2	0.1	6.3
Br	1	0.07										
C	2	51										
Cd	3	0.3										
Cl	5	60	50	79.3	0*	0	5	60	50	79.3	27	92
F	6	61	27	44.6	0*	0	6	61	27	44.6	16	106
Ge	1	0.47										
Hg (ppb)	2	46										
In (ppb)	2	8.5										
Mo	5	0.35	0.43	120.8	1*	20	4	0.17				
Pt (ppb)	1	20										
S	3	141										
Se	5	0.043	0.023	54.0	0*	0	5	0.043	0.023	54.0	0.001	0.092
Sn	4	5.6										
Te (ppb)	1	10										
W	4	98.75										

Para claves consultar la Tabla 2.3. Los siguientes elementos no fueron procesados debido a que N_i < 3: Dy, B, Ba, Be, Li, Nb, Ag, C, Cd, S, Se y W.

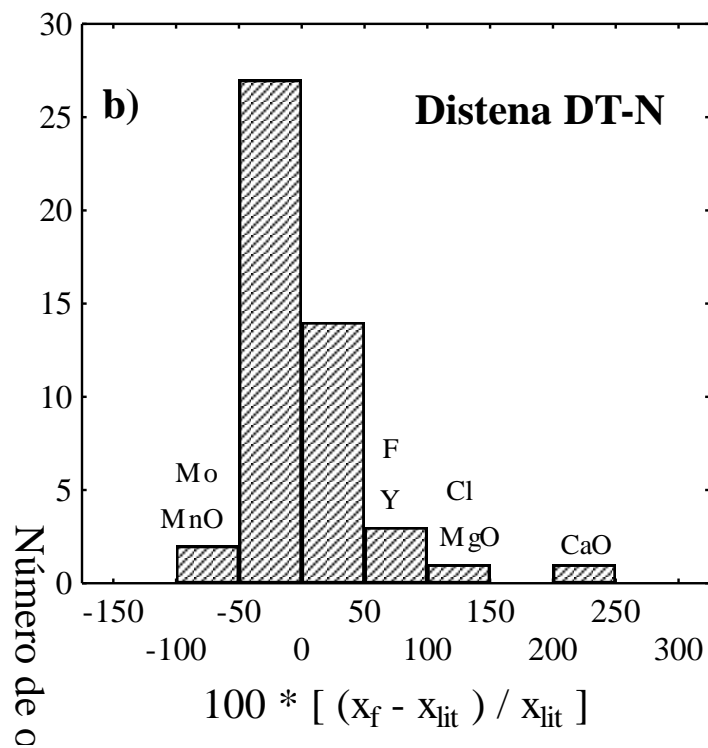
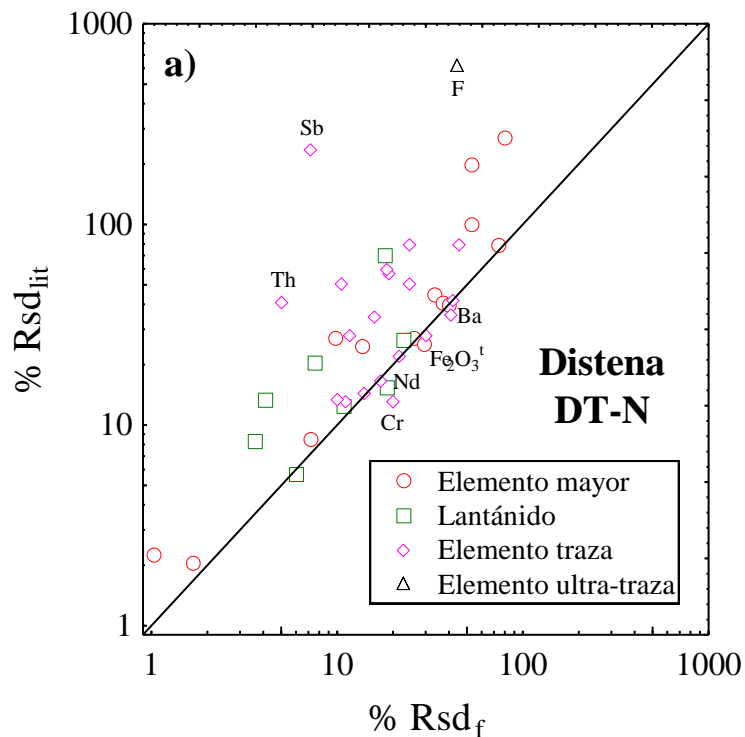


FIGURA 2.7 (a) Comparación %Rsd_f (desviación estándar relativa en %) obtenido en el presente trabajo para elementos mayores y traza en la Distena DT-N (Tabla 2.5) con el %Rsd_{lit} reportado por el CRPG (<http://helium.crpq.cnrs-nancy.fr/SARM/geostandards>). La línea diagonal corresponde a un valor igual de %Rsd. (b) Histograma del % de la diferencia de concentración promedio (x_f) normalizada obtenida en este trabajo para elementos mayores y traza en la Distena DT-N con respecto al valor reportado por el CRPG (x_{lit}).

TABLA 2.6 Datos estadísticos iniciales y finales de composición química para el Feldespato FK-N.

Elem	n _i	x _i	s _i	%Rsd _i **	Ot	%Ot	n _f	x _f	s _f	%Rsd _f **	Límites de confianza 99%	
<i>(a) Elementos Mayores (% m/m)</i>												
SiO ₂	61	65	0.7	1.1	4	7	57	65.1	0.5	0.8	64.9	65.3
TiO ₂	33	0.038	0.039	104.8	4	12	29	0.026	0.020	75.4	0.016	0.037
Al ₂ O ₃	61	18.6	0.5	2.9	0	0	61	18.6	0.6	2.9	18.5	18.8
Fe ₂ O ₃	8	0.050	0.033	64.9	0	0	8	0.050	0.033	64.9	0.010	0.091
FeO	10	0.071	0.042	59.5	0	0	10	0.071	0.042	59.5	0.028	0.114
MnO	36	0.0050	0.0031	62.8	0	0	36	0.0050	0.0031	62.8	0.0036	0.0064
MgO	38	0.05	0.06	111.2	20	53	18	0.0107	0.0043	40.7	0.0077	0.0136
CaO	57	0.14	0.07	51.3	13	23	44	0.115	0.029	25.3	0.103	0.127
Na ₂ O	58	2.56	0.19	7.3	5	9	53	2.55	0.12	4.8	2.50	2.59
K ₂ O	66	12.9	0.5	3.5	2	3	64	12.9	0.5	3.5	12.8	13.1
P ₂ O ₅	41	0.035	0.036	100.5	7	17	34	0.025	0.014	55.6	0.018	0.031
CO ₂	5	0.09	0.08	89.1	0*	0	5	0.09	0.08	89.1	0.07	0.12
H ₂ O+	22	0.31	0.14	45.0	0	0	22	0.31	0.14	45.0	0.22	0.39
H ₂ O-	22	0.16	0.10	60.4	4	18	18	0.12	0.05	42.1	0.09	0.16
ΣEM								99.9727				
Fe ₂ O ₃ ¹	58	0.13	0.14	104.7	6	10	52	0.105	0.042	40.1	0.089	0.120
<i>(b) Elementos Traza (ppm)</i>												
La	16	1.02	0.34	32.8	4	25	12	1.00	0.11	10.6	0.91	1.10
Ce	18	1.11	0.21	19.1	0	0	18	1.11	0.21	19.1	0.97	1.26
Pr	4	0.105										
Nd	11	0.37	0.12	32.5	3	27	8	0.31	0.06	18.8	0.24	0.38
Sm	14	0.09	0.07	77.6	6	43	8	0.063	0.006	10.0	0.056	0.071
Eu	20	0.42	0.07	16.4	2	10	18	0.44	0.05	11.4	0.40	0.47
Gd	8	0.10	0.12	119.6	5	63	3	0.0493				
Tb	7	0.04	0.06	159.8	1*	14	6	0.016	0.008	49.7		
Dy	8	0.064	0.011	17.5	0	0	8	0.064	0.011	17.5	0.050	0.078
Ho	3	0.0142										
Er	6	0.052	0.020	37.7	1*	17	5	0.044	0.006	14.2	0.031	0.057
Tm	3	0.0075										
Yb	14	0.07	0.10	135.7	5	36	9	0.041	0.009	21.9	0.031	0.052
Lu (ppb)	8	3.1	4.4	139.9	4	50	4	0.008				
B	2	7										
Ba	21	230	80	33.9	5	24	16	200	14	7.2	190	210
Be	3	1.053										
Co	26	17	9	54.1	5	19	21	14.8	3.1	20.8	12.9	16.7
Cr	16	5.7	3.6	63.0	0	0	16	5.7	3.6	63.0	3.1	8.3
Cs	11	8.3	3.7	44.8	5	45	6	6.78	0.32	4.7	6.25	7.30
Cu	15	3.2	2.0	61.2	0	0	15	3.2	2.0	61.2	1.7	4.7
Ga	11	18	8	42.7	2	18	9	21.5	3.7	17.2	17.4	25.7
Hf	6	0.15	0.09	57.6	0*	0	6	0.15	0.09	57.6	0.04	0.24
Li	8	8.8	3.0	34.3	0	0	8	9.0	3.0	34.3	5.1	12.6
Nb	2	3										
Ni	14	4.0	3.0	74.9	4	29	10	2.5	1.1	43.7	1.4	3.7
Pb	22	220	50	22.6	4	18	18	237	18	7.6	224	249
Rb	24	870	60	6.3	0	0	24	870	60	6.3	836	898
Sb	6	0.40	0.13	31.3	0*	0	6	0.40	0.13	31.3	0.33	0.47
Sc	5	0.055	0.012	21.7	0*	0	5	0.055	0.012	21.7	0.031	0.080
Sr	21	40	8	21.1	5	24	16	37.4	3.2	8.6	35.0	39.7
Ta	7	0.26	0.05	19.4	0	0	7	0.26	0.05	19.4	0.19	0.33
Th	5	0.5	0.5	87.0	0	0	5	0.5	0.5	100.0	0.01	1.4
U	4	0.18										
V	4	3.6										
Y	9	6	8	141.1	4	44	5	0.33	0.24	73.4	0.07	0.83
Zn	23	20	17	84.2	5	22	18	15	7	44.1	10	19
Zr	9	14	7	48.5	3	33	6	9.6	2.7	27.7	5.2	14.0
Ag (ppb)	4	26.1										
As	2	0.22										
Au (ppb)	2	7.7										
Br	2	0.22										
C	2	250										
Cd (ppb)	3	19										
Cl	5	29	24	80.8	0*	0	5	29	24	80.8	5	78
F	5	140	110	79.8	0*	0	5	140	110	79.8	30	370
Ge	1	2.9										
Hg (ppb)	5	26	8	32.1	0*	0	5	26	8	32.1	9	44
I (ppb)	1	31										
In (ppb)	2	1.75										
Mo	4	0.25										
Pd (ppb)	1	0.5										
S	5	49	25	51.7	0*	0	5	49	25	51.7	3	100
Se (ppb)	1	3										
Sn	1	0.43										
Tl (ppb)	2	2.2										
W	6	100	50	56.3	0*	0	6	100	50	46.3	24	179

Para claves consultar la Tabla 2.3. Los siguientes elementos no fueron procesados ya que n_i < 3: Nd, Gd, Dy, Er, Lu, B, Be, Ag, Au, C, Cd, Hg, Mo y Tl.

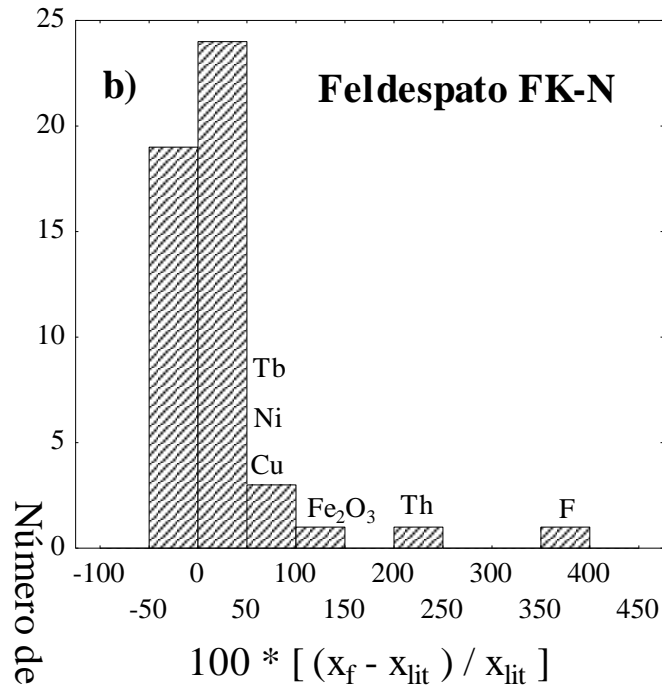
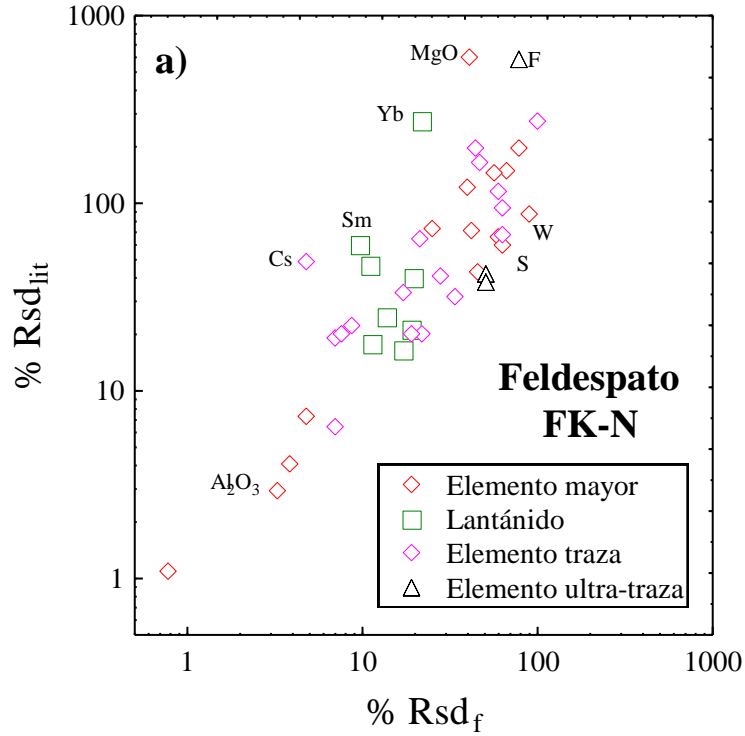


FIGURA 2.8 (a) Comparación %Rsd_f (desviación estándar relativa en %) obtenido en el presente trabajo para elementos mayores y traza en el feldespato FK-N (Tabla 2.6) con el %Rsd_{lit} reportado por el CRPG (<http://helium.crpq.cnrs-nancy.fr/SARM/geostandards>). La línea diagonal corresponde a un valor igual de %Rsd. (b) Histograma del % de la diferencia de concentración promedio (x_f) normalizada obtenida en este trabajo para elementos mayores y traza en el feldespato FK-N con respecto al valor reportado por el CRPG (x_{lit}).

TABLA 2.7 Datos estadísticos iniciales y finales de composición química para el Granito GS-N

Elem	n _i	x _i	s _i	%Rsd _i **	Ot	%Ot	n _f	x _f	s _f	%Rsd _f **	Límites de confianza 99%	
<i>(a) Elementos Mayores (% m/m)</i>												
SiO ₂	65	65.8	0.7	1.1	4	6	61	65.9	0.5	0.8	65.7	66.1
TiO ₂	69	0.69	0.09	13.5	5	7	64	0.68	0.06	8.4	0.66	0.69
Al ₂ O ₃	66	14.68	0.29	2.0	4	6	62	14.63	0.22	1.5	14.56	14.70
Fe ₂ O ₃	30	1.91	0.28	14.8	0	0	30	1.91	0.28	14.8	1.77	2.05
FeO	33	1.66	0.19	11.2	0	0	33	1.66	0.19	11.2	1.57	1.75
MnO	63	0.09	0.26	283.0	8	13	55	0.056	0.007	13.3	0.054	0.059
MgO	69	2.30	0.20	8.7	5	7	64	2.29	0.15	6.4	2.24	2.34
CaO	71	2.53	0.19	7.4	9	13	62	2.48	0.08	3.4	2.45	2.51
Na ₂ O	64	3.76	0.16	4.3	0	0	64	3.76	0.16	4.3	3.70	3.81
K ₂ O	70	4.5	0.5	11.3	5	7	65	4.62	0.16	3.5	4.57	4.67
P ₂ O ₅	59	0.27	0.05	19.7	8	14	51	0.271	0.021	7.9	0.264	0.280
CO ₂	5	0.18	0.07	40.6	1*	20	4	0.208				
H ₂ O+	22	1.04	0.18	17.1	0	0	22	1.04	0.18	17.1	0.93	1.15
H ₂ O-	24	0.29	0.14	46.2	0	0	24	0.29	0.14	46.2	0.22	0.37
ΣEM								99.767				
Fe ₂ O ₃ ¹	69	3.72	0.15	3.9	0	0	69	3.72	0.15	3.9	3.67	3.76
<i>(b) Elementos Traza (ppm)</i>												
La	31	74	6	8.5	0	0	31	74	6	8.5	71	77
Ce	29	144	43	29.7	5	17	24	135	7	5.3	131	139
Pr	9	15.3	1.4	9.3	4	44	5	14.80	0.24	1.6	14.31	15.30
Nd	24	50.0	2.8	5.6	0	0	24	50.0	2.8	5.6	48.4	51.6
Sm	24	7.6	0.6	7.4	0	0	24	7.6	0.6	7.4	7.3	7.9
Eu	25	1.60	0.10	6.2	0	0	25	1.60	0.10	6.2	1.59	1.70
Gd	13	5.0	0.7	13.5	0	0	13	5.0	0.7	13.5	4.4	5.5
Tb	17	0.63	0.13	20.6	5	29	12	0.588	0.043	7.2	0.550	0.626
Dy	12	2.7	0.9	33.7	4	33	8	3.22	0.11	3.5	3.08	3.36
Ho	9	0.56	0.06	10.9	0	0	9	0.56	0.06	10.9	0.49	0.63
Er	10	1.60	0.20	12.7	0	0	10	1.60	0.20	12.7	1.38	1.79
Tm	8	0.217	0.032	14.6	2	25	6	0.230	0.015	6.5	0.205	0.255
Yb	24	1.6	0.5	32.5	5	21	19	1.46	0.17	11.8	1.35	1.58
Lu	18	0.229	0.044	19.4	0	0	18	0.229	0.044	19.2	0.199	0.260
B	2	1336										
Ba	31	1400	180	12.6	5	16	26	1370	70	5.0		
Be	5	5.42	0.16	3.0	1*	20	4	5.38				
Co	35	61	11	17.5	4	11	31	64	7	11.1	61	68
Cr	34	58	13	22.0	4	12	30	54	9	15.7	50	58
Cs	17	5.7	0.5	8.4	0	0	17	5.7	0.5	8.4	5.3	6.0
Cu	23	20.1	1.9	9.6	0	0	23	20.1	1.9	9.6	19.0	21.2
Ga	13	21	6	27.8	3	23	10	20.4	2.6	12.9	17.7	23.1
Hf	14	6.0	0.5	8.4	0	0	14	6.0	0.5	8.4	5.6	6.4
Li	11	53	9	17.5	3	27	8	54.6	2.2	4.0	52.0	57.3
Nb	9	27	11	41.9	5	56	4	21.7			18.8	24.5
Ni	31	36	11	30.4	5	16	26	32.8	3.5	10.8	30.9	34.7
Pb	29	54	9	17.3	0	0	29	54	9	17.3	49	59
Rb	32	184	12	6.7	0	0	32	184	12	6.7	178	190
Sb	7	0.57	0.35	62.0	0*	0	7	0.57	0.35	62.0	0.08	1.07
Sc	13	7.0	0.7	10.3	3	23	10	7.10	0.29	4.0	6.81	7.40
Sr	32	580	60	10.2	6	19	26	570	17	3.0	560	580
Ta	14	2.54	0.40	15.9	2	14	12	2.67	0.23	8.6	2.47	2.88
Th	19	41	6	15.6	5	26	14	43.0	1.6	3.8	41.6	44.2
U	19	7.3	1.6	22.4	4	21	15	8.0	0.8	9.5	7.4	8.6
V	19	68	16	23.5	5	26	14	63	7	10.9	58	69
Y	20	20	12	58.4	5	25	15	16.6	2.2	13.0	15.0	18.3
Zn	31	48	10	20.3	0	0	31	48	10	20.3	43	53
Zr	23	224	44	19.4	6	26	17	231	12	5.3	223	240
Ag (ppb)	5	86	40	46.7	0*	0	5	86	40	46.7	3	170
As	6	1.40	0.40	28.9	0*	0	6	1.40	0.40	28.9	0.73	2.07
Au (ppb)	1	4.6										
Bi	1	0.03132										
Br	4	2.7										
C	2	2271										
Cd (ppb)	5	26	19	74.8	0*	0	5	26	19	74.8	14	65
Cl	8	460	170	36.2	1	13	7	400	70	17.3	300	498
F	13	1030	80	7.9	2	15	11	1056	39	3.7	1020	1093
Ge	1	1.3										
Hg (ppb)	3	44										
I	1	0.042										
In	2	24										
Mo	6	1.49	0.40	27.0	0*	0	6	1.50	0.40	27.0	0.83	2.16
S	5	146	37	25.1	0*	0	5	146	37	25.1	70	221
Se	1	0.004										
Sn	5	3.5	1.4	40.0	1*	20	4	2.526				
Te (ppb)	1	2.4										
Tl (ppb)	1	1.6										
W	7	430	70	17.1	1*	14	6	460	25	5.4	448	472

Para claves consultar la Tabla 2.3. Los siguientes elementos no fueron procesados ya que n_i < 3: Gd, Er, B, As, C, Hg, Mo, S y Sn.

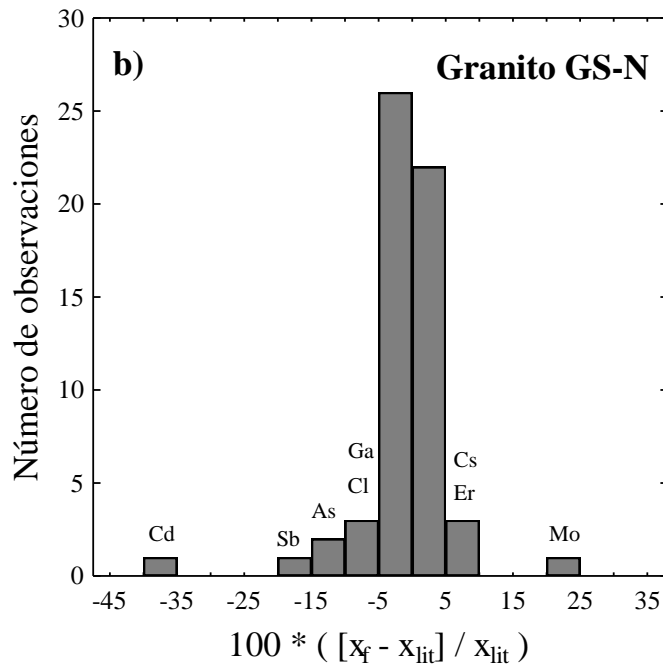
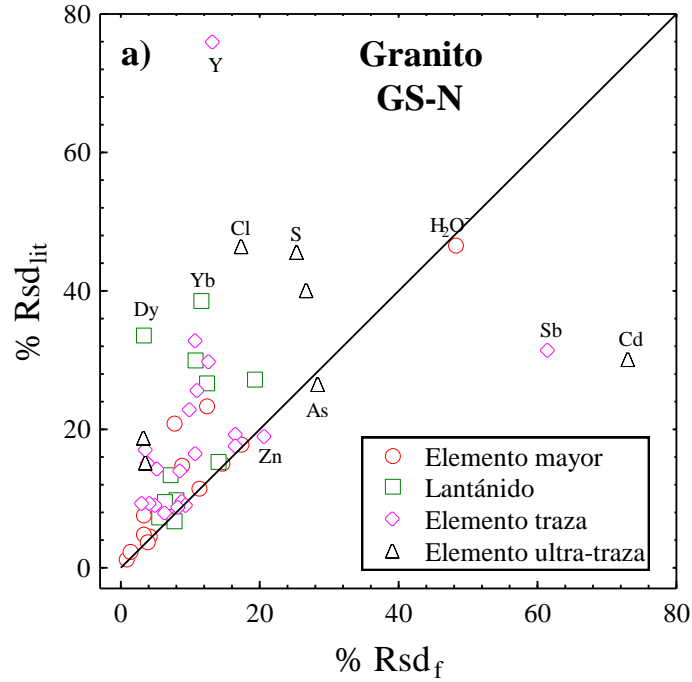


FIGURA 2.9 (a) Comparación %Rsd_f (desviación estándar relativa en %) obtenido en el presente trabajo para elementos mayores y traza en el granito GS-N (Tabla 2.7) con el %Rsd_{lit} reportado por el CRPG (<http://helium.crpge.fr/SARM/geostandards>). La línea diagonal corresponde a un valor igual de %Rsd. (b) Histograma del % de la diferencia de concentración promedio (x_f) normalizada obtenida en este trabajo para elementos mayores y traza en el granito GS-N con respecto al valor reportado por el CRPG (x_{lit}).

TABLA 2.8 Datos estadísticos iniciales y finales de composición química para el Microgabro PM-S

Elem	n _i	x _i	s _i	%Rsd _i **	O _t	%O _t	n _f	x _f	s _f	%Rsd _f **	Límites de confianza 99%	
<i>(a) Elementos Mayores (% m/m)</i>												
SiO ₂	99	47.0	0.6	1.3	5	5	94	47.07	0.44	0.9	46.95	47.19
TiO ₂	105	1.11	0.05	4.8	5	5	100	1.110	0.041	3.7	1.099	1.121
Al ₂ O ₃	101	17.2	0.5	2.7	5	5	96	17.11	0.28	1.6	17.04	17.19
Fe ₂ O ₃	15	1.5	0.6	40.5	3	20	12	1.25	0.30	24.1	0.98	1.52
FeO	18	7.78	0.41	5.3	0	0	18	7.78	0.41	5.3	7.49	8.06
MnO	108	0.160	0.010	6.2	4	4	104	0.157	0.008	5.2	0.155	0.159
MgO	104	9.34	0.37	4.0	8	8	96	9.35	0.18	1.9	9.30	9.40
CaO	105	12.46	0.25	2.0	5	5	100	12.48	0.18	1.5	12.43	12.53
Na ₂ O	108	2.05	0.11	5.3	5	5	103	2.05	0.09	4.3	2.03	2.08
K ₂ O	101	0.135	0.024	17.6	11	11	90	0.136	0.012	8.8	0.133	0.139
P ₂ O ₅	88	0.05	0.05	100.9	17	19	71	0.032	0.009	28.4	0.029	0.035
CO ₂	7	0.203	0.042	20.7	3*	43	4	0.22				
H ₂ O+	6	0.69	0.05	7.8	0*	0	6	0.69	0.05	7.8	0.60	0.78
H ₂ O-	12	0.15	0.15	102.3	5	42	7	0.096	0.031	32.4	0.052	0.139
ΣEM								99.514				
Fe ₂ O ₃ ^T	105	10.11	0.27	2.8	8	8	97	10.11	0.17	1.7	10.07	10.16
LOI	65	0.40	0.30	84.6	10	15	55	0.26	0.08	32.6	0.23	0.29
<i>(b) Elementos Traza (ppm)</i>												
La	59	2.9	0.6	19.5	5	8	54	2.82	0.39	13.9	2.68	2.96
Ce	66	8.1	4.4	54.9	14	21	52	6.9	0.7	10.1	6.7	7.2
Pr	32	1.2	0.5	39.5	4	13	28	1.08	0.07	6.9	1.04	1.11
Nd	64	5.8	0.8	14.6	8	13	56	5.57	0.35	6.2	5.45	5.69
Sm	58	1.8	0.5	24.5	6	10	52	1.77	0.11	6.2	1.73	1.81
Eu	48	1.08	0.11	10.3	6	13	42	1.07	0.06	5.3	1.04	1.09
Gd	35	2.04	0.22	10.6	0	0	35	2.04	0.22	10.6	1.94	2.14
Tb	34	0.350	0.035	9.9	0	0	34	0.350	0.035	9.9	0.334	0.366
Dy	37	2.11	0.24	11.3	6	16	31	2.07	0.11	5.3	2.02	2.13
Ho	34	0.43	0.06	14.5	4	12	30	0.414	0.034	8.2	0.397	0.431
Er	34	1.15	0.14	12.0	4	12	30	1.11	0.08	6.8	1.07	1.15
Tm	27	0.170	0.030	17.8	5	19	22	0.164	0.017	10.2	0.154	0.174
Yb	49	1.00	0.14	14.0	5	10	44	1.02	0.08	8.1	0.98	1.05
Lu	42	0.157	0.024	15.2	5	12	37	0.150	0.017	11.1	0.143	0.158
B	1	1.3										
Ba	99	149	15	9.8	0	0	99	149	15	9.8	1451	153
Be	16	0.64	0.43	67.0	5	31	11	0.48	0.13	27.0	0.36	0.60
Co	84	49	7	13.9	5	6	79	48.1	3.8	7.9	47.0	49.2
Cr	100	311	26	8.3	4	4	96	314	22	6.9	308	320
Cs	26	0.4	0.11	27.2	4	15	22	0.36	0.05	13.4	0.33	0.39
Cu	87	58	7	12.4	5	6	82	59	5	9.1	57	60
Ga	44	16	2.1	13.2	6	14	38	15.8	0.9	5.7	15.4	16.2
Hf	37	1.16	0.27	23.0	4	11	33	1.08	0.15	13.7	1.01	1.16
Li	18	8.0	1.4	16.8	4	22	14	7.4	0.7	9.5	6.8	8.0
Nb	66	3.2	1.7	52.5	8	12	58	2.7	0.9	34.0	2.4	3.0
Ni	97	114	12	10.2	6	6	91	115	9	7.6	112	117
Pb	46	3.1	1.6	52.8	4	9	42	2.7	1.0	37.7	2.3	3.1
Rb	70	1.6	1.1	67.4	22	31	48	1.06	0.24	23.9	0.96	1.16
Sb	5	0.052	0.035	67.3	0*	0	5	0.052	0.035	67.4	0.020	0.125
Sc	55	33.8	2.9	8.6	5	9	50	33.4	1.8	5.4	32.7	34.1
Sr	122	276	22	8.0	7	5.7	115	275	11	4.0	272	278
Ta	23	0.20	0.10	44.2	4	17	19	0.181	0.015	8.3	0.171	0.191
Th	23	0.09	0.07	80.0	4	17	19	0.063	0.029	45.3	0.044	0.082
U	19	0.09	0.10	118.9	9	47	10	0.019	0.007	36.1	0.012	0.027
V	86	189	22	11.5	7	8	79	187	11	5.9	183	190
Y	98	11.4	2.1	18.8	6	6	92	11.6	1.4	12.1	11.2	12.0
Zn	90	61	7	11.7	5	6	85	60	5	8.1	59	61
Zr	95	41	7	17.0	5	5	90	40	6	14.0	38	41
As	9	0.6	0.5	85.5	3	33	6	0.26	0.11	43.4	0.08	0.45
Au	2	0.000635										
Bi	7	2.2	2.5	108.8	0*	0	7	2.2	2.5	113.6	1.1	3.4
Br	3	1.8										
C	3	1060										
Cd	6	0.17	0.11	68.2	1*	17	5	0.122	0.019	15.8	0.109	0.135
Cl	4	19										
F	4	580	500									
Ge	3	1.13										
Hg	1	0.0025										
Mo	26	2.1	1	47.2	7	27	19	1.87	0.19	10.2	1.75	2.00
S	12	920	400	43.4	0	0	12	920	400	43.4	561	1275
Se	1	0.4										
Sn	20	3.9	1.6	40.7	6	30	14	3.07	0.38	12.4	2.77	3.38
Tl	7	0.05	0.01	21.3	0*	0	7	0.05	0.01	20.0	0.04	0.05
W	11	0.49	0.35	71.4	3	27	8	0.30	0.16	52.4	0.11	0.50

Para claves consultar la Tabla 2.3. Los siguientes elementos no fueron procesados ya que n_i < 3: Sb, Cl, F, G, In y S.

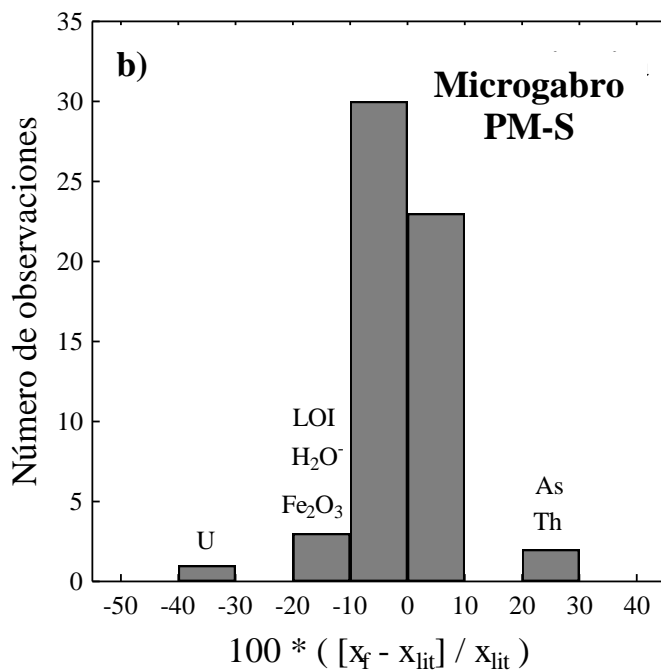
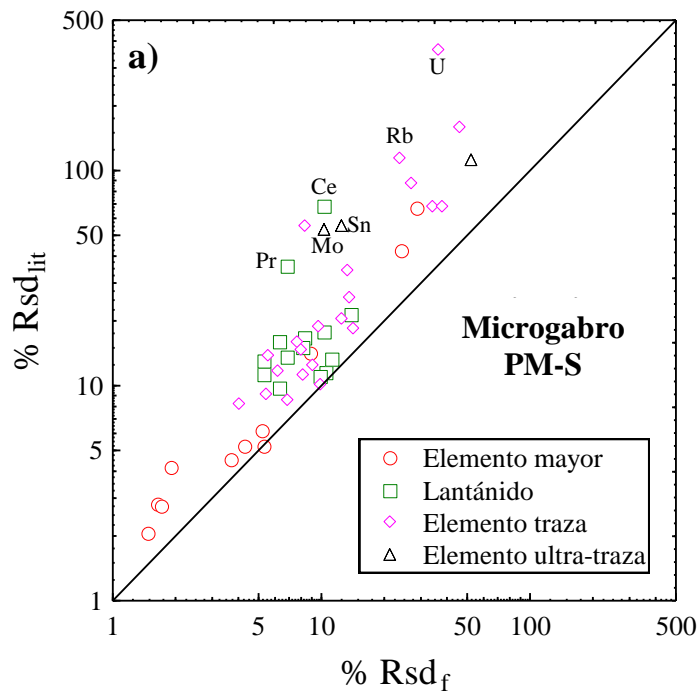


FIGURA 2.10 (a) Comparación %Rsd_f (desviación estándar relativa en %) obtenido en el presente trabajo para elementos mayores y traza en el microgabro PM-S (Tabla 2.8) con el %Rsd_{lit} reportado por el CRPG (<http://helium.crpq.cnrs-nancy.fr/SARM/geostandards>). La línea diagonal corresponde a un valor igual de %Rsd. (b) Histograma del % de la diferencia de concentración promedio (x_f) normalizada obtenida en este trabajo para elementos mayores y traza en el microgabro PM-S con respecto al valor reportado por el CRPG (x_{lit}).

TABLA 2.9 Datos estadísticos iniciales y finales de composición química para la Serpentina UB-N

Elem	n _i	x _i	s _i	%Rsd _i **	O _t	%O _t	n _f	x _f	s _f	%Rsd _f **	Límites de confianza 99%	
<i>(a) Elementos Mayores (% m/m)</i>												
SiO ₂	56	39.6	0.9	2.3	5	9	51	39.44	0.40	1.0	39.29	39.59
TiO ₂	55	0.12	0.05	36.9	4	7	51	0.110	0.030	26.4	0.103	0.126
Al ₂ O ₃	59	3.0	0.8	25.3	6	10	53	2.87	0.22	7.5	2.79	2.95
Fe ₂ O ₃	23	5.4	0.7	12.8	0	0	23	5.4	0.7	12.8	5.0	5.8
FeO	30	2.8	0.5	19.3	2	7	28	2.85	0.40	13.8	2.64	3.06
MnO	46	0.120	0.028	23.5	4	9	42	0.120	0.017	14.1	0.113	0.127
MgO	56	35.6	1.0	2.7	5	9	51	35.4	0.6	1.6	35.2	35.6
CaO	56	1.20	0.10	8.5	4	7	52	1.22	0.08	6.5	1.19	1.25
Na ₂ O	40	0.17	0.10	58.8	8	20	32	0.131	0.032	24.2	0.115	0.146
K ₂ O	42	0.04	0.05	124.9	12	29	30	0.019	0.006	31.0	0.016	0.021
P ₂ O ₅	31	0.042	0.039	92.7	8	26	23	0.023	0.012	52.7	0.016	0.030
CO ₂	7	0.37	0.10	27.3	0*	0	7	0.37	0.10	27.3	0.23	0.51
H ₂ O+	20	11.0	0.5	4.4	0	0	20	11.0	0.5	4.4	10.7	11.3
H ₂ O-	15	1.3	0.5	40.3	5	33	10	1.17	0.22	18.5	0.95	1.39
ΣEM								100.123				
Fe ₂ O ₃ [†]	55	8.38	0.35	4.2	5	9	50	8.33	0.21	2.5	8.25	8.41
LOI	5	11.3	0.6	5.1	0*	0	5	11.3	0.6	5.1	10.1	12.5
<i>(b) Elementos Traza (ppm)</i>												
La	31	0.6	0.7	119.8	14	45	17	0.331	0.016	5.0	0.319	0.343
Ce	33	1.4	1.5	103.5	15	45	18	0.85	0.04	5.3	0.82	0.88
Pr	21	0.126	0.014	10.8	0	0	21	0.126	0.014	10.8	0.118	0.135
Nd	32	0.66	0.17	26.3	5	16	27	0.612	0.027	4.5	0.597	0.626
Sm	34	0.221	0.035	16.1	6	18	28	0.214	0.009	4.3	0.209	0.219
Eu	34	0.12	0.19	163.6	8	24	26	0.0795	0.0032	4.0	0.0777	0.0812
Gd	29	0.4	0.5	119.7	8	28	21	0.310	0.017	5.4	0.300	0.320
Tb	27	0.067	0.031	46.5	6	22	21	0.0584	0.0033	5.6	0.0564	0.0605
Dy	27	0.45	0.32	71.8	6	22	21	0.397	0.028	7.0	0.380	0.414
Ho	25	0.11	0.06	54.3	6	24	19	0.092	0.005	5.8	0.089	0.096
Er	27	0.33	0.31	93.7	5	19	22	0.273	0.016	5.9	0.263	0.283
Tm	22	0.06	0.06	99.6	5	23	17	0.0430	0.0030	7.0	0.0410	0.0452
Yb	36	0.37	0.29	77.4	8	22	28	0.288	0.024	8.3	0.275	0.300
Lu	33	0.06	0.10	155.9	6	18	27	0.044	0.006	13.8	0.041	0.047
B	10	146	17	11.7	0	0	10	146	17	11.7	128	164
Ba	47	36	16	44.5	12	26	35	28	6	20.5	25	30
Be	9	0.9	1.2	144.3	4	44	5	0.16	0.11	66.4	0.06	0.38
Co	45	102	34	32.9	6	13	39	98	10	10.1	94	103
Cr	56	2340	310	13.3	6	11	50	2400	190	7.9	2300	2450
Cs	27	12.0	3.2	26.8	7	26	20	10.8	0.5	5.0	10.5	11.1
Cu	47	28	8	27.0	4	9	43	26	5	17.8	24	28
Ga	17	5.2	4.1	79.7	8	47	9	2.69	0.32	11.9	2.33	3.05
Hf	23	0.9	3.5	401.5	6	26	17	0.113	0.034	30.0	0.089	0.138
Li	14	26	6	23.1	3	21	11	28.4	2.6	9.0	25.9	30.8
Nb	21	0.3	0.6	198.6	4	19	17	0.070	0.020	28.7	0.059	0.087
Ni	61	1970	340	17.2	8	13	53	1970	100	5.3	1934	2011
Pb	41	18	8	45.6	0	0	41	18	8	45.6	15	22
Rb	38	6	5	82.5	9	24	29	3.7	1.2	32.4	3.1	4.3
Sb	12	1.3	2.8	218.2	6	50	6	0.29	0.08	27.6	0.16	0.43
Sc	23	13.3	1.3	9.8	0	0	23	13.3	1.3	9.8	12.6	14.1
Sr	51	10.0	4.4	43.7	8	16	43	8.4	2.5	29.7	7.4	9.5
Ta	22	0.026	0.018	66.8	6	27	16	0.017	0.005	28.5	0.014	0.021
Th	22	0.8	2.0	247.6	9	41	13	0.07	0.009	12.9	0.06	0.08
U	22	0.13	0.25	187.2	6	27	16	0.065	0.009	14.3	0.058	0.072
V	34	78	19	24.6	5	15	29	73	9	12.8	69	78
Y	34	6	7	118.01	13	38	21	2.40	0.22	9.3	2.26	2.54
Zn	52	88	18	20.9	5	10	47	85	9	11.0	81	89
Zr	29	7	7	101.9	9	31	20	3.8	0.7	18.1	3.4	4.3
Ag	4	0.068										
As	15	12.8	4.1	31.7	5	33	10	11.6	0.8	6.6	10.8	12.4
Au (ppb)	4	3.13										
Bi	5	33	50	139.8	0*	0	5	33	50	139.8	1	63
Br	1	5										
C	2	790										
Cd (ppb)	6	17	26	150.6	0*	0	6	17	26	150.6	2	32
Cl	10	910	280	31.4	5	50	5	817	23	2.8	769	864
F	13	150	120	80.2	4	31	9	95.0	5.6	5.9	88.7	101.3
Ge	5	5	7	146.4	1*	20	4	1.75				
Hg	6	0.025	0.015	59.3	0*	0	6	0.025	0.015	59.3	0.001	0.050
In (ppb)	3	9										
Ir (ppb)	6	3.33	0.21	6.2	0*	0	6	3.33	0.21	6.2	2.99	3.67
Mo	9	0.52	0.25	47.5	1	11	8	0.45	0.13	28.1	0.29	0.61
Os (ppb)	7	3.64	0.22	6.1	0	0	7	3.64	0.22	6.1	3.33	3.95
Pd (ppb)	5	6.6	1.2	18.0	1*	20	4	6.057				
Pt (ppb)	5	7.8	0.7	9.4	0*	0	5	7.8	0.7	9.4	6.3	9.3
Re (ppb)	5	0.205	0.005	2.3	1*	20	4	0.2035				
Ru (ppb)	4	6.63										
S	6	230	60	26.2	0*	0	6	230	60	26.2	129	325
Se	5	0.10	0.05	50.7	1*	20	4	0.12				
Sn	6	1.6	1.8	111.3	0*	0	6	1.6	1.8	111.3	0.6	2.6
Te (ppb)	1	8										
Tl (ppb)	4	47										
W	8	22	8	36.5	2	25	6	17.8	3.0	16.9	12.84	22.7

Para claves consultar la Tabla 2.3. Los siguientes elementos no fueron procesados ya que n_i < 4: Ag, Au, Br, C, In, Ru, Te, Tl.

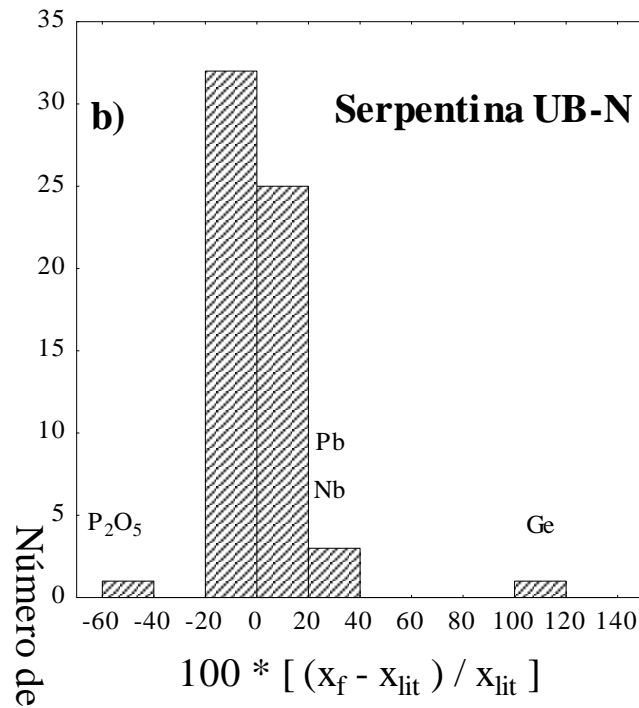
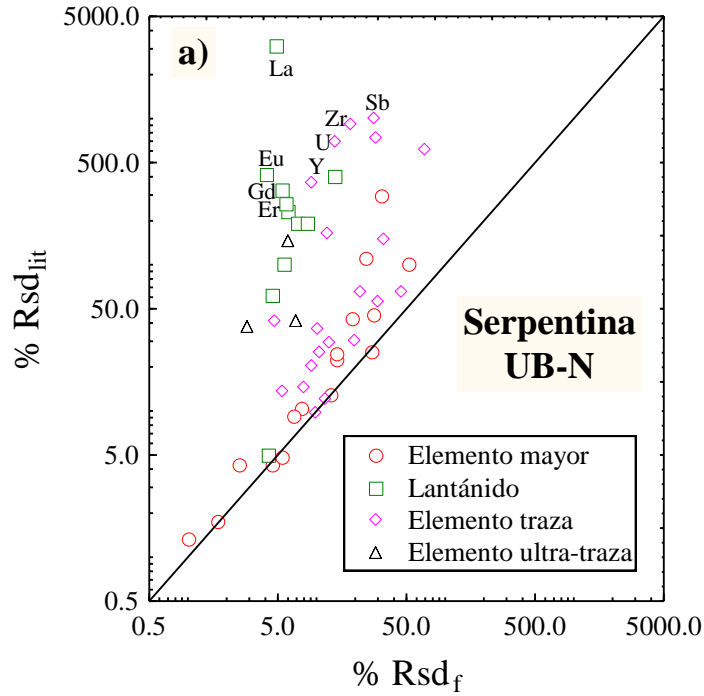


FIGURA 2.11 (a) Comparación %Rsd_f (desviación estándar relativa en %) obtenido en el presente trabajo para elementos mayores y traza en la serpentina UB-N (Tabla 2.9) con el %Rsd_{lit} reportado por el CRPG (<http://helium.crpq.cnrs-nancy.fr/SARM/geostandards>). La línea diagonal corresponde a un valor igual de %Rsd. (b) Histograma del % de la diferencia de concentración promedio (x_f) normalizada obtenida en este trabajo para elementos mayores y traza en la serpentina UB-N con respecto al valor reportado por el CRPG (x_{lit}).

TABLA 2.10 Datos estadísticos iniciales y finales de composición química para la Dolerita WS-E.

Elem	n _i	x _i	s _i	%Rsd _i **	Ot	%Ot	n _f	x _f	s _f	%Rsd _f **	Límites de confianza 99%	
<i>(a) Elementos Mayores (% m/m)</i>												
SiO ₂	101	51.1	0.6	1.2	6	6	95	51.10	0.40	0.8	51.00	51.21
TiO ₂	112	2.43	0.11	4.3	6	5	106	2.42	0.07	2.8	2.40	2.44
Al ₂ O ₃	106	13.83	0.28	2.0	5	5	101	13.80	0.22	1.6	13.75	13.86
Fe ₂ O ₃	16	3.8	0.6	16.4	0	0	16	3.9	0.6	16.9	3.4	4.3
FeO	19	8.4	0.5	6.0	3	16	16	8.49	0.21	2.4	8.34	8.64
MnO	113	0.169	0.012	7.1	5	4	108	0.170	0.008	4.9	0.168	0.173
MgO	108	5.57	0.20	3.6	6	6	102	5.59	0.13	2.4	5.55	5.62
CaO	112	9.01	0.25	2.8	8	7	104	9.01	0.16	1.8	8.97	9.05
Na ₂ O	113	2.47	0.14	5.5	5	4	108	2.46	0.10	4.1	2.44	2.49
K ₂ O	110	0.98	0.07	6.6	8	7	102	0.988	0.042	4.3	0.977	0.999
P ₂ O ₅	101	0.304	0.041	13.5	17	17	84	0.307	0.017	5.5	0.302	0.312
CO ₂	8	0.12	0.05	40.6	0	0	8	0.12	0.05	40.6	0.06	0.18
H ₂ O+	7	1.31	0.16	12.3	0*	0	7	1.31	0.16	12.3	1.09	1.54
H ₂ O-	12	0.65	0.13	19.3	0	0	12	0.65	0.13	19.3	0.54	0.76
ΣEM								100.315				
Fe ₂ O ₃ [†]	114	13.21	0.37	2.8	8	7	106	13.22	0.22	1.7	13.16	13.27
LOI	69	1.0	0.6	60.6	5	7	64	0.85	0.31	36.5	0.75	0.95
<i>(b) Elementos Traza (ppm)</i>												
La	80	28.2	4.1	14.7	6	8	74	27.8	2.6	9.5	27.0	28.6
Ce	86	60	6	9.6	5	6	81	60.5	3.7	6.2	59.4	61.6
Pr	37	7.6	0.9	11.8	5	14	32	7.79	0.35	4.5	7.62	7.96
Nd	75	33.2	2.5	7.5	6	8	69	33.1	1.5	4.4	32.6	33.5
Sm	65	8.6	0.9	10.5	7	11	58	8.76	0.39	4.4	8.63	8.92
Eu	53	2.25	0.12	5.1	4	8	49	2.27	0.09	4.0	2.23	2.30
Gd	40	7.2	0.5	7.3	0	0	40	7.2	0.5	7.3	7.0	7.4
Tb	40	1.10	0.10	9.5	0	0	40	1.10	0.10	9.5	1.05	1.14
Dy	41	6.07	0.42	6.9	3	7	38	6.04	0.30	5.0	5.91	6.18
Ho	38	1.19	0.16	13.1	4	11	34	1.15	0.09	8.3	1.10	1.19
Er	38	3.02	0.25	8.4	4	11	34	2.99	0.16	5.4	2.92	3.07
Tm	32	0.44	0.07	15.0	4	13	28	0.421	0.035	8.4	0.402	0.439
Yb	56	2.54	0.19	7.6	0	0	56	2.54	0.19	7.6	2.47	2.61
Lu	49	0.366	0.033	9.1	0	0	49	0.366	0.033	9.1	0.353	0.379
B	1	3.7										
Ba	107	340	29	8.7	8	7	99	340	20	5.9	335	345
Be	21	1.4	0.6	44.3	4	19	17	1.17	0.25	21.4	0.99	1.34
Co	85	45	6	12.7	5	6	80	44.6	4.0	9.1	43.3	45.7
Cr	99	98	10	10.6	4	4	95	99	9	8.9	97	102
Cs	30	0.52	0.10	19.5	6	20	24	0.473	0.039	8.2	0.451	0.495
Cu	93	67	11	15.6	6	6	87	65	7	10.0	63	67
Ga	49	22.9	2.3	10.0	4	8	45	22.4	1.6	7.3	21.7	23.1
Hf	45	5.2	0.7	13.4	2	4	43	5.2	0.6	10.8	5.0	5.4
Li	21	14.0	1.8	13.1	0	0	21	14.0	1.8	13.1	12.8	15.1
Nb	87	18.1	2.5	13.7	0	0	87	18.1	2.5	13.7	17.4	18.8
Ni	100	55	8	13.7	5	5	95	54	6	10.5	53	56
Pb	68	13.4	2.2	16.3	4	6	64	13.5	1.6	12.0	13.0	14.1
Rb	113	27	5	17.4	6	5	107	26.3	2.4	9.1	25.7	26.9
Sb	11	0.16	0.13	82.3	2	18	9	0.11	0.06	51.6	0.05	0.18
Sc	59	28.3	3.1	10.8	5	8	54	27.9	1.3	4.8	27.4	28.4
Sr	127	410	27	6.7	7	6	120	410	17	4.2	403	411
Ta	34	1.3	0.5	38.3	5	15	29	1.14	0.11	9.2	1.09	1.20
Th	57	3.1	0.7	22.6	4	7	53	3.0	0.5	15.2	2.8	3.2
U	40	0.70	0.22	31.9	5	13	35	0.66	0.13	19.5	0.60	0.72
V	86	340	33	9.6	7	8	79	340	20	5.8	332	344
Y	108	30.8	3.5	11.3	5	5	103	31.1	2.6	8.5	30.4	31.8
Zn	99	115	11	9.5	8	8	91	115	7	6.1	113	117
Zr	101	203	16	7.9	6	6	95	201	9	4.5	198	203
Ag	3	0.7										
As	15	1.1	0.5	47.4	0	0	15	1.1	0.5	47.4	0.7	1.5
Au (ppb)	1	1.44										
Bi	5	0.06	0.06	92.4	0*	0	5	0.06	0.06	92.4	0.01	0.18
C	3	570										
Cd	8	0.37	0.36	98.7	4	50	4	0.15				
Cl	6	110	36	32.8	0*	0	6	110	36	32.8	50	170
F	8	950	550	55.7	4	50	4	580				
Ge	3	1.75										
Hg	1	0.12										
In	4	0.37										
Mo	29	3.7	0.9	24.4	0	0	29	3.7	0.9	24.4	3.2	4.2
S	13	573	200	35.2	1	8	12	530	150	28.1	399	668
Se	2	1										
Sn	26	17.3	2.9	16.6	0	0	26	17.3	2.9	16.6	15.7	18.9
Tl	10	0.178	0.035	19.9	0	0	10	0.178	0.035	19.9	0.141	0.214
W	11	0.65	0.23	35.8	0	0	11	0.65	0.23	35.8	0.43	0.87

Para las claves consultar la Tabla 2.3. Los siguientes elementos no fueron procesados ya que n_i < 3: Ag, Br, C, Ge y Se.

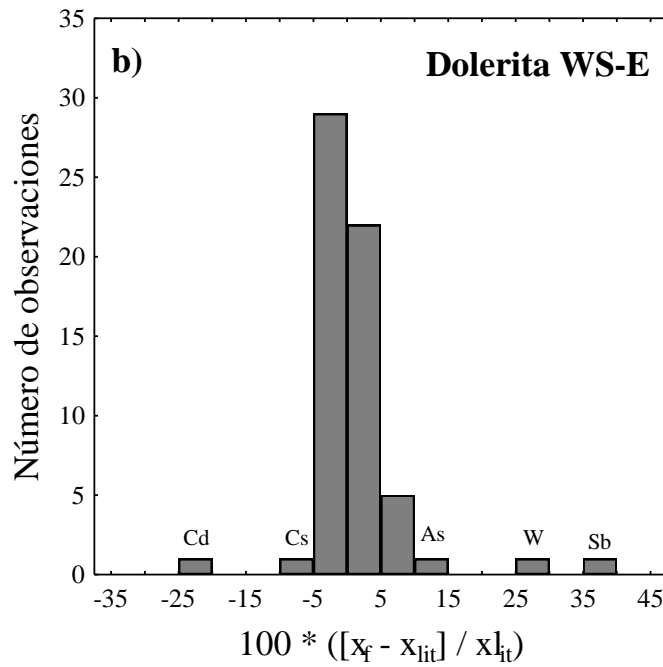
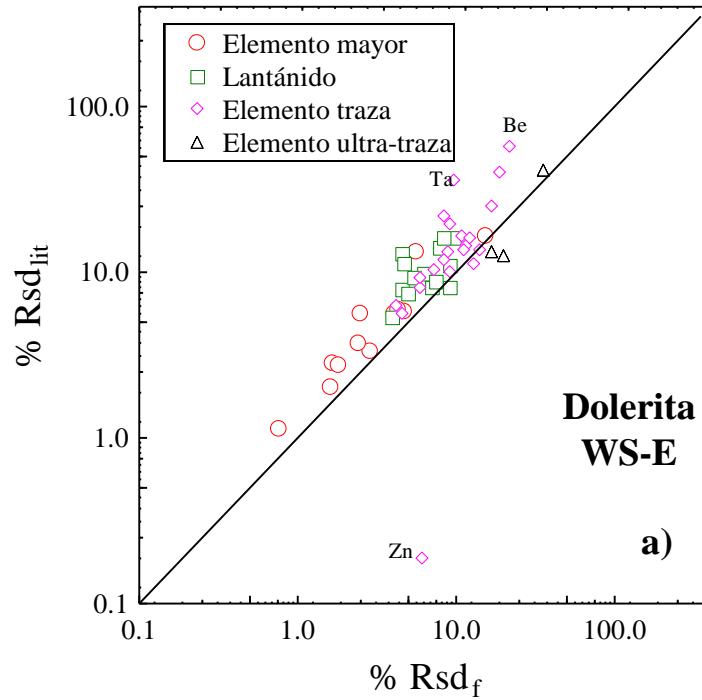


FIGURA 2.12 (a) Comparación $\%Rsd_f$ (desviación estándar relativa en %) obtenido en el presente trabajo para elementos mayores y traza en la dolerita WS-E (Tabla 2.10) con el $\%Rsd_{lit}$ reportado por el CRPG (<http://helium.crpq.cnrs-nancy.fr/SARM/geostandards>). La línea diagonal corresponde a un valor igual de $\%Rsd$. (b) Histograma del % de la diferencia de concentración promedio (x_f) normalizada obtenida en este trabajo para elementos mayores y traza en la dolerita WS-E con respecto al valor reportado por el CRPG (x_{lit}).

TABLA 2.11 Elementos identificados por la prueba ANOVA (99% de confianza) para los que existe diferencia significativa de varianza (s^2) y/o media (x) entre la composición química de MRG reportada por la literatura y la generada por el sistema UDASYS.

MRG	Prueba – F	Prueba - t
BX-N	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , MnO, MgO, CaO, La, Ce, Ba, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, Sr, Ta, U, Y, Zn, Zr	Nd, Sm, Gd, Yb, Ga, Hf, Li, Nb, Rb, Sc, U, V, As, F, Mo, Sn
DR-N	SiO ₂ , TiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ ^T , MnO, MgO, CaO, Na ₂ O, K ₂ O, P ₂ O ₅ , H ₂ O ⁺ , La, Pr, Sm, Eu, Yb, Lu, Ba, Co, Cr, Cs, Cu, Li, Ni, Rb, Sr, Th, U, V, Zn, As, Cl.	Fe ₂ O ₃ , Ce, Nd, B, Ga, Nb, Ni, P, Sc, Y, F, S.
DT-N	Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ ^T , MnO, MgO, Na ₂ O, K ₂ O, P ₂ O ₅ , LOI, Ce, Yb, Co, Cr, Ni, Pb, Rb, Sc, Th, Zn, Zr, F.	CaO, La, Nd, Co, Cu, Ga, Hf, Sr, V, Y.
FK-N	SiO ₂ , TiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ ^T , MnO, MgO, CaO, Na ₂ O, K ₂ O, H ₂ O ⁺ , Ba, Co, Cs, Cu, Ni, Pb, Sr, Zn	MnO, Cr, Ga, Li, Rb, V, Zr, F, S, W.
GS-N	SiO ₂ , TiO ₂ , Al ₂ O ₃ , MnO, MgO, CaO, K ₂ O, P ₂ O ₅ , Ce, Ba, Co, Ga, Nb, Ni, Sb, Sr, Th, V, Y, Zr.	La, Nd, Sm, Cr, Cu, Li, Pb, Rb, Sb, U, Zn, Cd, Cl, F, W.
PM-S	SiO ₂ , TiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ ^T , MnO, MgO, CaO, Na ₂ O, P ₂ O ₅ , La, Ce, Pr, Nd, Eu, Dy, Er, Yb, Lu, Ba, Co, Cr, Cs, Cu, Ga, Hf, Nb, Ni, Pb, Rb, Sc, Sr, V, Y, Zn, Zr, Mo, Sn.	TiO ₂ , MgO, Ba, Li.
UB-N	SiO ₂ , TiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ ^T , MnO, MgO, CaO, Na ₂ O, K ₂ O, P ₂ O ₅ , La, Eu, Dy, Er, Yb, Lu, Cr, Cs, Cu, Li, Ni, Pb, Rb, Sb, U, Zn, Zr, As, Cl, W.	H ₂ O ⁺ , Ba, Co, Pb, Se, Sr, V, F, S, W.
WS-E	SiO ₂ , TiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , FeO, Fe ₂ O ₃ ^T , MnO, MgO, CaO, Na ₂ O, K ₂ O, P ₂ O ₅ , La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ba, Co, Cr, Cs, Cu, Ga, Hf, Li, Nb, Ni, Pb, Sc, Sr, Ta, Th, U, V, Y, Zn, Zr, Mo, Sn, Tl, W.	SiO ₂ , TiO ₂ , Pr, Zr.

En conclusión, es posible afirmar que los valores de composición química de MRG generados por el sistema UDASYS se caracterizan por mostrar, en general, valores de desviación estándar relativa más pequeños que los asociados a las concentraciones reportadas en la literatura. Por medio de la prueba de hipótesis ANOVA, aplicada a un nivel estricto de confianza de 99%, se encontró que existen diferencias significativas entre las varianzas obtenidas por el método basado en pruebas de discordancia y aquellas reportadas previamente por el CRPG. En algunos casos, los valores de concentración de elementos mayores y traza (algunos de ellos, geoquímicamente importantes), también difieren significativamente de los sugeridos por el CRPG. Estas diferencias son de gran importancia al momento de considerar los MRG durante procesos de calibración y evaluación de metodologías analíticas. Como se señaló en capítulo anterior, los resultados del análisis estadístico de los MRG del CRPG han sido publicados por Marroquín-Guerra et al. (2009).

3. SIERRA DE LAS CRUCES: MARCO GEOLÓGICO Y GEOQUÍMICO

3.1 UBICACIÓN

El Cinturón Volcánico Mexicano (CVM, Figura 3.1) es una provincia volcánica, localizada en la parte central de México, de 30 a 300 km de ancho y ~1,000 km de largo, ubicado entre los paralelos 19 y 21, y se extiende desde las costas del Pacífico, en San Blás, Nayarit y Bahía de Banderas, Jalisco, hasta las costas del Golfo de México en Palma Sola, Veracruz (Demant, 1978; Robin, 1982; Verma, 1987; Ferrari et al., 1999; Gomez-Tuena et al., 2005). Esta característica ha dado lugar a que la provincia reciba el nombre de Faja Volcánica Transmexicana, pues claramente muestra una distribución transversal con respecto a las grandes provincias geológicas mexicanas que corren con una orientación preferencial NNW-SSE (Ortega-Gutiérrez et al., 1992). Esta provincia geológica es probablemente la región de nuestro país que mayor atención ha tenido en las investigaciones geológicas y geofísicas. Esta gran actividad científica está ampliamente justificada debido a: (1) en esta región se localizan importantes centros urbanos (e.g., Cd. de México, Guadalajara, Querétaro, Morelia, Puebla, Cuernavaca, Toluca); (2) se considera una zona de alto riesgo natural, que incluye eventos sísmicos, como el terremoto que ocurrió frente a las costas de Michoacán, el 19 de Septiembre de 1985 (UNAM Seismology Group, 1986) y erupciones volcánicas (e.g., Siebe et al., 1996); (3) en el se localizan importantes fuentes de energía geotérmica (e.g., campos geotérmicos de Los Azufres, La Primavera, Los Humeros).

Pasquaré et al. (1991) y Márquez González (1998) dividieron la provincia en cuatro zonas: (1) Zona occidental, que comprende desde la costa del Pacífico hasta el lago de Chapala, donde se ubica el punto triple rift-rift-rift; (2) Zona centro-occidental, la cual cubre desde la zona de lago de Chapala hasta la fractura Querétaro-Taxco, caracterizada por un sistema de fallas normales de edad cuaternaria y abundante vulcanismo monogenético, (3) Zona centro-oriental, que va desde la zona de fractura Querétaro-Taxco hasta los volcanes Popocatepetl e Iztaccíhuatl, con la aparición de importantes sistemas de fallas orientados en una dirección NNW-SSE y la presencia de grandes estratovolcanes; y (4)

Zona oriental, que se extiende desde el Popocatépetl hasta la costa del Golfo de México, con la presencia de estratovolcanes, calderas y campos monogenéticos.

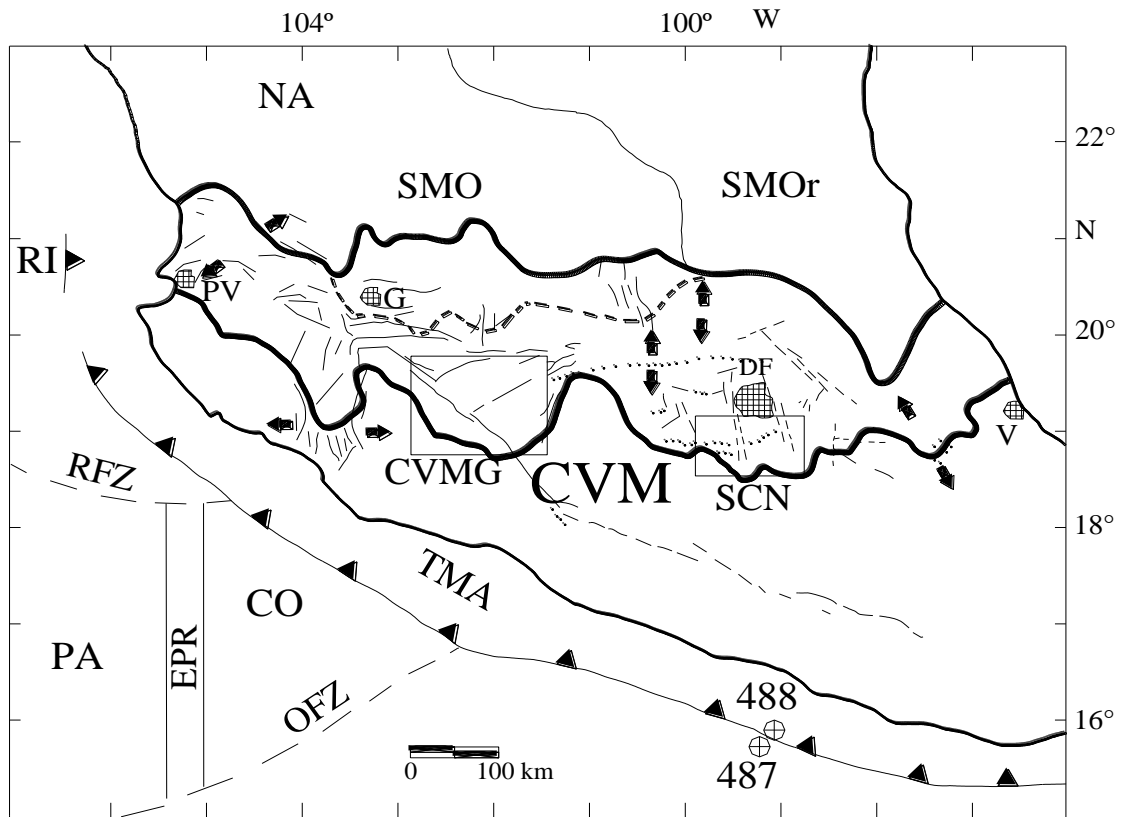


FIGURA 3.1. El Cinturón Volcánico Mexicano (CVM) y los rasgos tectónicos principales asociados (Velasco y Verma, 2001). Las flechas gruesas representan vectores de tensión horizontal máxima, mientras que las líneas continuas, discontinuas y punteadas describen los sistemas regionales de fallas y fracturas (tomadas de Singh y Pardo, 1993). Las abreviaturas son: SMO = Sierra Madre Occidental, SMO_r = Sierra Madre Oriental, NA = placa de Norte-América, RI = placa de Rivera, PA = placa de Pacífico, CO = placa de Cocos, TMA = Trincheras Meso-Americanas, EPR = Cordillera de Pacífico del este, RFZ = zona de fracturas Rivera, OFZ = zona de fracturas de Orozco; círculos con cruz señalan los sitios 487 y 488 de perforación marina IPOD-DSDP Leg 66. Los recuadros sitúan los campos monogenéticos de Michoacán-Guanajuato (CVMG) y de la Sierra de Chichinautzin (SCN). Las ciudades son: PV = Puerto Vallarta, G = Guadalajara, DF = Distrito Federal (Ciudad de México), V = Veracruz.

El área de estudio del presente trabajo se ubica en la parte centro-oriental del Cinturón Volcánico Mexicano. La Sierra de las Cruces (SC; Osete et al. 2000) está delimitada por las coordenadas $18^{\circ} 59'$ y $19^{\circ} 43'$ N; $99^{\circ} 00'$, $99^{\circ} 40'$ W (Figura 3.2). Tiene una longitud de 110 km y un ancho y orientación variable en el centro del CVM. La SC limita al norte con la Sierra de las Masas e Iglesia Vieja, al sur con el volcán Ajusco, el Nevado de Toluca y la Sierra de Chichinautzin (SCH), al este con la Cuenca de México y al oeste con la Cuenca de Toluca.

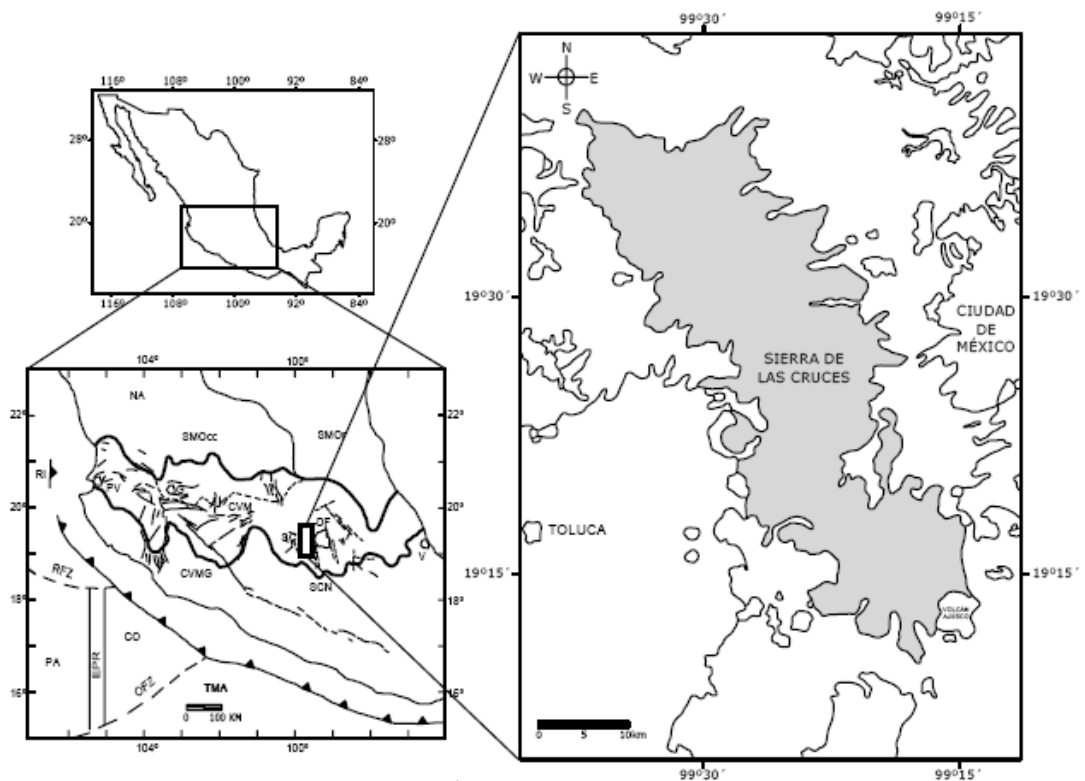


FIGURA 3.2. Localización de la Sierra de las Cruces, ubicada en la parte central del Cinturón Volcánico Mexicano. Las abreviaturas son: SMOcc = Sierra Madre Occidental, SMOOr = Sierra Madre Oriental, NA = placa de Norte-América, RI = placa de Rivera, PA = placa de Pacífico, CO = placa de Cocos, TMA = Trincheras Meso-Americanas, EPR = Cordillera de Pacífico del este, RFZ = zona de fracturas Rivera, OFZ = zona de fracturas de Orozco. Los recuadros sitúan los campos monogenéticos de Michoacán-Guanajuato (CVMG) y de la Sierra de Chichinautzin (SCH), así como la Sierra de las Cruces (SC). Las ciudades son: PV = Puerto Vallarta, G = Guadalajara, DF = Distrito Federal (Ciudad de México), V = Veracruz (modificado de Osete et al., 2000)

La SC está constituida por una serie de volcanes poligenéticos, flujos de lava, productos piroclásticos y lahares asociados. Este conjunto de estructuras volcánicas constituyen una sierra elongada de ~65 km de longitud y ~20 km de ancho, con una orientación NNW-SSE, que separa a las Cuencas de México y Toluca (Mora-Alvárez et al., 1991). Las estructuras volcánicas mas representativas son de sur a norte: Zempoala (3690 msnm), La Corona (3770 msnm), San Miguel (3870 msnm), Salazar (3660msnm), Chimalpa (3420 msnm), Iturbide (3620 msnm), La Bufa (3460 msnm) y La Catedral (3780 msnm) y otros de menor dimensión como el volcán Ajusco (García-Palomo et al., 2008. Figura 3.3)

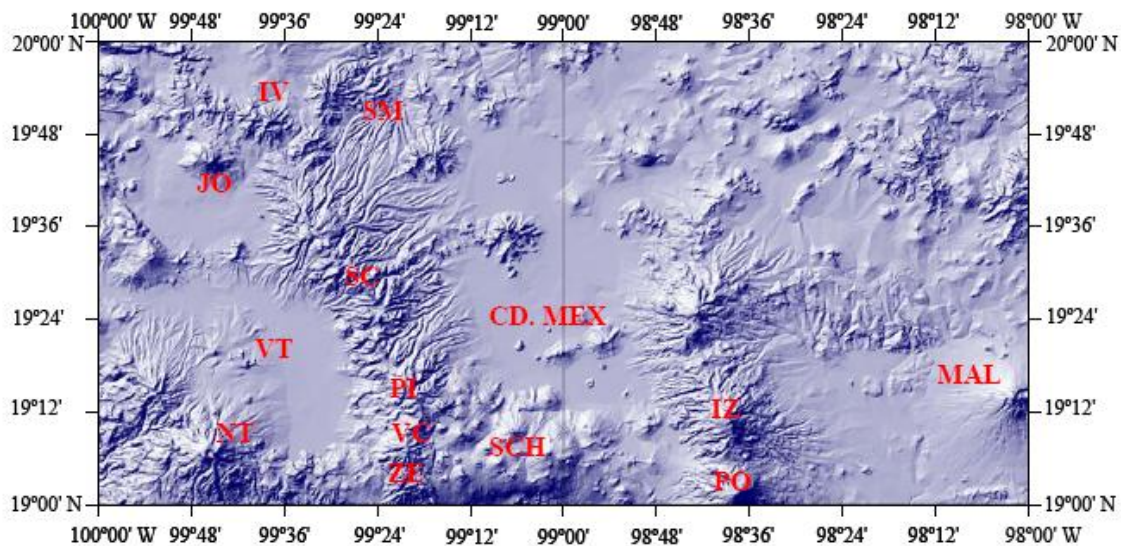


FIGURA 3.3. Imagen de relieve de la Sierra de las Cruces y zonas adyacentes. Abreviaturas: AJ = Volcán Ajusco, VC = Volcán La Corona, PI = Volcán Picacho, ZE = Volcán Zempoala, IZ = Iztaccíhuatl, PO = Popocatepetl, MAL = La Malinche, NT = Nevado de Toluca, JO = La Joya, SC = Sierra de las Cruces, SM = Sierra las Masas, IV = Sierra Iglesia Vieja, SCH = Sierra de Chichinautzin, VT = Valle de Toluca, CD. MEX = Ciudad de México.

3.2 ESTRATIGRAFÍA

El primer estudio estratigráfico formal fue realizado por Fries (1960) y Schlaepfer (1968). Estos autores distinguieron, a partir del Plioceno tardío, tres formaciones de norte a sur (Figura 3.4): (1) Formación Las Cruces, (2) Formación Ajusco y (3) Grupo Chichinautzin.

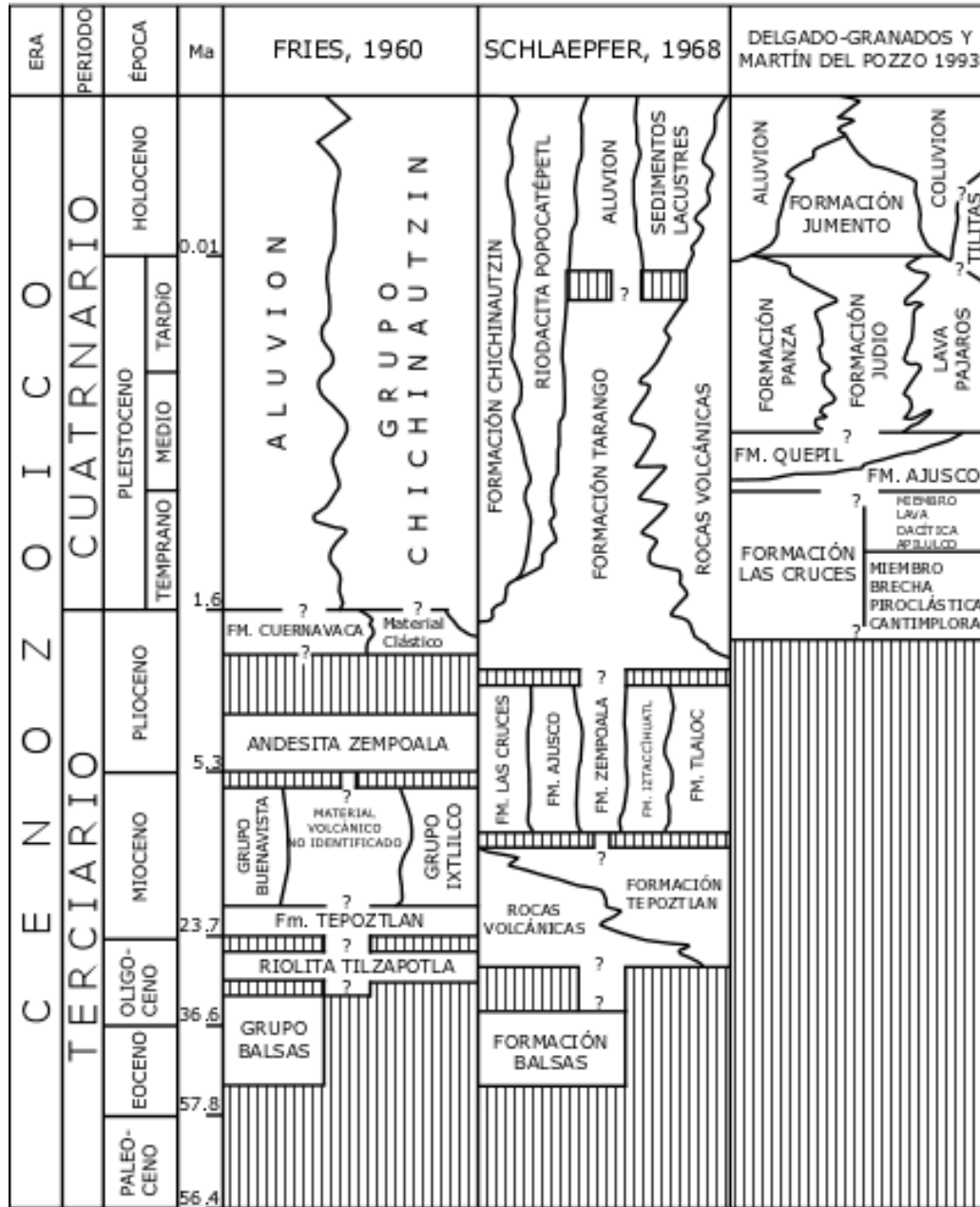


FIGURA 3.4. Columna estratigráfica para la región ubicada al S de la Ciudad de México, donde se incluye a la SC (Delgado-Granados y Martín del Pozzo, 1993)

(1) Formación Las Cruces: Esta unidad está definida como una serie de lavas dacíticas porfíricas y fue reportada por Schlaepfer (1968) y Sánchez-Rubio (1978). Se encuentra constituida por dos miembros principales (Delgado y Martín del Pozzo, 1993):

(a) *Brecha Piroclástica Cantimplora*: esta unidad se encuentra conformada por una serie de depósitos piroclásticos de bloques y pómez, consolidados por capas de lapilli, ceniza y bloques (<1 m). Los afloramientos más importantes de esta unidad se ubican en el Valle de Cantimplora, en donde la unidad se presenta cubierta de flujos de dacitas y depósitos de lahares.

(b) *Lava Dacítica Apilulco*: se encuentra ampliamente distribuida a través de toda la SC y está conformada principalmente por flujos de lava dacítica, con espesores de hasta ~400 m. En algunas ocasiones, estos flujos de lava se encuentran intercalados con depósitos piroclásticos. Es posible encontrar flujos en bloques, pseudos-estratificados, esferoidales y en laja (Figuras 3.5, 3.6 y 3.7).

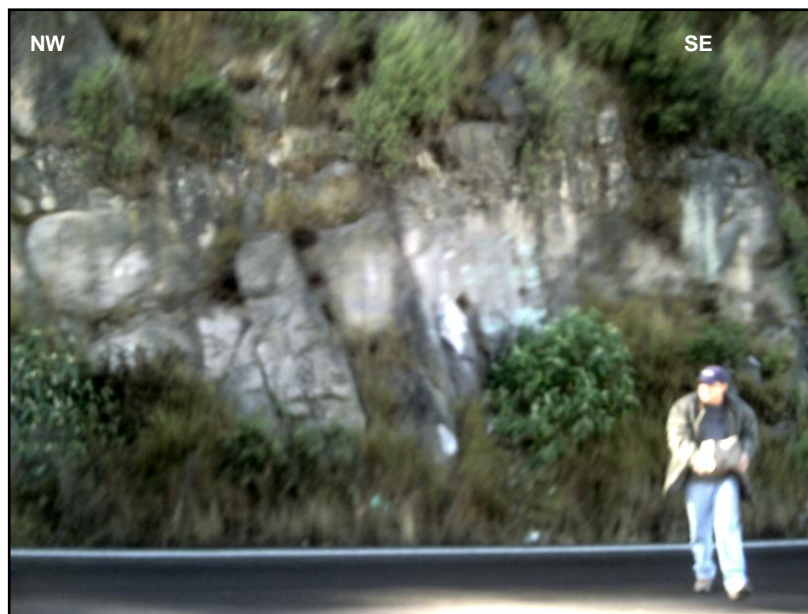


Figura 3.5. Dacita Apilulco. Afloramiento de flujos masivos en bloques (Cerro los Garambullos, 19°25'09" N y 99°26'56" W).



FIGURA 3.6. Dacita Apilulco. Afloramiento de flujos masivos pseudos-estratificados (Cerro Las Navajas, $19^{\circ}31'40''$ N y $99^{\circ}30'35''$ W).



FIGURA 3.7. Dacita Apilulco. Afloramiento de rocas en flujos masivos esferoidales (Localidad: Cerro Prieto, $19^{\circ}31'16''$ N y $99^{\circ}28'20''$ W).

(2) Formación Ajusco: esta Formación incluye las lavas que conforman el Cerro del Ajusco, y que cubren discordantemente a las rocas volcánicas de la Formación Las Cruces (Mooser, 1963). Está constituida por andesitas porfiríticas de color café rojizo, con fenocristales de plagioclasa zonada y cristales subhedrales de hornblenda y augita, que se aprecian embebidos en una matriz vítrea de andesina y hematita. El espesor reportado para esta unidad es de ~900 m (Delgado Granados y Martín del Pozzo, 1993).

(3) Grupo Chichinautzin: se denomina Grupo Chichinautzin a las rocas volcánicas cuaternarias que afloran al sur de la Ciudad de México y que incluyen corrientes lávicas, tobas, brechas y materiales clásticos interestratificados, con composiciones basálticas a dacíticas (Fries, 1960). Martín del Pozzo (1982) realizó estudios más detallados de estratigrafía volcánica y sugirió el cambio de designación a Formación Chichinautzin. Delgado-Granados y Martín del Pozzo (1993) subdividieron al Grupo Chichinautzin en cuatro unidades: Formaciones Quepil, Panza, El Judío y Lava Pájaros (del Pleistoceno) y Formación Jumento (del Holoceno). Posteriormente, se clasificó a la Sierra de Chichinautzin (SCH) como un campo de conos cineríticos tipo plataforma (Swinamer, 1989). Bloomfield (1975) y Márquez et al. (1999) señalaron que la actividad volcánica en la zona de Chichinautzin se caracteriza por conos de escoria con flujos de lavas asociados, volcanes tipo escudo y domos de lava.

3.3 GEOLOGÍA ESTRUCTURAL

La Sierra de las Cruces es un importante conjunto montañoso, con una elevación máxima de 3800 msnm. La SC es la frontera entre dos cuencas de mayor altitud dentro del CVTM, la de México (2240 msnm) de carácter endorréico y la exorréica del Lerma (2400 msnm) (García-Palomo et al., 2008).

Considerando las características geológico-volcánicas, estructurales y morfodinámicas, se dividió la SC en tres grandes bloques: norte, centro y sur. (Figuras 3.6-3.7; García Palomo et al., 2008)

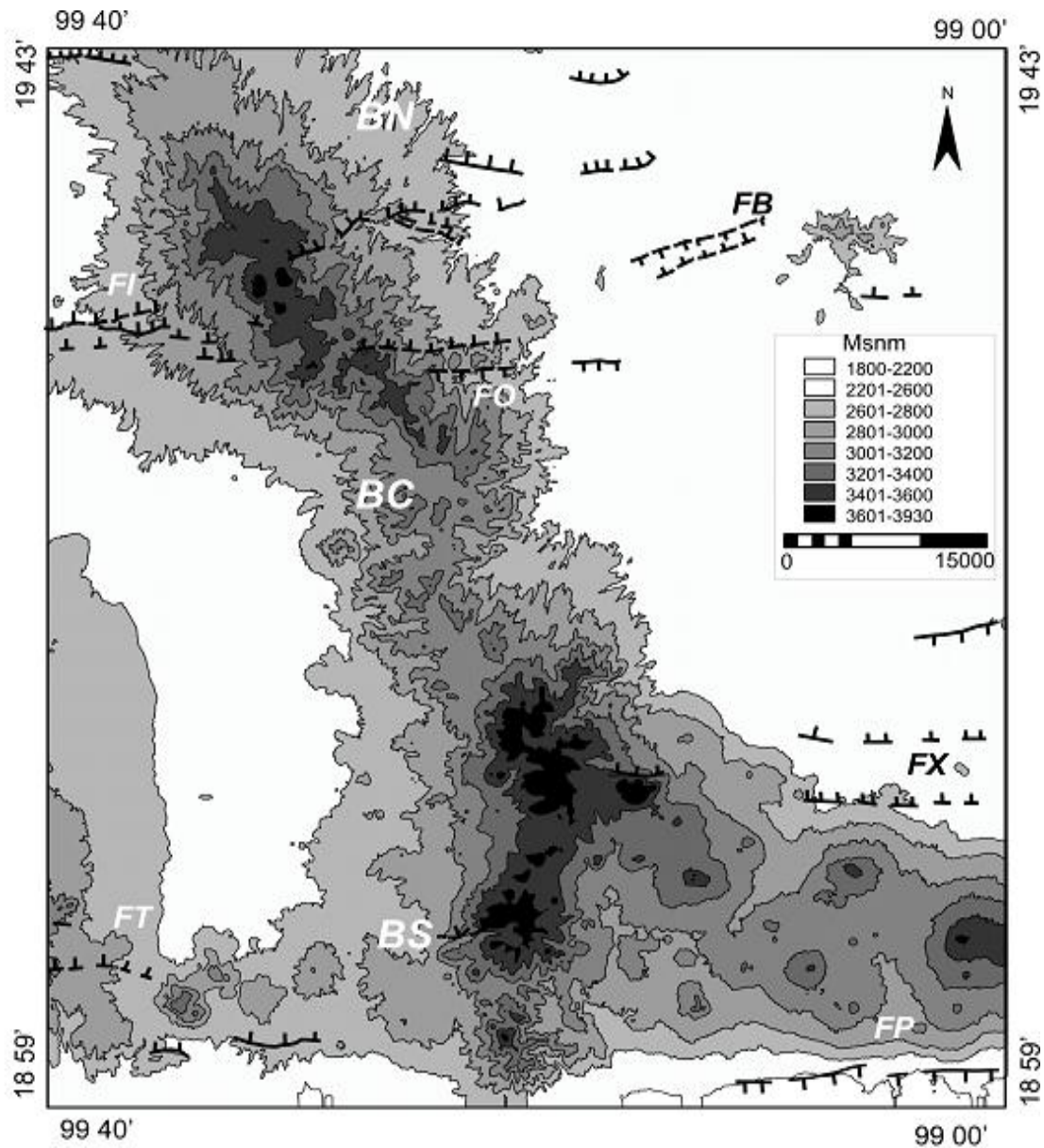


FIGURA 3.8. Mapa altimétrico. Se observan los diferentes niveles altimétricos que permiten la separación en bloques, sus límites estructurales y la variación del rumbo de la sierra. (En el recuadro se muestran los diferentes pisos altitudinales). BN = Bloque Norte; BC= Bloque Centro; BS = Bloque Sur; FB = Fosa de Barrientos; FI = Falla Ixtlahuaca; FO = Falla Otomí; FX = Falla Xochimilco; FP = Falla La Pera (García-Palomo et al. 2008).

El límite entre el bloque norte y centro está definido por una amplia zona de falla. En la parte occidental del área, se reconoce a la falla Ixtlahuaca que tiene una orientación E-W, longitud de 30 km y 6 km de ancho y a la cual se asocian una serie de fallas secundarias con arreglos *en echelón* y relevo. En la zona de falla se pueden identificar escarpes, facetas triangulares y bloques escalonados. Recientemente, García-Palomo et al. (2008) propusieron que la prolongación hacia la SC es con la Falla Otomí y con la que forma una zona de relevo, con arreglo *en echelón*, de sistemas normales y con buzamiento hacia el sur. Al oriente se releva con la Fosa de Barrientos, estructura constituida por un conjunto de fallas normales, orientadas sensiblemente E-W y con buzamiento al N y S (Mooser, 1992; Flores-Moro, 2006; García -Palomo et al, 2006).

Mientras que el límite entre el bloque central y sur es por medio de una zona compleja de fallas con orientación E-W, la cual es conocida como fallas Tenango (Mooser y Maldonado-Koerdell, 1961; Bloomfield, 1974; García-Palomo, et al., 2000). Los rasgos morfológicos sobresalientes son: escarpes bien conservados y con facetas triangulares, valles en forma de "V", disposición rectilínea de los escurrimientos, deflexiones en la trayectoria de los cauces, *pressure ridges* y cuencas *sag ponds*. El sistema Tenango se releva hacia el este con las fallas Xochimilco y Jicomulco (Siebe, et al., 2004; Colín-Rodríguez, 2006). Estas últimas conforman junto con la falla La Pera (Delgado-Granados, et al., 1995) el pilar de la Sierra de Chichinautzin.

El bloque norte presenta resaltes topográficos generales por debajo de los 3600 m y sólo en pequeñas cimas se alcanzan los 3600 m, como en el Cerro La Paloma (3720 m), Las Navajas (3710 m), Nepeni (3770 m) y Las Cruces (3660m). En este bloque se encuentran los volcanes La Bufa, "Rehilete", Iturbide y La Catedral, que en conjunto con otras estructuras presentan una orientación N40°W (Mooser, 1992).

El bloque central está comprendido por dos regiones altimétricas. El extremo sur está constituido por las cimas más altas de la SC, las cuales están por encima de los 3600 m, entre las que destacan el Muñeco (3870 m) y el Gavilán (3780 m), con una orientación principal N15°W. El extremo norte de este bloque es delimitado por

el Cerro El Gavilán, el cual representa el límite en que comienza a descender la altura de los 3780 a los 3400 m, hasta El Coyote (3520 m), lugar donde nuevamente se tiene un ascenso en el relieve. Las cimas en este extremo no sobrepasan los 3300 m y su orientación en la porción meridional es NW, mientras que las de la otra porción presentan una orientación E-W. En general el bloque muestra un hundimiento importante con respecto a los bloques norte y sur. En la porción central se encuentran los volcanes Chimalpa, Salazar y parte del Complejo San Miguel, con importantes construcciones de domos alineados N-S y NE (Mooser et al., 1974; Romero, 2001). La máxima distribución de sus productos piroclásticos ocurre hacia el NE.

La SC en su porción sur está caracterizada altimétricamente por las cimas de los Volcanes la Corona (3720 m) y Zempoala (3780 m), cuyos picos presentan una alineación N-S y están separados por pequeñas depresiones con desniveles menores a los 200 m. Geológicamente está constituida por los Volcanes La Corona, Zempoala (Fries, 1960) y el Complejo Volcánico San Miguel (Mooser et al., 1974; Romero, 2001), orientados en un eje N-S y caracterizados con colapsos de gran extensión dirigidos hacia el sur.

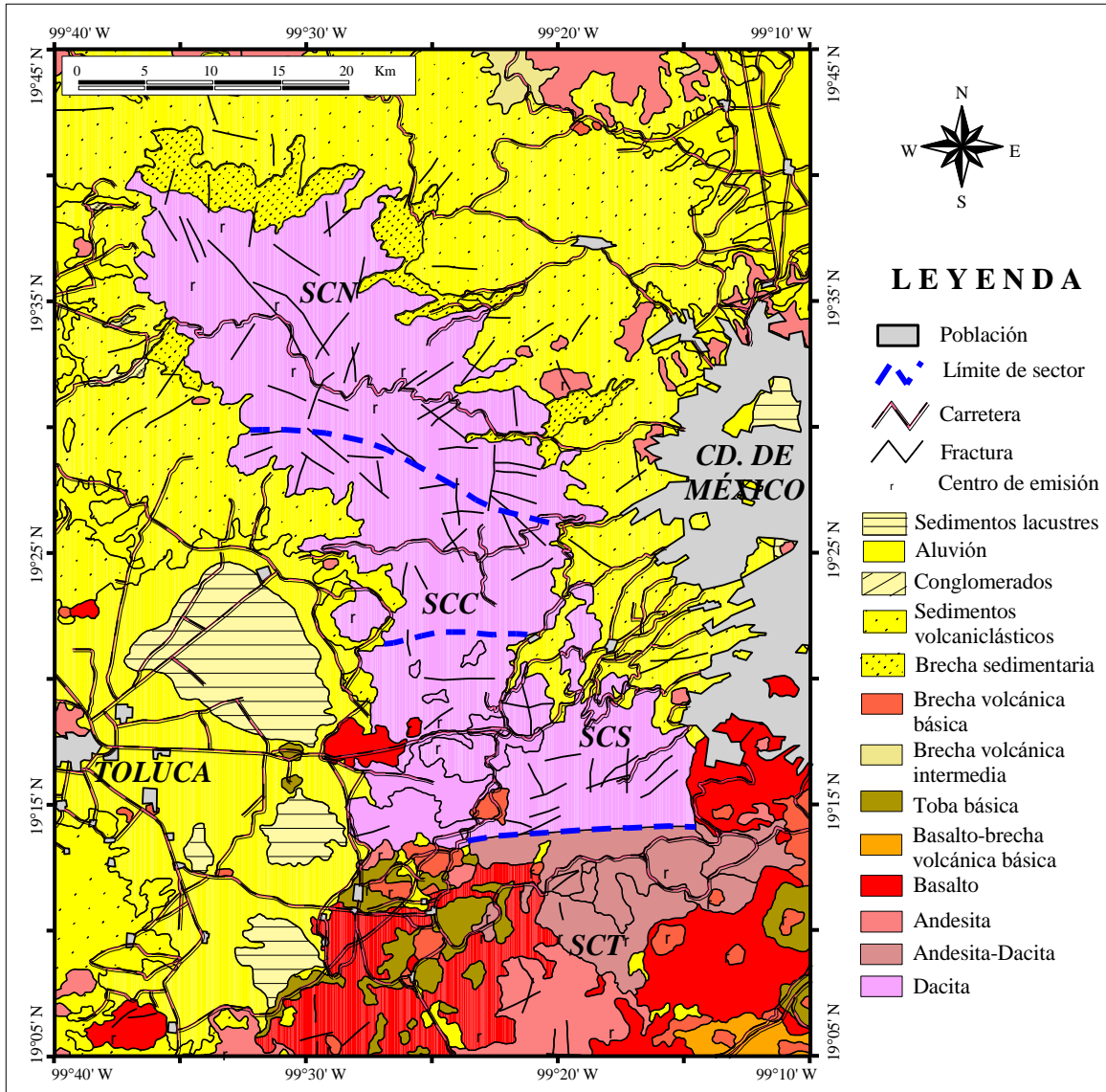


FIGURA 3.9. Mapa geológico general para la Sierra de las Cruces (modificado de carta geológica E14-2; 1:250,000, INEGI, Velasco-Tapia et al. 2011).

García-Palomo et al. (2008) llevaron a cabo un detallado análisis morfoestructural de la SC, de este análisis se reconocieron un total de 972 morfolineamientos los cuales presentan tres orientaciones principales (Figura 3.8), estas son:

(a) *El sistema N-S:* la orientación de las fallas varía entre los N15° W a N20° E y representa el 35% del total. Es el sistema más antiguo y al parecer ha sido

reactivado en diferentes tiempos. En general se observan arreglos, *en echelón* y ligeramente anastomosados.

Una de las fallas importantes que pertenecen a este sistema es la denominada falla Tula-Mixhuca (Mooser, 1992; Alaníz-Álvarez y Nieto-Samaniego, 2005; García-Palomo y Guerrero-Orozco, 2006). Esta es una amplia zona de deformación con dirección N-S a NNW-SSE localizada entre la Ciudad de Tula, Hgo., con una longitud aproximada de 80 km y un ancho de 30 km. Se define de acuerdo con la presencia sobre los planos de falla de brechas hasta de tres metros de espesor, harina de falla, estrías verticales con escalones incongruentes en forma de media luna, estructuras sigmoidales de diferente tamaño, separación de horizontes guía, truncamiento y alineación de estructuras volcánicas, basculamiento de capas y fuerte fracturamiento.

Otras fallas reconocidas dentro de este sistema son las denominadas Fallas Ayotuzco (Romero, 2001) que consisten en una serie de fallas NNW-SSE que buzanan hacia el SW y están basculadas hacia el NE; estas estructuras conforman una semifosa dentro de la Sierra de las Cruces.

(b) *El sistema NE-SW*: varía entre los $N45^{\circ}$ E a $N65^{\circ}$ E con un arreglo geométrico paralelo y anastomosado y abarca un 24% del total de las fallas. Es el segundo sistema de fallas que caracteriza a la SC y pertenece a la zona de Cizallamiento Tenochtitlan (De Cserna et al., 1988), que se localiza entre Petatlán, Guerrero, hasta la porción norte de la Cuenca de México. Se trata de una estructura reactivada que actúa como fallas laterales izquierdas durante el Mioceno tardío (García-Palomo, 2002) y posteriormente como fallas normales durante el Pleistoceno y que han controlado el vulcanismo y deformación desde las inmediaciones de Toluca (Blatter y Carmichael, 1998; García-Palomo, 2002; Jaimes-Viera et al., 2003) y en la región de Apan, Hgo (Ledezma-Guerrero, 1988). Dentro de este sistema se reconocen varias zonas de fallas importantes, como la que se localiza en la parte norte de la SC y que se denomina zona de fallas de la Catedral (García-Palomo et al., 2008). Esta define zonas de más de 40 km de

longitud, con dirección NNE-SSW y buzamiento hacia el NW, escalonándose en esa misma dirección y formando una geometría de semifosa.

Entre las estructuras principales en este sistema se encuentra La Fosa de las Lomas (Mooser, 1992) que se localiza en la parte central de la Sierra de las Cruces, con un rumbo general de N53°E y está delimitada por la falla Satélite y la falla Contreras, que buzanan al SE y NE, respectivamente. Esta fosa es una de las causantes del hundimiento regional del bloque central de la Sierra de las Cruces y La Fosa de Cuernavaca la cual es una estructura de 45 km de largo y 25 de ancho, con un rumbo general NE-SW, estructuralmente delimitada al oeste por la falla Malinalco y al este por la falla de Cañón de Lobos.

(c) *El sistema E-W*: que se encuentran entre N75° E a S80° W, con un 41% del total de las fallas. Este sistema predomina en el bloque sur. Regionalmente asociado a la Zona de Fallas Chapala-Tula (Johnson and Harrison, 1990) o Sistema de fallas de Acambay-Morelia (Suter et al., 1991). Esta zona de fallas se caracteriza por la presencia de fosas tectónicas delimitadas por pilares. Estas fosas son: las fosas de Chapala, Cuitzeo, Acambay (Martínez-Reyes y Nieto-Samaniego, 1990), Barrientos (Mooser, 1992; Flores-Moro, 2006); Tláhuac-Tulyehualco (Magaña, 2003; Colín-Rodríguez, 2006;) y Aljibes.

Entre las estructuras más importantes en este sistema esta la Falla Ixtlahuaca la cual tiene 30 km de longitud y 6 km de ancho, esta constituida por una serie de estructuras lineales orientadas E-W y en general la falla es cóncava hacia el norte, en la misma dirección del buzamiento. La falla Otomí (García-Palomo, 2008) la cual es una falla normal con un desplazamiento vertical mínimo estimado de 100 metros; presenta un arreglo en *echelón* de sistemas normales con buzamiento hacia el sur y bascula a depósitos vulcanoclásticos.

Otras estructuras importantes son, el Pilar de Chichinautzin (Siebe et al. 2004; Colín-Rodríguez, 2006), que se define como un alto topográfico delimitado al norte por el semigraben de Tláhuac-Tulyehualco (Montiel, 1989; Campos-Enríquez et al., 1997; Magaña, 2003; Colín-Rodríguez, 2006) y al sur por la falla La Pera (Delgado-Granados et al., 1995) y La fosa de Barrientos, que está delimitada al

norte por el pilar de Chilpan, que a su vez, lo delimitan Las fallas de Chilpan y La Quebrada, que buzcan hacia el sur; mientras que al sur lo delimita el Pilar de Tlayacampa, definido por las fallas Tlayacampa y Buenavista que buzcan hacia el norte.

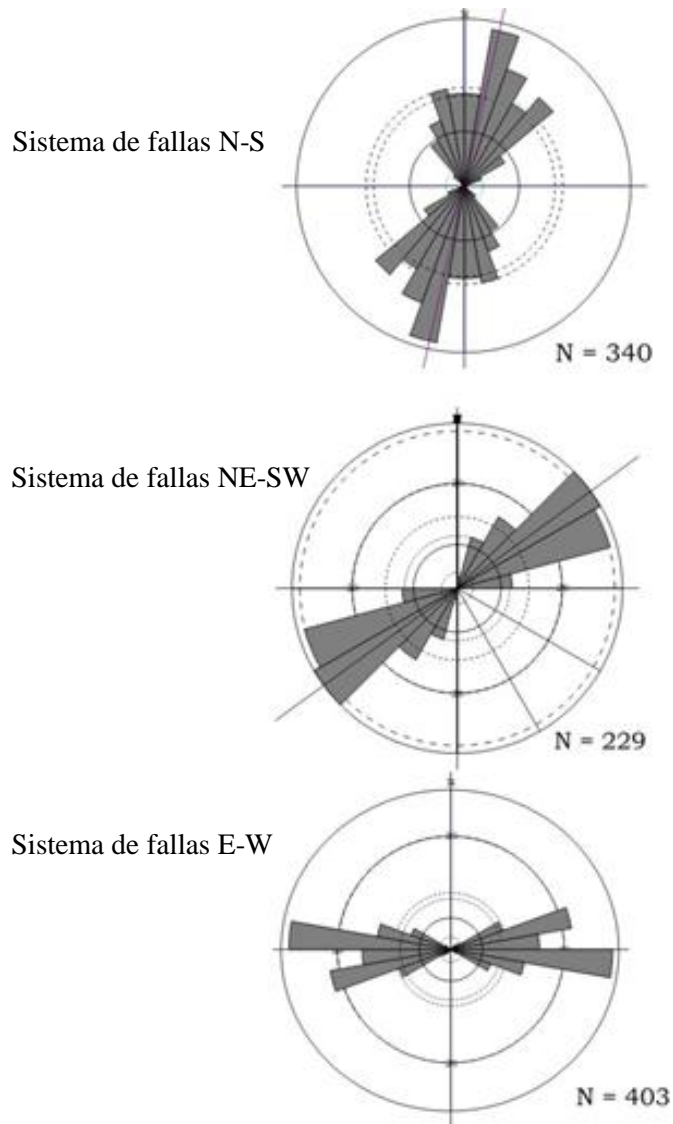


FIGURA 3.10. Análisis de fallas y fracturas medidas en campo y analizadas en diagramas de contornos (rejilla de Schmidt proyectadas en el hemisferio inferior). N = número de datos medidos (Modificado de García-Palomo et al., 2008).

La interrelación de estos sistemas de fallas y el comportamiento normal compartido a partir del Pleistoceno, provoca levantamiento, hundimiento, escalonamiento y basculamiento de los bloques. Considerando una dirección de extensión perpendicular o sensiblemente perpendicular a cada una de las tres direcciones de fallas y su interacción a partir del Pleistoceno, se considera que la deformación que se lleva a cabo en la Sierra de las Cruces es por efecto de una extensión radial, donde los esfuerzos principales mínimo e intermedio son horizontales e iguales ($\sigma_3=\sigma_2$) y con una dirección del esfuerzo principal máximo vertical (σ_1).

3.4 EDADES Y PALEOMAGNETISMO

La SC está formada por una serie de estructuras volcánicas y flujos de lava asociados así como productos piroclásticos y lahares, distribuidos a lo largo de la parte central del CVM con una dirección NNW–SSE. Mooser et al. (1974) propusieron que la masa principal de la SC fue formada por episodios consecutivos de fallamiento acompañado por la formación de estratovolcanes que fueron progresivamente desplazados hacia el sur.

Lugo-Hubp (1984) a partir de estudios geomorfológicos concluyó que los volcanes más erosionados se encontraban al norte de la SC. Más adelante como parte de un estudio geológico del área volcánica al sur de la Ciudad de México, Delgado-Granados y Martín del Pozo (1993) identificaron tres diferentes episodios eruptivos que ocurrieron entre el Plioceno Tardío y el Holoceno. Ellos propusieron a la Formación las Cruces como el periodo evolutivo más antiguo, el cual se formó principalmente durante el Plioceno Tardío – Pleistoceno Temprano. El siguiente periodo evolutivo esta representado por la Formación Ajusco, durante esta etapa el volcán Ajusco fue formado por la extrusión domos de lava andesítica. El último episodio fue identificado como el periodo eruptivo Chichinautzin llevado a cabo durante el Pleistoceno Tardío – Holoceno.

Osete et al. (2000) llevaron a cabo un estudio paleomagnético en 30 localidades de la SC, considerando un total de 271 muestras. En este estudio se llevaron a cabo dataciones

isotópicas de K-Ar en algunas muestras seleccionadas. La combinación de datos paleomagnéticos y geocronológicos permitió establecer una magnetoestratigrafía temporal con cinco unidades de polaridad alternante. Osete et al. (2000) reportaron que durante el cron de Gauss (3.4-2.4 Ma) el vulcanismo migró en una dirección al SE a una velocidad promedio de 4.1 cm/a, mientras que durante los cronos Matuyama y Bruhnes (2.4 – 0.73 Ma) este parámetro disminuyó a 0.95 cm/a.

Hasta la fecha se han realizado cerca de una veintena de estudios radiométricos y paleomagnéticos en la SC, que han establecido una edad que varía de 3.71 ± 0.40 Ma. a 0.39 ± 0.16 Ma. (Mooser, et al. 1974; Mora-Álvarez, et al. 1991; Osete, et al., 2000; Aguirre-Díaz, et al. 2006) siendo más antiguas las lavas al norte y las más jóvenes en el sur.

3.5 GEOQUÍMICA

Una serie de estudios han sido llevados a cabo en la SC con la intención de comprender su petrogénesis (Rangel-Álvarez, 2005; Rodríguez-Saavedra, 2007; Quintanilla-Garza, 2008). Rangel-Álvarez (2005) trabajó al sur de la SC y a partir de un estudio petrográfico y geoquímica identificó los procesos de evolución magmática dominantes en relación al origen de la SC. Con base en diagramas TAS y la norma CIPW (Le Bas et al., 1986) las rocas estudiadas fueron clasificadas como andesitas basálticas, andesitas y dacitas. Algunos de los magmas intermedios mostraron altos valores de Mg-v (>70%) que podrían indicar un equilibrio con el manto. Rangel-Álvarez (2005) descarta como proceso dominante de evolución de la SC a la cristalización fraccionada, esto debido a varias observaciones tales como que en el grupo de muestras analizadas se encontró que las concentraciones de elementos incompatibles disminuyen conforme aumentaba la concentración de SiO₂, este comportamiento es explicable en términos de la fraccionación de minerales ferromagnesianos. Los diagramas de Harker para elementos incompatibles se caracterizaron por una distribución difusa con el incremento del SiO₂. Estas observaciones indicaban la operación de procesos magmáticos abiertos en donde se encuentra involucrada la corteza. Como alternativa, Rangel-Álvarez (2005) desarrolló modelos cuantitativos reportando que los procesos de asimilación-cristalización fraccionada y mezcla de magmas podrían explicar la diversidad magmática observada en la zona de estudio.

Rodríguez – Saavedra (2007) amplió el estudio petrográfico y geoquímica de la SC, en base a las dataciones radiométricas de K-Ar reportadas por Mora-Álvarez et al. (1991) y Osete et al. (2000), dividió el área de estudio en cuatro sectores (Figura 3.9): (1) sector norte de la SC (SCN), con edades reportadas de entre 2.90 ± 0.40 Ma y 3.71 ± 0.40 Ma; (2) sector central de la SC (SCC), para el que se han reportado edades de entre 1.93 ± 0.76 Ma y 2.87 ± 0.15 Ma; (3) sector sur de la SC (SCS), que incluye rocas con edades de entre 0.68 ± 0.28 Ma y 1.92 ± 0.13 Ma; y (4) sector de transición SC-SCH (SCT), en donde se han reportado edades de 0.39 ± 0.15 Ma.

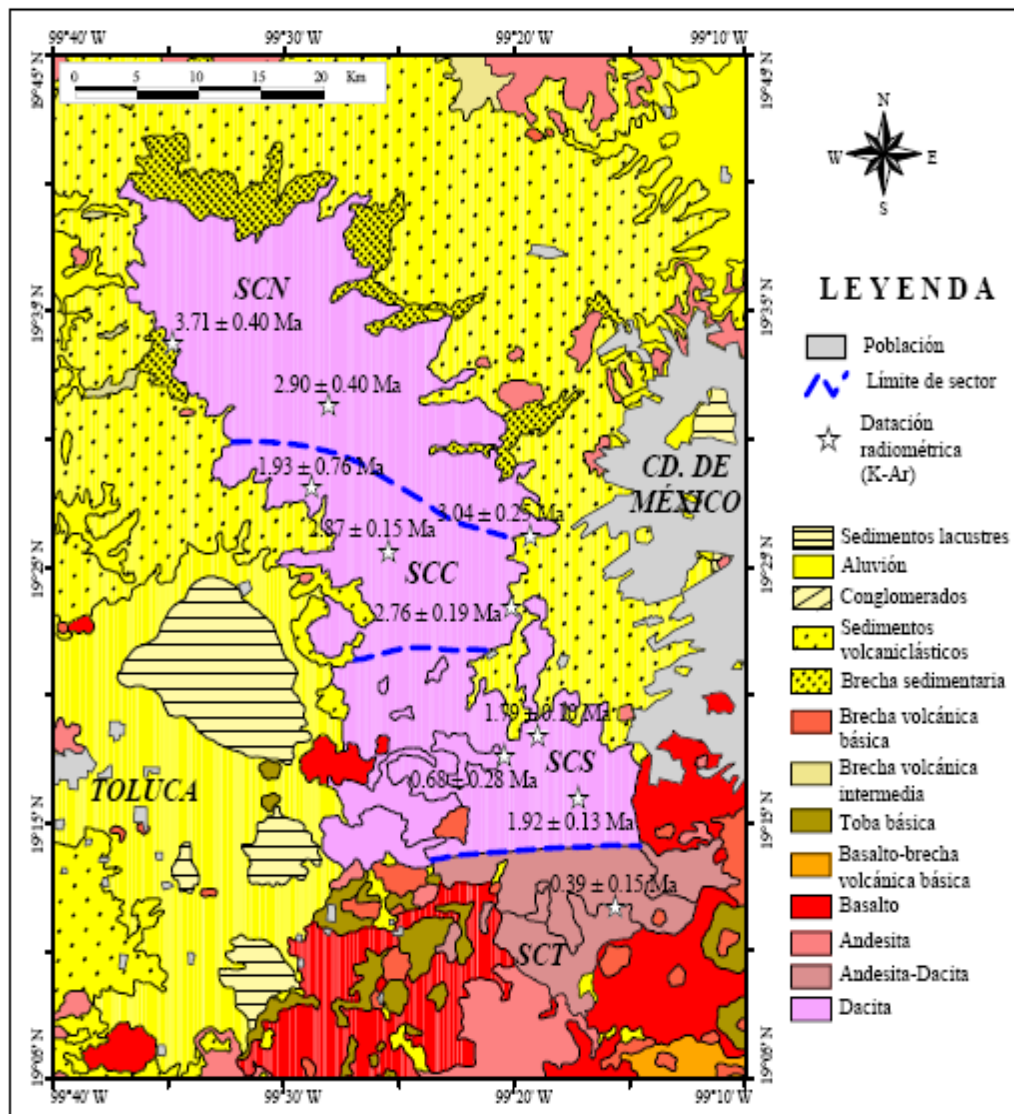


FIGURA 3.11. División en sectores de la Sierra de las Cruces en base litología y datos radiométricos de K-Ar, reportados por Mora-Álvarez et al. (1991) y Osete et al. (2000). Tomado de Quintanilla-Garza (2008).

El estudio petrográfico y geoquímico de las muestras colectadas por Rodríguez – Saavedra (2007) reveló que un mecanismo de mezcla de magmas, acoplado a cristalización fraccionada, es el que controla la evolución magmática de este complejo volcánico. El análisis petrográfico llevado a cabo a detalle mostró la existencia de tres tipos de rocas: (a) Grupo A/ Lavas sin evidencia petrográfica de desequilibrio mineralógico; (b) Grupo B/ Lavas que muestran evidencias de mezcla de magmas; y (c) Grupo C/ Enclaves andesíticos presentes en algunas rocas del Grupo B. Las rocas en desequilibrio serían el producto de la mezcla entre un polo félsico (magmas dacíticos) y un polo máfico (magmas andesíticos).

Las evidencias petrográficas de la mezcla física de magmas o *mingling* incluyeron: (a) plagioclasa con textura de criba en el centro o borde, (b) coexistencia de cuarzo y olivino, (c) cuarzo con bordes de reacción de clinopiroxenos y (d) coexistencia de plagioclasa con textura normal y de criba.

Según el diagrama de TAS y la norma CIPW realizados por Rodríguez – Saavedra (2007) las rocas analizadas se distribuyeron en los campos de las andesitas y dacitas, cubriendo un intervalo de composición de $\text{SiO}_2 = 54\text{-}69\%$. Los diagramas de Harker para elementos mayores se caracterizaron por mostrar arreglos lineales generalmente con una pendiente negativa, que son indicativos de un proceso de mezcla. De forma similar, los diagramas Harker para elementos traza se caracterizan por mostrar arreglos lineales con pendientes negativas, aunque con mayor dispersión en comparación a los elementos mayores. Esto indicaba que existen, por lo menos, dos polos máficos que generan líneas de mezcla, acompañados de procesos de cristalización fraccionada.

Rodríguez – Saavedra (2007) evaluó las condiciones físicas del proceso de mezcla considerando los parámetros presión, temperatura y fugacidad de oxígeno. El geobarómetro de Al-Hornblenda indicó que la generación de las dacitas sin evidencia de desequilibrio y de los enclaves andesíticos debió ocurrir a diferentes profundidades dentro de la corteza continental. Las dacitas presentaron una presión máxima de ~ 5.9 kbar (~ 21 km), mientras que los enclaves andesíticos mostraron ~ 7.6 kbar (~ 27 km). Las composiciones de ilmenita-magnetita revelaron que las dacitas tienen temperaturas de equilibrio de $723\text{-}760^\circ\text{C}$, las cuales son inferiores a las calculadas para los enclaves ($799\text{-}845^\circ\text{C}$). La fugacidad de oxígeno en las dacitas fue de -14.4 y -14.1 unidades de $\log f\text{O}_2$, mientras que los enclaves mostraron condiciones ligeramente más oxidantes (-13.5 y -12.8 unidades de $\log f\text{O}_2$). Las diferencias de

presión, temperatura y fugacidad se reflejan también en un contraste de densidad y viscosidad entre los polos magmáticos que interaccionan dando lugar al proceso de mezcla tipo *mixing/mingling* en la Sierra de las Cruces

Con el fin de realizar un estudio más detallado de los polos magmáticos involucrados en el proceso de mezcla en la SC, recientemente Quintanilla – Garza (2008), continuó con los trabajos antes mencionados llevando a cabo una nueva campaña de muestreo y estudio con el fin de analizar a detalle las posibles fuentes y los procesos responsables del origen de estos magmas.

El análisis petrográfico confirmó las observaciones previas de Rodríguez-Saavedra (2007), quien reportó la existencia de dos tipos de rocas en la SC: (a) *Lavas sin evidencia de desequilibrio*, las cuales se caracterizan por mostrar una textura porfirítica y arreglos mineralógicos de tipo: Plg + Anf + Opx ± Cpx ± Qz ó Plg + Opx + Cpx; (b) *Lavas con evidencia de desequilibrio*, las cuales muestran una textura y arreglos similares a los anteriores, pero acompañados de evidencias petrográficas de mezcla física de magmas o *mingling*, las cuales incluyen: enclaves magmáticos, plagioclasas con textura de criba, cuarzo con bordes de reacción y coexistencia de plagioclasa con textura normal y de criba. Los *enclaves magmáticos* se caracterizan por exhibir una matriz constituida principalmente por microcristales aciculares de plagioclasa y anfíbol, en la que ocurren fenocristales de Plg, Anf, Opx, Q y/o Ol.

El análisis geoquímico de elementos mayores indicó que, según el diagrama de clasificación TAS, las lavas sin evidencia de desequilibrio presentan una composición dacítica, mientras que los enclaves magmáticos muestran una composición principalmente andesítica. Por su parte, las lavas mezcladas, producto de la interacción física entre estos polos magmáticos, exhiben una composición andesítica y dacítica.

Por medio de un análisis estadístico Quintanilla – Garza (2008) confirmó que existen diferencias estadísticamente significativas entre las dacitas en equilibrio y los enclaves andesíticos en cuanto a su química de minerales y en su composición química de roca total. Estas diferencias implican un origen petrogenético distinto. Para la generación del polo dacítico, Quintanilla – Garza (2008) propuso un modelo de fusión parcial del 30-45% de la corteza inferior, a profundidades de ~9 – 30 km, un intervalo de temperatura de 620-665°C y condiciones hidratadas. Por su parte, el origen de los enclaves andesíticos relativamente ricos

en MgO los relaciona a un proceso de fusión parcial, a 1000-1050°C y 1 GPa, de 5-25% de un manto metasomatisado, constituido por lertzolita de espinela rica en anfíbol y de características enriquecidas en elementos altamente incompatibles.

Con el fin de profundizar en la petrogénesis de la SC, en el presente trabajo se amplió el muestreo en el área de estudio, se generó nueva información petrográfica, geoquímica y de relaciones isotópicas de Sr y Nd, las cuales serán descritas ampliamente en el siguiente capítulo.

4. TRABAJO DE CAMPO Y EXPERIMENTAL

4.1. RECONOCIMIENTO DE UNIDADES Y MUESTREO

Como se mencionó en capítulos previos, uno de los principales objetivos de este trabajo fue ampliar el muestreo existente para la Sierra de las Cruces, dirigido especialmente hacia rocas que exhiban enclaves andesíticos. Durante los recorridos a través de toda el área de estudio, se realizó el muestreo de material volcánico, considerando que la roca y los enclaves presentaran la menor alteración posible. En cada punto se registró información sobre la localidad, coordenadas geográficas, características generales del afloramiento, fotografía del área y descripción de muestra de mano. En general, se recolectaron cerca de 3 kilogramos de muestra, procurando que estas tuvieran una suficiente cantidad de enclaves en ellas (> 300 g).

En total se localizaron ocho afloramientos en donde las rocas volcánicas exhibieron enclaves (Tabla 4.1, Figura 4.1). Estos sitios se distribuyeron en los sectores propuestos por Mora-Álvarez et al. (1991) y Osete et al. (2000) para dividir la Sierra de las Cruces, de acuerdo a su edad K-Ar de roca total. En el sector norte (SCN), con edades reportadas de entre 2.90 ± 0.40 Ma y 3.71 ± 0.40 Ma, se muestrearon las localidades Cerro Prieto, Cerro Nepen, Peña de Lobos y San Miguel Tecpan; en el sector central (SCC), para el que se han reportado edades de entre 1.93 ± 0.76 Ma y 2.87 ± 0.15 Ma, se muestrearon las localidades Peñas Cuatas, Santa Ana Xilatzingo y Cerro de los Garambullos; en el sector sur (SCS), que incluye rocas con edades de entre 0.68 ± 0.28 Ma y 1.92 ± 0.13 Ma, sólo se muestreó la localidad Cañada Carretero. Cabe mencionar que la presencia y tamaño de los enclaves andesíticos fue disminuyendo en dirección norte a sur. De esta forma, en la SCN los enclaves presentaron un tamaño de entre 10 y 15 cm de diámetro, mientras que en la SCS se encuentran de manera aislada y en tamaños milimétricos.

Tabla 4.1. Localización de los sitios de muestreo.

Muestra	Localidad	Latitud (°N)	Longitud (°W)	Sector
SC40	Cerro Prieto	19°31'13"	99°28'17"	Norte
SC43	Cerro Nepen	19°34'03"	99°33'36"	Norte
SC49	Peña de Lobos	19°31'32"	99°25'31"	Norte
SC52	San Miguel Tecpan	19°31'12"	99°24'33"	Norte
SC35	Peñas Cuatas	19°25'35"	99°25'41"	Centro
SC37	Santa Ana Xilatzingo	19° 28'07"	99°29'00"	Centro
SC57	Cerro los Garambullos	19°25'20"	99°26'35"	Centro
SC29	Cañada Carretero	19°28'07"	99°29'00"	Sur

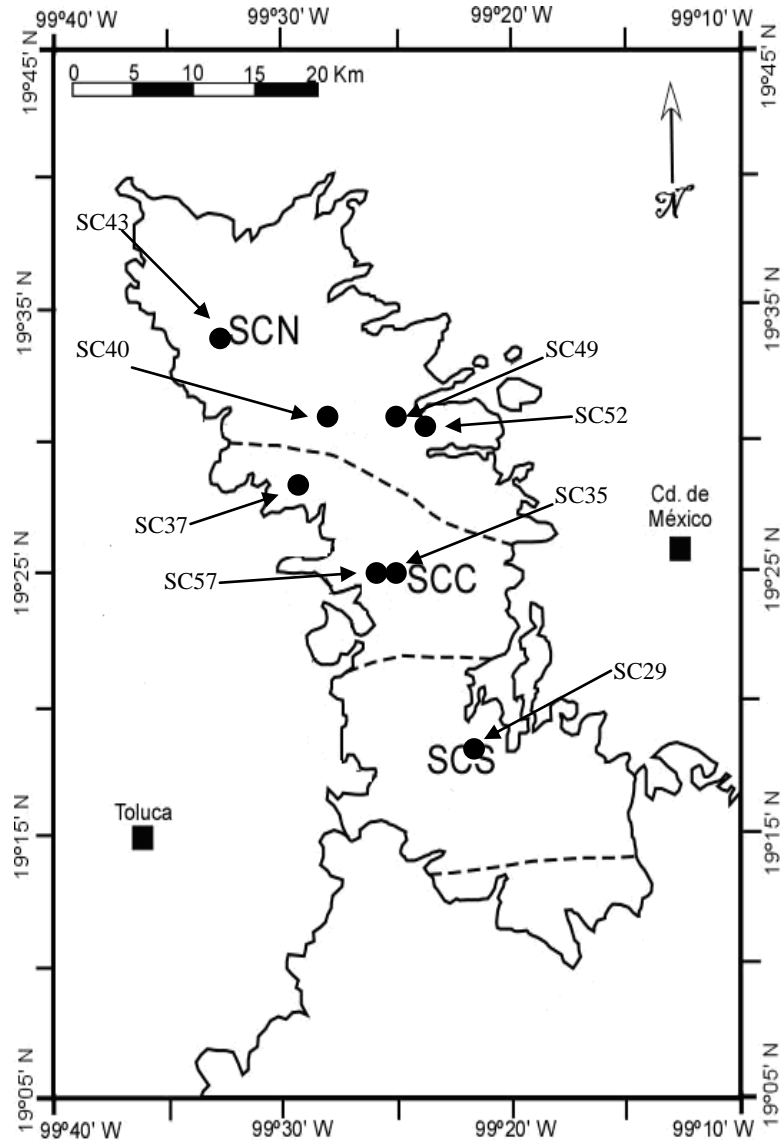


FIGURA 4.1. Mapa de ubicación de sitios visitados en el trabajo de campo.

4.1.1. MUESTREO EN LA SCN

En la SCN se muestrearon cuatro localidades (Tabla 4.1). La localidad Cerro Prieto se sitúa sobre la carretera Santa Ana Xilotzingo – Tlazala de Fabela ($19^{\circ}31'13''$ N - $99^{\circ}28'17''$ W), en la cual se presenta un afloramiento masivo de dacitas, con una dimensión aproximada de $25\text{ m} \times 40\text{ m}$ (Figura 4.2). Este afloramiento se encuentra integrado por bloques masivos, en los cuales se aprecia una textura porfirítica, en donde se reconoce macroscópicamente cristales de plagioclasa. Esta roca incluye enclaves magmáticos de grano fino de un color verde claro, que presentan tamaños de 2 a 4 cm de diámetro. En contacto entre los enclaves y la dacita que los contiene es generalmente abrupto, mostrando márgenes que indican un enfriamiento rápido. La morfología y la vesicularidad de los enclaves indican que ellos fueron parcialmente fundidos antes de que ellos se enfriaran rápidamente y quedarán atrapados en el interior de la dacita. Estas características son comunes al resto de los enclaves localizados durante este estudio.

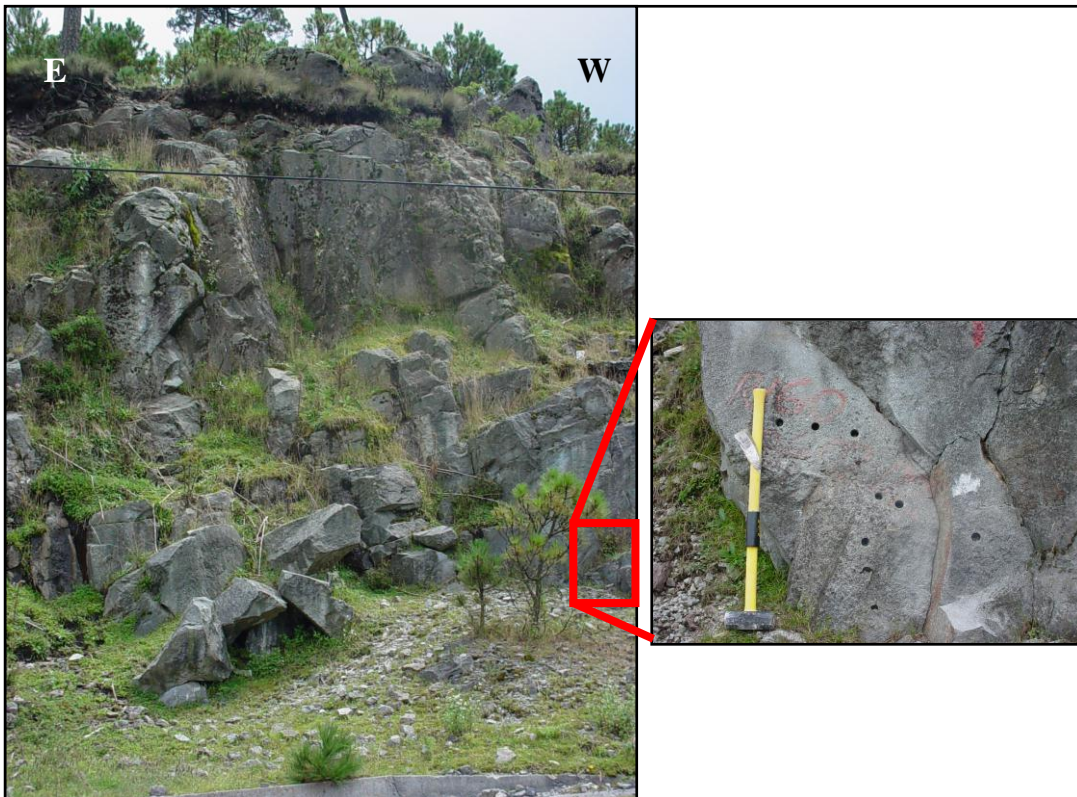


FIGURA 4.2. Afloramiento que se encuentra integrado por bloques masivos con fracturamiento vertical. (Localidad: Cerro Prieto, $19^{\circ}31'13''$ N y $99^{\circ}28'17''$ W).

En la localidad Cerro Nepen ($19^{\circ}34'02''\text{N}$ y $99^{\circ}33'36''\text{W}$) se encuentra un afloramiento de lavas dacíticas de 5m x 50 m de dimensión. Se caracteriza por presentar flujos horizontales, con una dimensión entre 1m x 1.5 m de espesor (Figura 4.3). Las rocas presentan una coloración gris en muestra de mano y se aprecia una textura porfirítica, en las cuales se aprecian fenocristales de plagioclasa y anfíbol. En ellas se encontraron enclaves de grano fino a medio, de color verde claro a gris de 2 a 5 cm de diámetro.

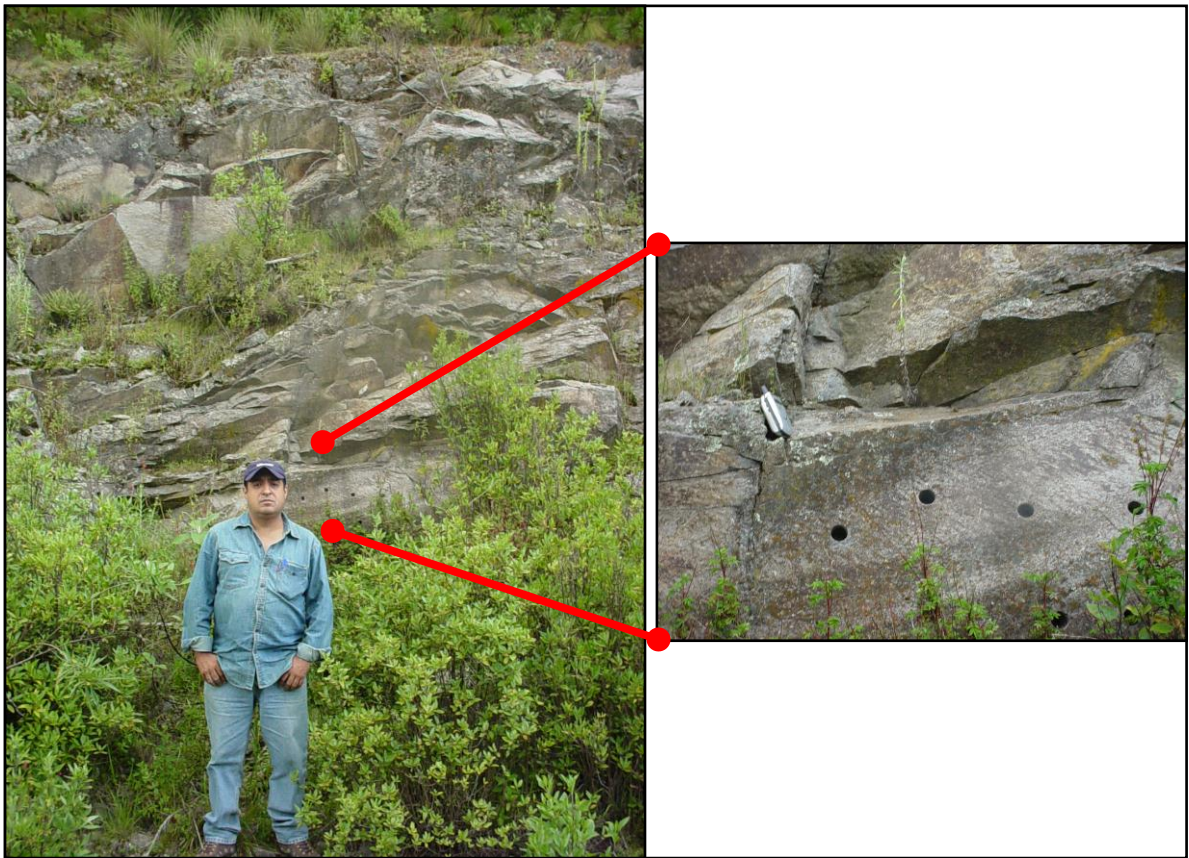


FIGURA 4.3. Afloramiento de flujos horizontales de lavas dacíticas y bloques en la parte superior (Localidad: Cerro Nepen, $19^{\circ}34'02''\text{N}$ y $99^{\circ}33'36''\text{W}$).

En la localidad Reserva Natural Peña de Lobos ($19^{\circ}31'32''\text{N}$ - $99^{\circ}25'31''\text{W}$) se observaron bloques de composición dacítica, que presentan una textura porfirítica donde se aprecian cristales de plagioclasa y ortopiroxeno (Figura 4.4). En estas rocas se encontraron enclaves de grano fino, de color gris verdoso, algunos de ellos de hasta 15 cm de diámetro (Figura 4.5), siendo los de mayor tamaño encontrados durante el muestreo.



FIGURA 4.4. Muestra de mano de la localidad Reserva Natural Peña de Lobos ($19^{\circ}31'32''\text{N}$ y $99^{\circ}25'31''\text{W}$), donde se aprecia una textura porfírica.



FIGURA 4.5. Detalle de los enclaves andesíticos. (Localidad: Reserva Natural Peña de Lobos, $19^{\circ}31'32''\text{N}$ y $99^{\circ}25'31''\text{W}$).

En el sitio de San Miguel Tecpan ($19^{\circ}31'12''\text{N}$ - $99^{\circ}24'33''\text{W}$), se observó un afloramiento de aproximadamente 300 m de amplitud que se caracteriza por presentar flujos horizontales, con espesores que van desde 15 hasta 60 cm, con bloques aislados que superan el metro de lado (Figura 4.6). Las rocas son de un color gris en muestra fresca y exhiben una textura porfírica, en donde se observan cristales de plagioclasa y piroxeno (Figura 4.7). En esta localidad, los flujos incluyen enclaves elipsoidales de grano fino a medio, de color marrón y verde claro de 2 a 4 cm de diámetro.



FIGURA 4.6. Afloramiento de flujos horizontales (Localidad: San Miguel Tecpan, $19^{\circ}31'12''$ N y $99^{\circ}24'33''$ W).

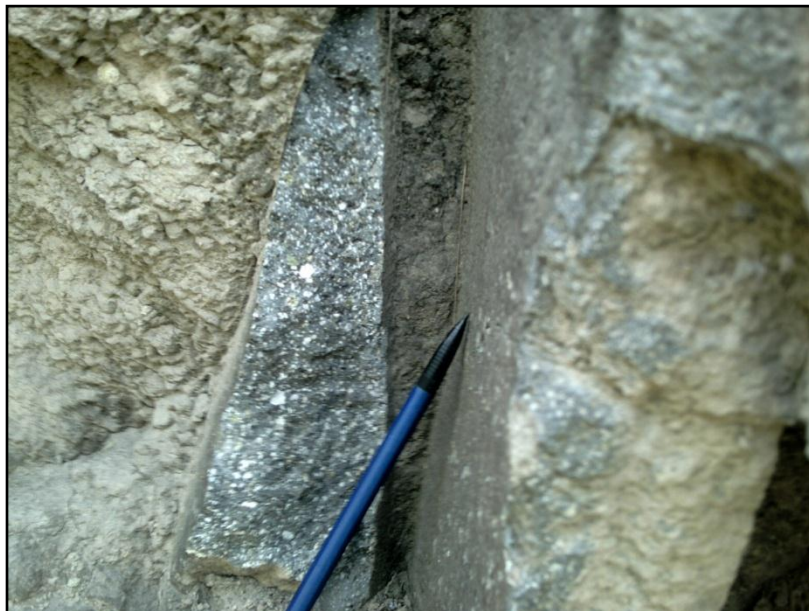


FIGURA 4.7. Detalle de la roca la cual exhibe una textura porfirítica, se aprecia cristales de plagioclasa. (Localidad: San Miguel Tecpan, $19^{\circ}31'12''$ N y $99^{\circ}24'33''$ W).

4.1.2. MUESTREO EN LA SCC

En el afloramiento Peñas Cuatas ($19^{\circ}25'35''\text{N}$ - $99^{\circ}25'41''\text{W}$) se observaron flujos dacíticos con fracturamiento por enfriamiento, con espesores variables de 10 a 80 cm, aunque en algunos bloques el espesor alcanza hasta 2 m (Figura 4.8). En este afloramiento, las rocas dacíticas incluyen enclaves elipsoidales a subredondeados de grano fino de hasta 4 cm de diámetro.

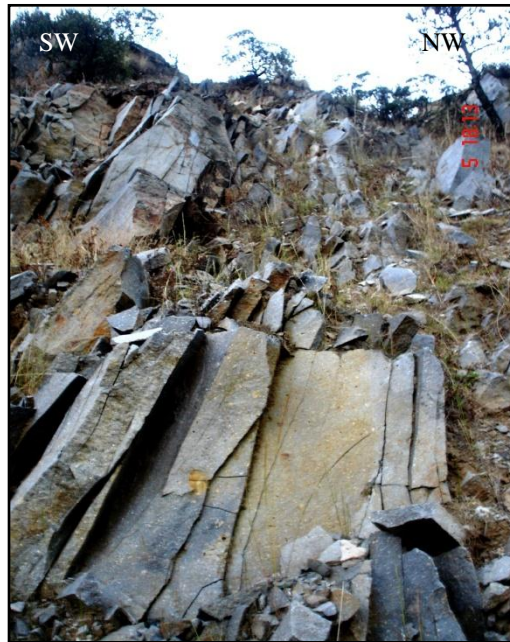


FIGURA 4.8. Afloramiento de flujos dacíticos con fracturamiento por enfriamiento de espesor variable. (Localidad: Peñas Cuatas, $19^{\circ}25'35''\text{N}$ y $99^{\circ}25'41''\text{W}$)

En la localidad Santa Ana Xilotzingo ($19^{\circ} 28'07'' \text{N}$ y $99^{\circ} 28'59''\text{W}$) se observó un afloramiento de lavas dacíticas. En la parte superior se aprecian bloques masivos de hasta 5 m y en la base dimensiones variables entre 10 y 50 cm (Figura 4.9). En las rocas de este afloramiento aparecen diseminados enclaves subredondeados de grano medio, con dimensiones promedio de 2 a 4 cm de diámetro. Las rocas presentan una textura microlítica que incluye fenocristales de plagioclasa y anfíbol.

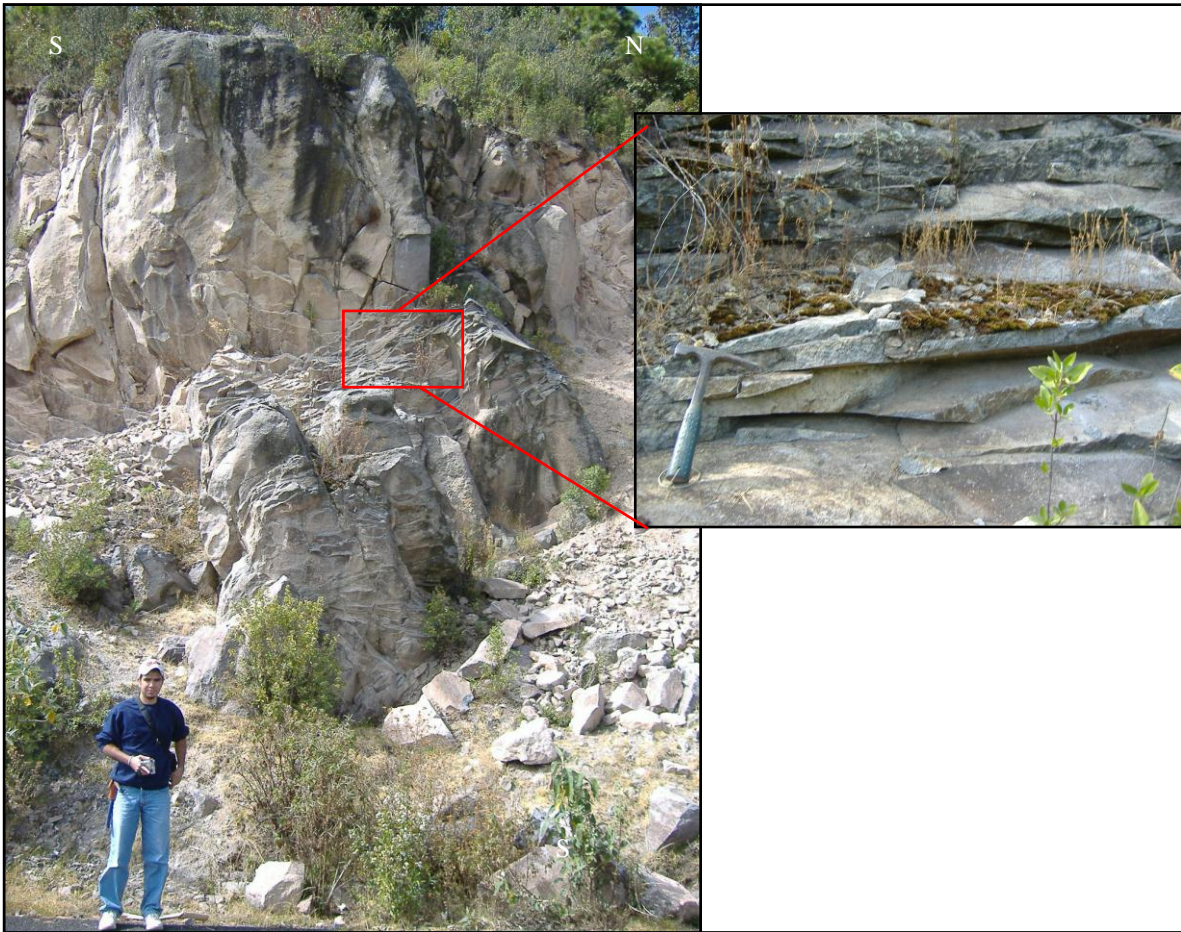


FIGURA 4.9. (a) Afloramiento de bloques masivos de rocas dacíticas en la parte superior y en forma de lajas en la base. (b) Detalle donde se aprecia los flujos en forma de laja. (Localidad: Santa Ana Xilotzingo, $19^{\circ} 28'07''$ N y $99^{\circ} 28'59''$).

En la localidad Cerro Los Garambullos ($19^{\circ}25'20''$ N - $99^{\circ}26'35''$ W) se ubica un afloramiento de aproximadamente 25 a 50 m de largo, constituido en su base por rocas dacíticas de color gris, principalmente en flujos masivos con aspecto esferoidal con espesores desde 30 cm hasta 1.5 m. En la parte superior de este afloramiento la roca se presentaba en forma de laja (Figura 4.10). En muestra fresca, las rocas se presentan con un color gris claro y una textura porfirítica, donde se pueden reconocer cristales de plagioclasa y piroxenos. En este afloramiento los flujos incluyen enclaves elipsoidales de grano fino a medio con dimensiones de hasta 13 cm de diámetro, exhibiendo un color verde claro (Figura 4.11).



FIGURA 4.10. Flujos masivos esferoidales en la base y en la parte superior de este afloramiento la roca se presentaba en forma de laja (Localidad: Cerro Los Garambullos; 19°25'20" N y 99°26'35" W).



FIGURA 4.11. Detalle de un enclave elipsoidal de color verde claro en el afloramiento Cerro Los Garambullos (19°25'20" N y 99°26'35" W).

4.1.3. MUESTREO EN LA SCS.

En Cañada Carretero, se muestreó un afloramiento de 400 m de largo de rocas dacíticas que muestra líneas de flujo magmático. (Figura 4.12). Estas rocas presentan textura porfirítica con fenocristales de plagioclasa y enclaves de forma elipsoidal o subredondeada. Estos representan los de menores dimensiones encontrados en la SC (1cm de diámetro). En muestra de mano, los enclaves presentan un color gris claro y son de grano fino.



FIGURA 4.12. Detalle de líneas de flujo de magmático presentes en el afloramiento Cañada Carretero (19°19'00''N y 99°22'18''W).

4.2. PETROGRAFÍA

La preparación de las láminas delgadas de las muestras colectadas se llevó a cabo en el Laboratorio de Preparación de la Facultad de Ciencias de la Tierra, UANL, mediante un proceso que inicia con el corte de la roca con una sierra de disco de diamante para obtener cubos de aproximadamente 4 x 2 x 3 cm. Se seleccionó una de las caras del cubo para su pulido, utilizando un disco metálico al cual se le agregaron polvos abrasivos de carburo de silicio # 240 hasta obtener una superficie plana. La superficie obtenida fue pulida sobre un vidrio utilizando un polvo abrasivo más fino (SiC # 800) hasta obtener una superficie reflejante. Esta superficie pulida se pegó sobre un portaobjeto de vidrio con un agente cementante incoloro e isótropo. Una vez pegado el cubo de roca al portaobjeto se cortó con un disco de diamante hasta obtener un espesor ~1 mm. La sección obtenida se sometió a un pulido como el anterior hasta obtener un espesor de ~30 μm .

El objetivo del estudio petrográfico fue: (a) determinar la textura y la matriz de la roca, (b) identificar fenocristales y microcristales presentes, de acuerdo a sus propiedades ópticas, (c) determinar características particulares de los cristales, incluyendo evidencias de desequilibrio. Para la identificación de los minerales se consultó literatura especializada (Williams et al., 1980; Shelley, 1993). La abundancia de los minerales se estableció con un conteo de ~300 puntos/muestra.

4.3 MOLIENDA

Inicialmente, se retiró la capa superficial para cada una de las rocas colectadas, a fin de contar con una muestra fresca y libre de alteraciones, considerando una cantidad entre 400 y 700 g. A continuación se separaron de manera cuidadosa los enclaves elipsoidales encontrados en las dacitas. Una vez aislados, la roca restante fue triturada con mazo a tamaños de ~ 0.5 y 1.0 cm^3 , evitando sobre todo contaminación de materiales externos.

Posteriormente, se utilizó un triturador Siebtechnik EB 7/6 para reducir los fragmentos a un tamaño ~0.5 mm, los cuales fueron pulverizados utilizando un molino de ágata de tipo Siebtechnik Ts 100 A. Este procedimiento generó muestra en polvo con un tamaño de partícula ~200 a 400 mallas (75-38 μm). En cuanto a los enclaves obtenidos se procedió a

molerlos empleando un mortero de ágata, para así obtener un polvo fino de ~200 a 400 mallas (75-38 μm).

4.4 ANÁLISIS QUÍMICO DE ELEMENTOS MAYORES Y TRAZA DE ENCLAVES

Para completar la información geoquímica para la SC, se seleccionaron los enclaves magmáticos etiquetados con las claves SC49a y SC49b (SCN, 19°31'32'' N – 99°25'31'' W, Peña de Lobos), SC35a (SCC, 19°25'35'' N – 99°25'41'' W, Peñas Cuatas), SC37a (SCC, 19°28'07'' N – 99°28'59'' W, Santa Ana Xilotzingo) y SC24a (SCS, 19°12'27'' N – 99°16'34'' W, Tezontle). La composición geoquímica de estas muestras se estableció en el laboratorio comercial Act Labs-Skyline (Ancaster, Canadá), aplicando la metodología 4 Litho Res. El procedimiento se inició mezclando la muestra con un fundente de metaborato-tetraborato de litio en una relación de 1 a 4. La mezcla fue fundida a 1100°C en un horno de inducción. El líquido resultante fue mezclado en caliente con una solución de HNO₃ al 5% hasta disolución completa.

Los elementos mayores fueron determinados en la solución por medio de un método ICP-OES, por medio de un equipo Thermo Jarrell-Ash Enviro II calibrado con materiales de referencia geoquímica del USGS (EUA) y CANMET (Canadá). La determinación de elementos traza se realizó en la solución por medio de un método de ICP-MS, por medio de un equipo Perking-Elmer SCIEX ELAN 6000 calibrado con materiales de referencia geoquímica del USGS (EUA) y CANMET (Canadá).

4.5 ANÁLISIS ISOTÓPICO DE $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Y $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ POR ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON IONIZACIÓN TÉRMICA (TIMS)

Con el objetivo de ampliar las líneas de evidencia para la interpretación petrogenética de la Sierra de las Cruces, durante el presente estudio se generó información isotópica de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ y $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ en un grupo de rocas que incluyeron: (a) rocas sin evidencias de desequilibrio (SC20, Quellamelucan; SC28, Salazar; SC45, Los Potrerillos), (b) rocas con evidencia de mezcla (SC23, Agua de Pájaros; SC29, Cañada Carretero; SC32, Dos Ríos; SC39, Cerro Prieto; SC49, Peña de Lobos) y (c) enclaves magmáticos (SC35a, Peñas Cuatas; SC37a, Santa Ana Xilotzingo; SC49a, Peña de Lobos). Las relaciones isotópicas fueron

determinadas en el Pacific Centre for Isotopic and Geochemical Research, Department of Earth and Ocean Sciences, University of British Columbia (Vancouver, Canadá).

La espectrometría de masas con ionización térmica (TIMS, *thermal ionization mass spectrometry*) es una técnica que ha sido ampliamente utilizada para el análisis isotópico de muestras geológicas, en especial con fines petrológicos ó geocronológicos (sistemas Rb-Sr, Sm-Nd y U-Th-Pb). El proceso de disolución, separación elemental y las condiciones analíticas del TIMS fueron reportadas por Weis et al. (2006), los cuales se describen brevemente a continuación.

Las muestras seleccionadas fueron tratadas inicialmente siguiendo un protocolo de disolución, partiendo de 100 o 150 mg de polvo. Estos fueron cargadas en una bomba PTFE para realizar un ataque ácido a alta presión, consistente de 5.0 mL de HF al 48% y 1.0 mL de HNO₃ 14N. El proceso de disolución se llevó a cabo por 5 días a 190°C. Las muestras digeridas fueron llevadas a sequedad en una plancha a 130°C durante una noche y los remanentes fueron atacados con 6 mL de HCl 6N. La mezcla se transfirió a una bomba PTFE por 24 horas a 190°C. Después de esto, las muestras fueron llevadas de nuevo a sequedad y recuperadas con HCl 1.5 N para efectuar la separación elemental de Sr y Nd por cromatografía de intercambio iónico. Cabe aclarar que en una primera etapa es separado el Pb utilizando una intercambiador aniónico AGI-X8, acondicionado con agua de 18 megaohms y HBr 0.5 N. La elución del Pb se realizó con HCl 6 N y el líquido restante contiene el resto de los elementos, incluidos Sr y Nd.

Durante el proceso de separación de Sr, se utilizó una columna de intercambio estándar rellena de una resina AG50W-XS, a fin de separar el elemento de interés especialmente de Hf y REE. La columna está constituida de material Pyrex (muestras con Hf y/o Nd > 10 ppm) o PFA (muestras con Hf y/o Nd < 10 ppm). Antes de utilizarse, la resina fue equilibrada con HCl 1.5N. La fracción que contiene al Sr, Hf y REE proveniente de la primera columna (usada para el aislamiento de Pb) fue llevada a sequedad y redisolta en HCl 1.5 N a 110°C y ultrasonido por 10 minutos.

La solución fue centrifugada por 10 minutos a 3400 RPM y el líquido sobrenadante fue cargado en la columna. Se agregó HCl 1.5N y la recolección de la fracción que contiene al Hf se inició inmediatamente después esta carga. Después se utilizó HCl 2.5N para separar varios componentes, que incluyeron Rb y Sr. El eluyente se modificó a HCl 4N para remover el resto

componentes previo a la elución de REE. Las fracciones que contienen Sr y REE fueron llevadas a sequedad a 130°C. Posteriormente, las columnas se limpiaron con 100 mL de HCl 6N, antes de ser recalibrarlas con 100 mL de HCl 1.5N.

El Nd fue separado de las otras REE en una columna recubierta de Teflón en polvo, embebida en ácido di-2etilhexil-ortofosfórico (HDEHP) como medio de intercambio iónico. La purificación de Nd es especialmente crítica para el análisis de espectrometría de masas debido a la presencia de interferencias isobáricas por parte del Sm y Ce en ^{144}Nd y ^{142}Nd respectivamente.

Los residuos con las REE restantes fueron redissueltos en HCl 0.16N y cargados en una columna previamente lavada con el mismo ácido. A continuación se hizo pasar HCl 0.16 N para remover Ba, La y la mayoría del Ce. El Nd, junto con una pequeña fracción de Ce y Pr fueron eluidos con HCl 0.16 N. La fracción con Sm fue recolectada después de hacer pasar 10 mL de que se recolectó la de Nd, a fin de evitar la presencia de Sm en esa fracción. El resto de las REE pesadas permanecen en la columna y fueron subsecuentemente removidas con HCl 6N antes de reutilizar la columna.

Una vez separadas las fracciones con los elementos de interés (Sr y Nd), la medición de las relaciones isotópicas se llevó a cabo en un espectrómetro de masas Thermo Finnigan TIMS (TRITON-TI & VG 54R; Figura 4.13). Las composiciones isotópicas para Sr y Nd fueron medidas en un modo estático con rotación de matriz en un filamento sencillo de Ta y un filamento doble para de Re-Ta respectivamente. Los datos fueron corregidos para evitar efectos de fraccionación de masa, normalizando las mediciones tal que $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0.1194$ y $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.7219$.



FIGURA 4.13. Equipo de Espectrometría de masa con ionización térmica (Termo Finnigan TIMS). Pacific Centre for Isotopic and Geochemical Resaeech, Department of Earth and Ocean Sciences, University of British Columbia (Vancouver, Canadá).

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 PETROGRAFÍA

En la Tabla 5.1 se presenta un resumen de las características petrográficas de las muestras colectadas. La abundancia de los diferentes minerales se estableció por medio del conteo de ~300 puntos/muestra. El estudio petrográfico se llevó cabo analizando por separado la dacita y el enclave andesítico. En términos generales, el estudio refleja un dominio de texturas porfiríticas, acompañadas de una matriz vítrea o microlítica. Los minerales plagioclasa, anfíbol, ortopiroxeno, cuarzo y clinopiroxeno ocurren como fenocristales en diferentes arreglos. En la matriz se identificaron microcristales de plagioclasa, anfíbol, ortopiroxeno y óxidos de hierro.

Tabla 5.1 Localización e información petrográfica de las muestras recolectadas.

Muestra	Localidad	Latitud (°N)	Longitud (°W)	Sector	Textura	Fenocristales						Matriz	TAS	
						Plg	Anf	Opx	Cpx	Qz	Ol			Bt
SC40	Cerro Prieto	19°31'13''	99°28'17''	N	P	56	23	14		4			M	Dacita
SC43	Cerro Nepen	19°34'03''	99°33'36''	N	P	61	20			9	10		M	Dacita
SC43a	Cerro Nepen	19°34'03''	99°33'36''	N	P	57	43						M	Andesita
SC49	Peña de Lobos	19°31'32''	99°25'31''	N	P	60	13	17	3	7			M	Dacita
SC49a	Peña de Lobos	19°31'32''	99°25'31''	N	P			47	35	19			M	Andesita
SC52	San Miguel Tecpan	19°31'12''	99°24'33''	N	P	41	28			27	4		M	Dacita
SC52a	San Miguel Tecpan	19°31'12''	99°24'33''	N	P	23	77						M	Andesita
SC35	Peñas Cuatas	19°25'35''	99°25'41''	C	P	59	20	18			3		M	Dacita
SC35a	Peñas Cuatas	19°25'35''	99°25'41''	C	P	71	26	29					M	Andesita
SC37	Santa Ana Xilatzingo	19° 28'07''	99°29'00''	C	P	56	23	21					M	Dacita
SC37a	Santa Ana Xilatzingo	19° 28'07''	99°29'00''	C	P	60	40						M	Andesita
SC57	Cerro los Garambullos	19°25'20''	99°26'35''	C	P	55	23	19		4			M	Dacita
SC57a	Cerro los Garambullos	19°25'20''	99°26'35''	C	P	45	27	28					M	Andesita
SC29	Cañada Carretero	19°28'07''	99°29'00''	S	P	58	2	20		20			M	Dacita
SC29a	Cañada Carretero	19°28'07''	99°29'00''	S	P	65	8	17		10			M	Andesita

Composición modal de fenocristales y clasificación petrográfica basados en el análisis de 300 puntos/lámina. Textura P = porfirítica, Matriz M = microlítica. Fenocristales: Plg = plagioclasa, Anf = anfíbol, Opx = ortopiroxeno, Cpx = clinopiroxeno, Qz = cuarzo, Ol = olivino y Bt = biotita.

La mayoría de las dacitas presentan textura porfirítica, cuyos fenocristales (principalmente plagioclasa, piroxeno y anfíbol), se encuentran embebidos en una matriz microlítica. La plagioclasa (195 a 4680 μm) se presenta en todas las muestras en forma euhedral (tabular) a subhedral, con zonación oscilatoria, maclado polisintético y de Karlsbad. La abundancia de estos cristales en la lámina es de 50 a 60%.

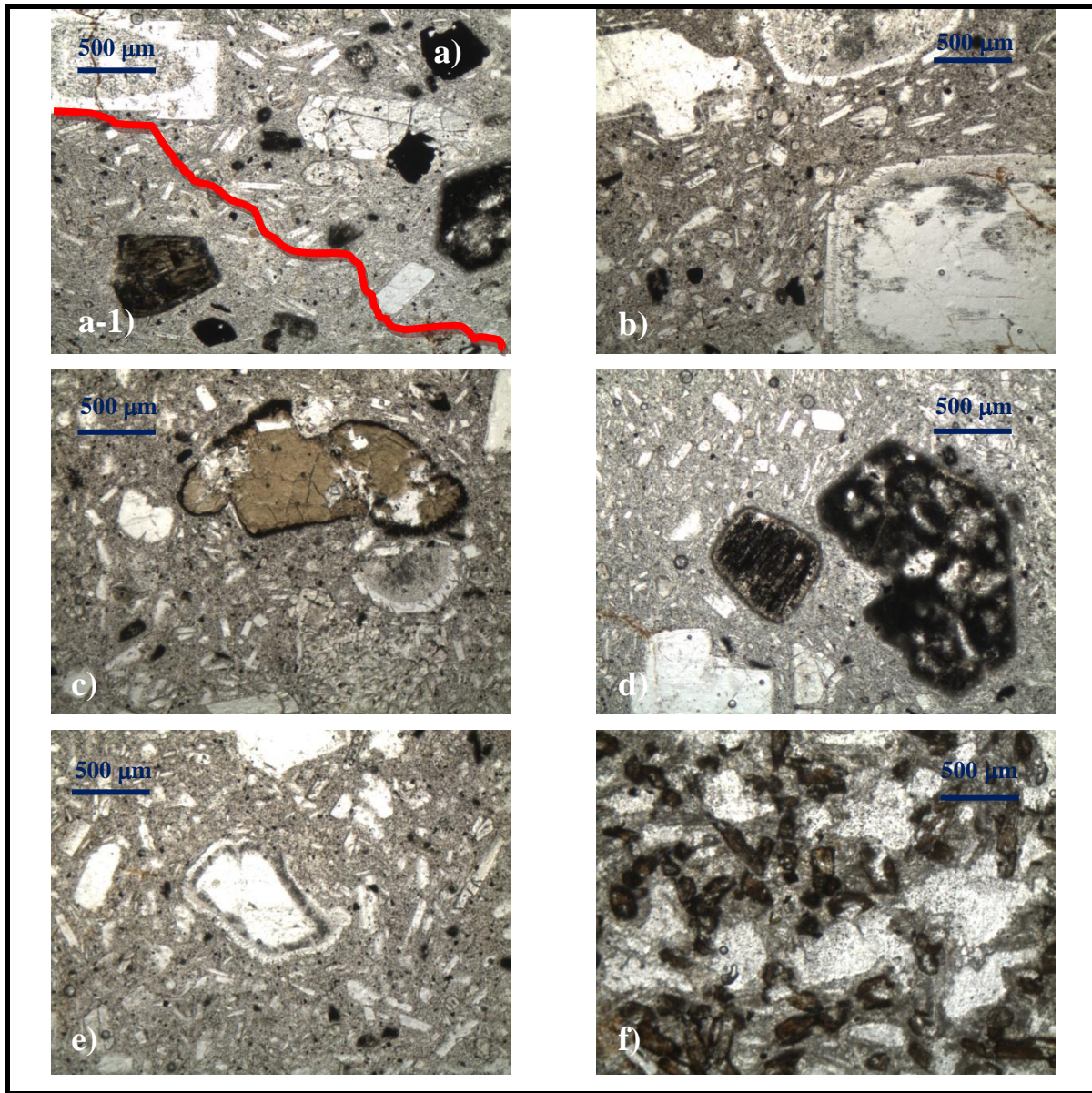


FIGURA 5.1. Microfotografías de rocas volcánicas de la Sierra de las Cruces: (a) Detalle de la frontera entre la roca (a) y el enclave andesítico (a-1) (SC52). (b) Fenocristales de plagioclasa con textura normal y de red en los bordes embebidos en una matriz microlítica (SC35). (c) Fenocristal de ortopiroxeno con borde de óxido de hierro (SC37). (d) Fenocristales de anfíbol reemplazado por óxido de hierro (SC43). (e) Fenocristales de plagioclasa en el enclave andesítico, se muestra textura anubarrada en los bordes (SC57). (f) Fenocristales de anfíbol presentes en el enclave andesítico (SC52).

Es importante mencionar que, en las rocas estudiadas la plagioclasa se presenta de forma simultánea con textura normal y de red en los bordes. En general, los especímenes con textura de red muestran una forma parcialmente subredondeada. Tsuchiyama (1985) señaló que las texturas de criba y anubarradas son el resultado de corrosión de superficie de la plagioclasa, debido al contacto con un pulso magmático de alta temperatura.

Por su parte, los fenocristales de ortopiroxeno (ausentes en las muestras SC43 y SC52) se presentan en una abundancia del 20% en forma euhedral (tabular y con cortes basales) a subhedral con colores de interferencia de primer orden y extinción recta. Exhiben planos de clivaje en una dirección. En algunos cristales se aprecian fracturas perpendiculares al clivaje rellenas de óxido de hierro e inclusiones de minerales opacos. Los tamaños de los cristales varían de 0.1 a 4.6 mm.

En el caso de los fenocristales de anfíbol, se observan en una abundancia del 25%. Exhiben una forma subhedral a anhedral y, en algunos cristales, se observa exfoliación en una o dos direcciones, formando ángulos de 124° . Se presentan con tamaños entre 0.3 a 3.1 mm. En general, muestran un pleocroísmo muy marcado (amarillo a café). El anfíbol se caracteriza por presentar bordes alterados a óxido de hierro y en algunas ocasiones está totalmente reemplazado por estos últimos, identificándose únicamente por su hábito.

En las muestras SC57, SC29, SC40, SC43, SC49, SC52, se encontraron de manera aislada (4%) fenocristales de cuarzo, los cuales exhiben formas anhedrales caracterizándose por su extinción ondulosa. Se presentan en tamaños de entre 0.1 y 6.6 mm. Algunos especímenes muestran bordes de reacción probablemente de clinopiroxenos. Se observaron fenocristales de biotita (muestras SC40 y SC35) con 3% de abundancia, presentan tamaños de 0.8 a 2.0 mm y forma euhedral (tabular) con un pleocroísmo de amarillo a café rojizo y clivaje en una dirección. Algunos cristales se encuentran alterados en sus bordes óxido de hierro.

Por otro lado, los enclaves andesíticos muestran una textura porfirítica que incluye fenocristales de plagioclasa, anfíbol y ortopiroxeno embebidos en una matriz microlítica. Los fenocristales de plagioclasa (excepto en la muestra SC49a) se presentan en una abundancia del 52% con una forma euhedral a subhedral. Están caracterizadas por zonaciones complejas y maclas polisintéticas. Se caracterizan por mostrar textura normal y de criba en los bordes o en el centro. Los tamaños de los cristales varían de 0.2 a 2.9 mm.

El anfíbol se aprecia como fenocristal (excepto en la muestra SC49a) y se presenta en una abundancia del 34% en la mayoría de los enclaves andesíticos. Cabe mencionar que en la muestra SC52 se observa una gran abundancia de este cristal (76%). Sus tamaños van de 0.2 a 1.6 mm. En los cristales se aprecian exfoliación en un plano, algunos se encuentran reemplazados y otros rodeados por óxido de hierro en los bordes.

Los cristales de ortopiroxeno se presentan de forma euhedral (tabular y acicular) a subhedral. Se encuentran presentes en la mayoría de las muestras andesíticas (SC37a, SC52a y SC43a son la excepción). Sus tamaños varían de 115 a 585 μm . Se aprecia clivaje en una dirección, con colores de interferencia de primer orden y con fracturas rellenas de óxido de hierro. Los clinopiroxenos se presentan de forma euhedral (tabular) a anhedral. Presentan exfoliación en un plano, así como algunas fracturas. Sus tamaños van de 512 a 702 μm .

El cuarzo se observa de forma anhedral con extinción ondulosa y colores de interferencia de primer orden, mostrando dimensiones de hasta 1170 μm . Algunos cristales exhiben bordes de reacción de clinopiroxeno..

5.2 QUÍMICA DE ENCLAVES MAGMÁTICOS

Como se mencionó en el capítulo anterior para complementar la información geoquímica de la SC, se seleccionó un grupo de enclaves magmáticos, etiquetados con las claves: SC49a y SC49b (SCN, 19°31'32" N – 99°25'31" W, Peña de Lobos), SC35a (SCC, 19°25'35" N – 99°25'41" W, Peñas Cuatas), SC37a (SCC, 19°28'07" N – 99°28'59" W, Santa Ana Xilotzingo) y SC24a (SCS, 19°12'27" N – 99°16'34" W, Tezontle). En la Tabla 5.2 se reporta la composición en elementos mayores y traza para los enclaves andesíticos de la SC analizados durante el presente trabajo. La discusión de ésta información, en conjunto con la reportada de forma previa por Rangel-Álvarez (2005), Rodríguez-Saavedra (2007) y Quintanilla-Garza (2008), se realizará en el apartado de geoquímica.

Tabla 5.2. Composición química y norma CIPW para enclaves magmáticos de la SC.

Muestra TAS	Enclaves Magmáticos				
	SC37a A	SC49a A	SC24a A	SC49b A	SC35a A
<i>(a) Elementos mayores (%/m)</i>					
SiO ₂	54.93	58.24	58.35	58.96	59.33
TiO ₂	1.044	0.701	0.976	0.689	0.765
Al ₂ O ₃	16.05	15.42	17.02	15.02	16.83
Fe ₂ O ₃ ^t	6.99	5.79	6.71	5.92	5.75
MnO	0.111	0.096	0.115	0.093	0.069
MgO	3.45	6.45	3.83	6.08	3.79
CaO	6.37	6.44	5.7	6.22	4.8
Na ₂ O	4.04	3.51	4.09	3.57	4.13
K ₂ O	1.41	1.43	1.4	1.41	1.54
P ₂ O ₅	0.31	0.14	0.22	0.14	0.16
LOI	5.314	0.480	1.523	0.598	3.029
Total	100.019	98.697	99.934	98.700	100.193
<i>(b) Norma CIPW</i>					
Q	7.63	9.12	10.14	10.61	12.069
Or	8.85	8.64	8.45	8.53	9.408
Ab	36.30	30.38	35.35	30.936	36.131
An	22.83	22.60	24.46	21.292	23.539
C	-	-	-	-	0.025
Di	7.01	7.32	2.41	7.521	-
Hy	11.94	18.20	14.40	17.328	14.877
Mt	2.58	2.06	2.38	2.105	2.064
Il	2.11	1.36	1.89	1.341	1.502
Ap	0.76	0.33	0.52	0.331	0.382
Mg - v	56.25	74.37	59.79	72.793	63.192
FeO ^t /MgO	1.82	0.81	1.58	0.876	1.365
<i>(c) Elemento traza (ppm)</i>					
V	150	125	116	123	100
Cr	220	280	120	230	240
Co	26	22	20	22	17
Ni	90	80	70	100	80
Cu	50	10	40	20	30
Zn	80	60	90	60	80
Ga	18	18	20	17	19
Rb	31	29	27	31	35
Sr	813	474	496	458	453
Y	24.0	18.0	19.0	22.0	14.0
Zr	138	100	129	103	114
Nb	3.0	3.0	4.0	3.0	3.0
Cs	1.3	1.0	0.6	1.1	1.1
Ba	507	329	319	358	309
La	26.8	12.3	12.7	13.6	11.1
Ce	58.9	23.9	28.5	25.4	25.0
Pr	8.01	3.12	3.65	3.55	3.22
Nd	34.4	13.3	15.8	14.8	13.5
Sm	7.00	3.10	3.70	3.30	3.10
Eu	2.09	1.03	1.31	1.11	1.10
Gd	5.8	3.30	3.60	3.30	2.90
Tb	0.80	0.50	0.60	0.60	0.50
Dy	4.50	2.90	3.40	3.30	2.80
Ho	0.90	0.60	0.70	0.70	0.50
Er	2.40	1.70	1.90	2.00	1.50
Tm	0.34	0.25	0.28	0.29	0.23
Yb	2.30	1.60	1.80	1.90	1.50
Lu	0.36	0.24	0.26	0.28	0.23
Hf	3.9	2.9	3.40	2.90	3.20
Ta	0.30	0.20	0.30	0.30	0.30
Th	3.80	2.80	2.00	2.80	2.60
U	1.70	0.90	0.70	1.10	1.20

5.3 RELACIONES ISOTÓPICAS $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Y $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ DEL VULCANISMO

Uno de los objetivos de este trabajo fue el de ampliar las líneas de evidencia para la interpretación petrogenética de la Sierra de las Cruces. Por este motivo, durante el presente estudio se generó información isotópica de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ y $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ en un grupo de rocas que incluyeron (Tabla 5.3): (a) rocas sin evidencias de desequilibrio (SC20, Quellamelucan; SC28, Salazar; SC45, Los Potrerillos), (b) rocas con evidencia de mezcla (SC23, Agua de Pájaros; SC29, Cañada Carretero; SC32, Dos Ríos; SC39, Cerro Prieto; SC49, Peña de Lobos) y (c) enclaves magmáticos (SC35a, Peñas Cuatas; SC37a, Santa Ana Xilotzingo; SC49a, Peña de Lobos). El análisis de esta información se presenta en la siguiente sección.

Tabla 5.3. Información isotópica para rocas volcánicas representativas de la SC.

Muestra	Localidad	Tipo de roca	TAS	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$\pm 2\sigma$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$\pm 2\sigma$
SC20	Quellamelucan	Sin desequilibrio	Dacita	0.703957	0.000009	0.512898	0.000007
SC28	Salazar	Sin desequilibrio	Dacita	0.704002	0.000007	0.512903	0.000007
SC45	Los Potrerillos	Sin desequilibrio	Dacita	0.704173	0.000007	0.512839	0.000007
SC23	Agua de Pájaros	Mezcla	Dacita	0.704153	0.000008	0.512875	0.000006
SC29	Cañada Carretero	Mezcla	Dacita	0.704095	0.000007	0.512861	0.000006
SC32	Dos Ríos	Mezcla	Dacita	0.704045	0.000008	0.512858	0.000005
SC39	Cerro Prieto	Mezcla	Dacita	0.704145	0.000008	0.512865	0.000007
SC49	Peña de Lobos	Mezcla	Dacita	0.704212	0.000008	0.512814	0.000007
SC35a	Peñas Cuatas	Enclave	Andesita	0.703917	0.000007	0.512864	0.000007
SC37a	Sta. Ana Xilotzingo	Enclave	Andesita	0.704268	0.000008	0.512820	0.000006
SC49a	Peña de Lobos	Enclave	Andesita	0.704199	0.000008	0.512812	0.000006

5.4 GEOQUÍMICA

En primera instancia se compiló, en una base de datos de *STATISTICA for WINDOWS 7.0*, la composición química determinada en las rocas de la SC estudiadas previamente por Rangel-Álvarez (2005), Rodríguez-Saavedra (2007) y Quintanilla-Garza (2008), así como las analizadas durante el presente estudio. A continuación se presentan las características generales que distinguen a los tres diferentes tipos de litología que se presentan en la SC.

5.4.1 ELEMENTOS MAYORES

Las lavas sin evidencia de desequilibrio ($n = 10$) se caracterizan por mostrar una composición dacítica, la cual cubre los siguientes intervalos composicionales: $\text{SiO}_2 = 64.7\text{--}69.4\%$, $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) = 6.4\text{--}6.9\%$ y $\text{MgO} = 0.5\text{--}2.4\%$. En contraste, los enclaves magmáticos ($n = 7$) se clasifican como andesitas basálticas o andesitas, que se distinguen por composiciones de $\text{SiO}_2 = 58.3\text{--}61.3\%$ y $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) = 5.1\text{--}5.9\%$, con contenidos más altos de MgO ($= 3.9\text{--}6.6\%$). Las lavas con evidencia de mezcla ($n = 29$) muestran composiciones que varían de andesita (restringida a los sectores SCC y SCS) a dacita. Estas rocas se caracterizan por composiciones en $\text{SiO}_2 = 60.6\text{--}68.2\%$, $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) = 5.9\text{--}6.8\%$, y $\text{MgO} = 1.3\text{--}5.1\%$, las cuales son intermedias entre las dacitas sin evidencia de desequilibrio y los enclaves andesíticos.

Ya que el desarrollo de la SC tuvo lugar entre 3.6 y 0.4 Ma, el análisis de la química de elementos mayores se efectuó dividiendo las rocas de acuerdo a su ubicación en los sectores descritos por García-Palomo et al. (2008). En la Figura 5.2 se muestran los diagramas de clasificación de álcalis totales vs. sílice (TAS; Le Bas et al., 1986) para los tres sectores que conforman la SC: (a) SCN (rocas sin desequilibrio = 3; enclaves = 3; rocas mezcladas = 12); (b) SCC (rocas sin desequilibrio = 1; enclaves = 3; rocas mezcladas = 10); y (c) SCS (rocas sin desequilibrio = 6; enclaves = 1; rocas mezcladas = 7). En los tres sectores, las muestras describen arreglos lineales en el diagrama TAS, en los que las dacitas sin desequilibrio y los enclaves magmáticos representan polos composicionales. Cabe aclarar que, los enclaves andesíticos de mayores dimensiones se ubican en el sector SCN, siendo el etiquetado como SC37a el de características más máficas ($\text{SiO}_2 = 52.8\%$). Por otra parte, el contraste composicional entre los polos magmáticos es menor en el sector SCS. Los arreglos lineales también se observan en los diagramas de Harker de elementos mayores (por ejemplo, MgO vs. SiO_2 , Figura 5.3), aunque estos no se presentan tan claros en el sector central.

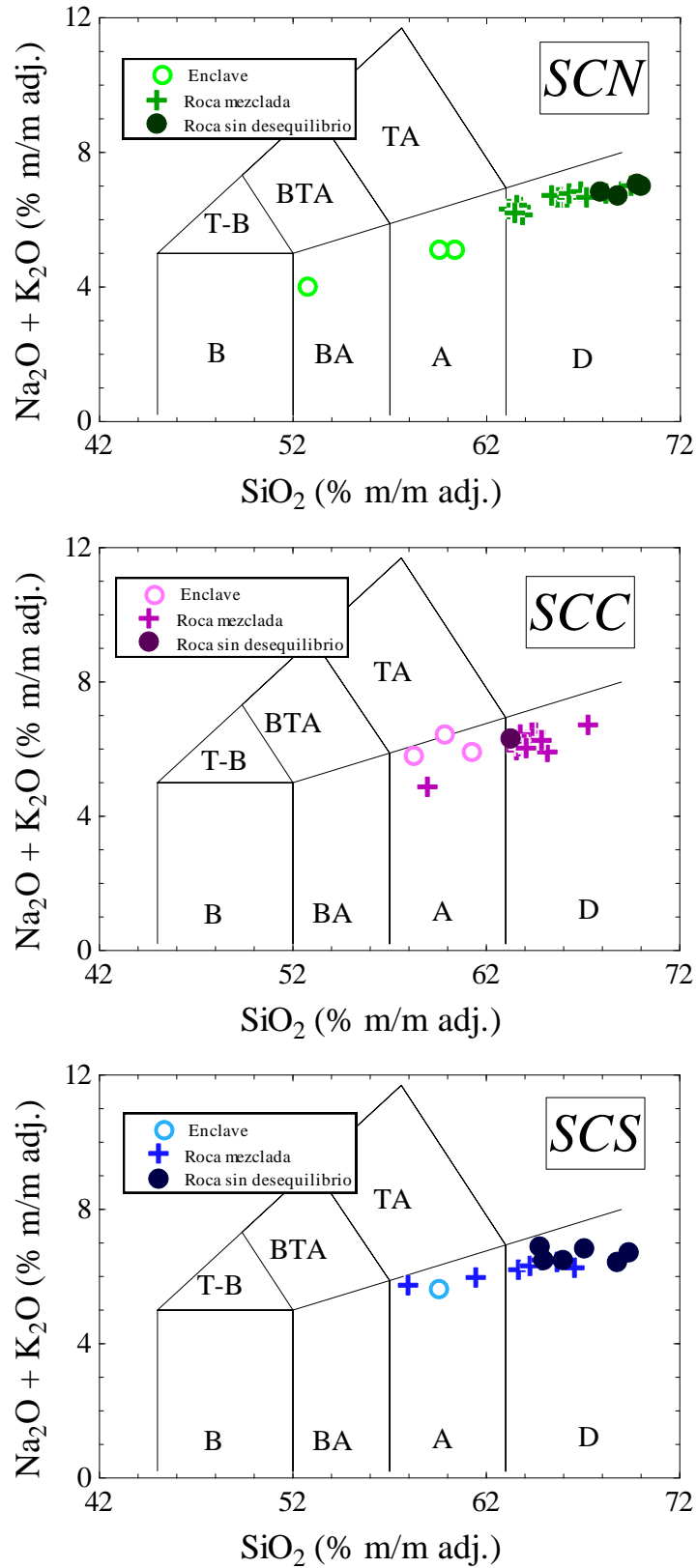


Figura 5.2. Diagramas de clasificación TAS (Le Bas et al., 1986) para rocas volcánicas de la Sierra de las Cruces, para los sectores Norte (SCN), Centro (SCC) y Sur (SCS).

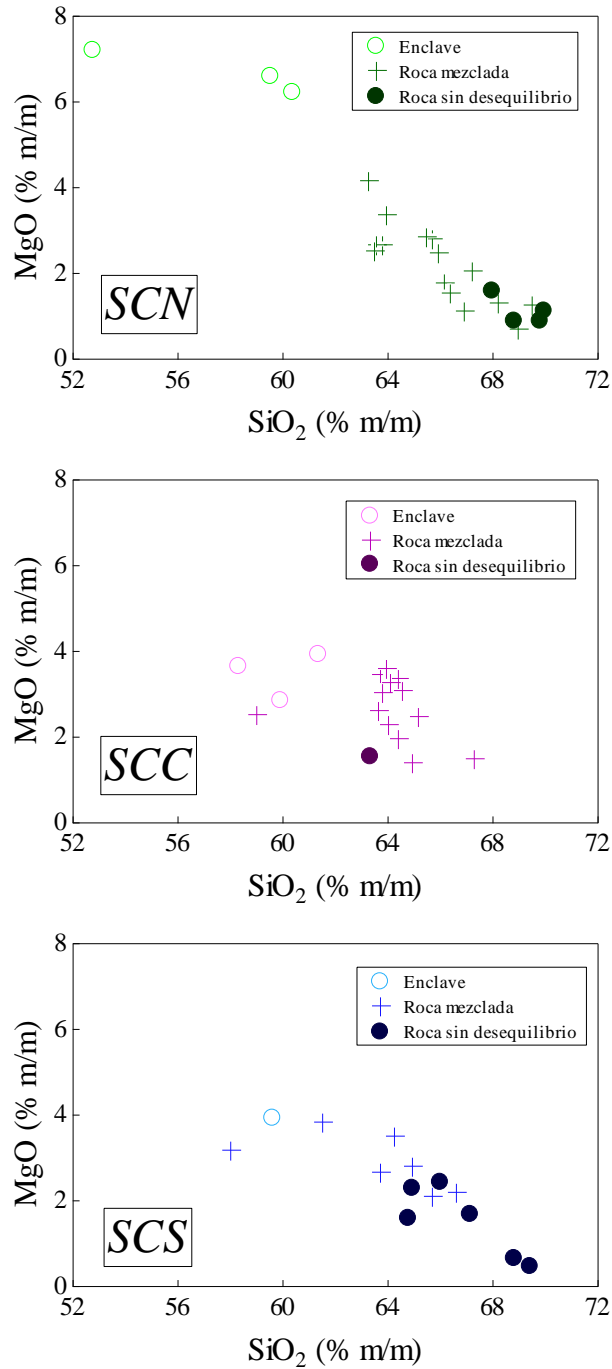


Figura 5.3 Diagramas de Harker correspondientes a MgO para rocas volcánicas de la Sierra de las Cruces, para los sectores Norte (SCN), Centro (SCC) y Sur (SCS).

Eichelberger et al. (2006) propusieron que, más que una línea de descenso de líquidos, los arreglos lineales en los diagramas de Harker de elementos mayores, como los observados para las rocas de la SC (Figuras 5.2 y 5.3), reflejan un espectro de lotes discretos de magma (rocas mezcladas), producto de un proceso complejo de mezcla incompleta de magmas entre un componente máfico (enclaves andesíticos) y un componente félsico (dacitas sin desequilibrio). Los arreglos lineales observados en los tres sectores de la SC, indican que el proceso de mezcla incompleta ocurrió en forma episódica entre 3.6 y 0.4 Ma.

5.4.2 ELEMENTOS TRAZA

En el caso de los elementos compatibles (por ejemplo Cr, Figura 5.4) sólo se observan arreglos más o menos lineales en el sector norte de la SC, mientras que en los sectores centro y sur el arreglo se muestra difuso. En general, la concentración de estos elementos disminuye con el incremento de SiO₂. En contraste en los diagramas Harker para elementos incompatibles de tipo litófilo, la concentración aumenta con el SiO₂ (por ejemplo Ba, Figura 5.5). En este caso, se observan arreglos lineales para los sectores norte y sur de la SC, mientras que en el sector centro se observa una distribución difusa. En los diagramas de Harker para elementos incompatibles de campo electrostático fuerte (por ejemplo Nb, Figura 5.6) y de lantánidos (por ejemplo La, Figura 5.7) no se observa algún tipo de arreglo bien definido.

Por otra parte, se prepararon diagramas multi-elementos, normalizados a MORB, para las rocas volcánicas bajo estudio por sectores (Figura 5.8). Los valores de normalización de MORB son tomados de Rollinson (1993). En general, se observa un enriquecimiento en elementos altamente incompatibles (Sr, K₂O, Rb y Ba), alcanzando 40-45*MORB en el caso de Rb. Todos los patrones se caracterizan por una disminución de concentración con el incremento de la compatibilidad y por incluir una anomalía negativa de elementos da campo electrostático fuerte (Nb y de TiO₂). Cabe resaltar que únicamente en el sector norte de la SC existe un contraste, aunque limitado, entre los diferentes tipos litológicos: enclaves máficos, roca con evidencia de mezcla incompleta de magmas y dacitas sin evidencia de desequilibrio (Figura 5.8, SCN).

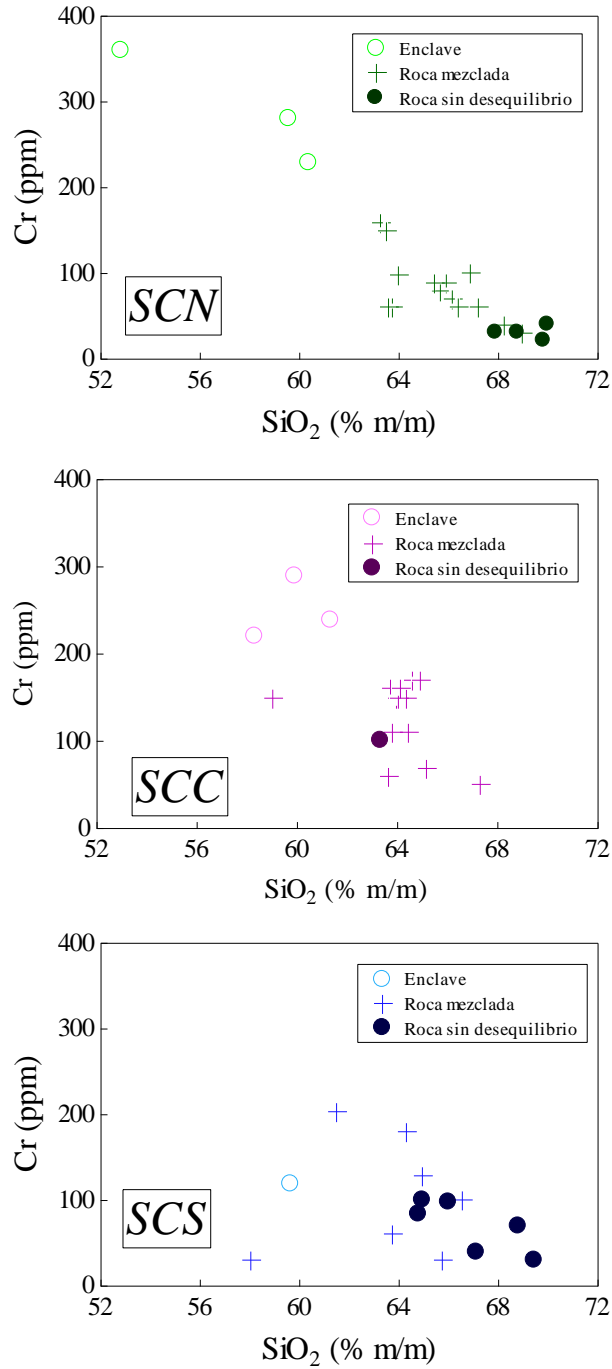


Figura 5.4 Diagramas de Harker correspondientes a Cr para rocas volcánicas de la Sierra de las Cruces, para los sectores Norte (SCN), Centro (SCC) y Sur (SCS).

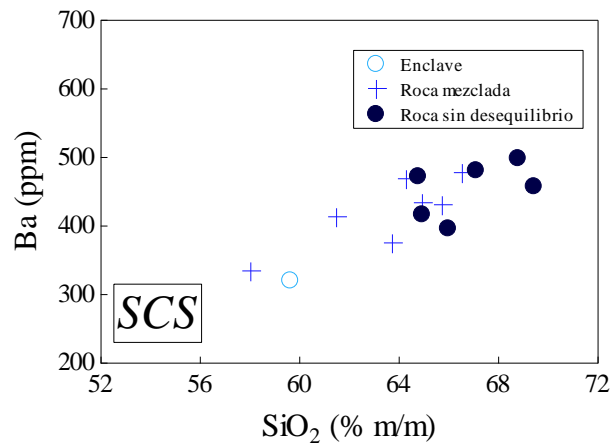
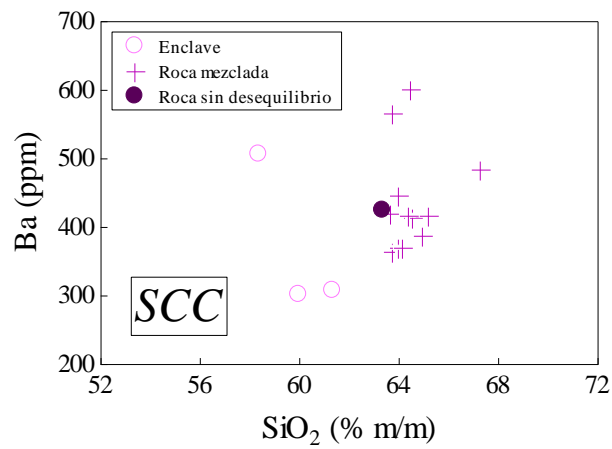
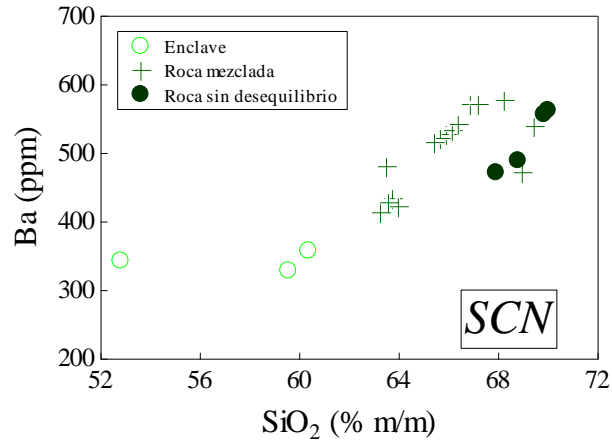


Figura 5.5 Diagramas de Harker correspondientes a Ba para rocas volcánicas de la Sierra de las Cruces, para los sectores Norte (SCN), Centro (SCC) y Sur (SCS).

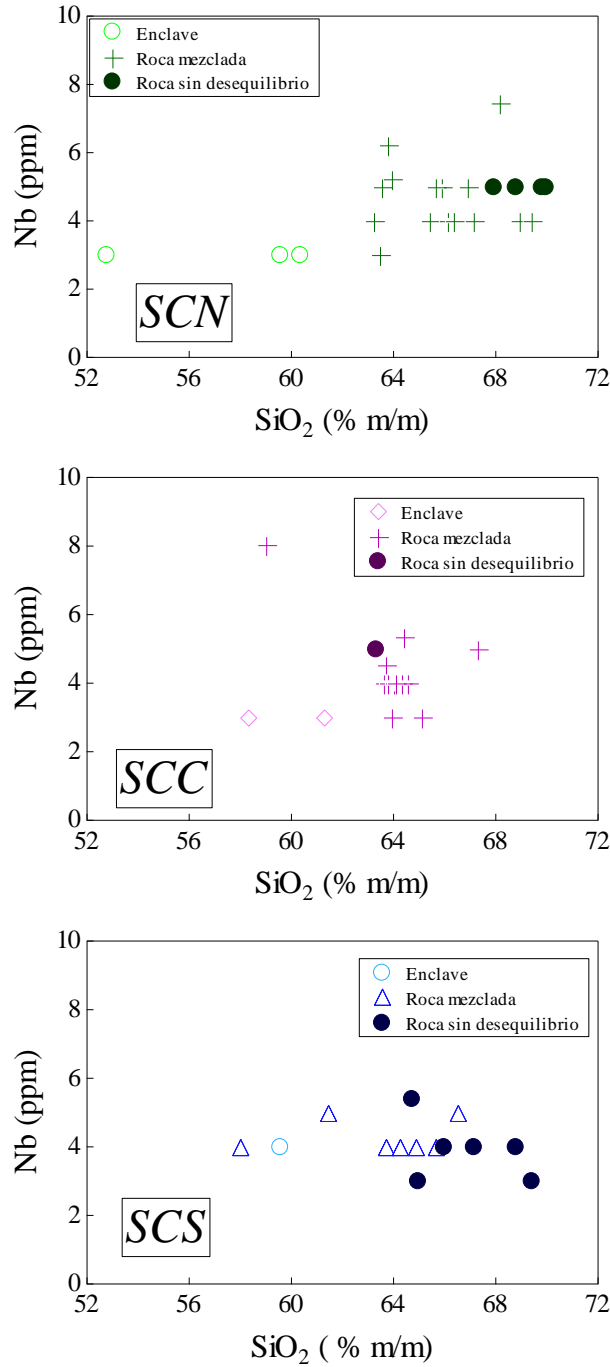


Figura 5.6 Diagramas de Harker correspondientes a Nb para rocas volcánicas de la Sierra de las Cruces, para los sectores Norte (SCN), Centro (SCC) y Sur (SCS).

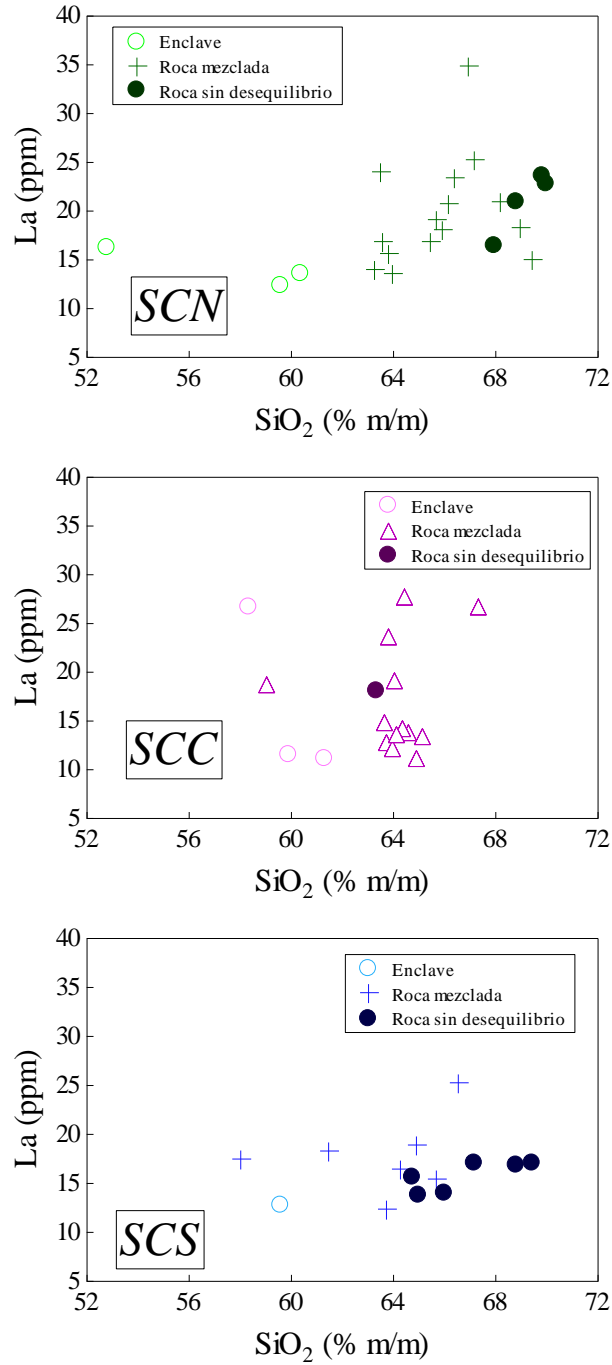


Figura 5.7 Diagramas de Harker correspondientes a La para rocas volcánicas de la Sierra de las Cruces, para los sectores Norte (SCN), Centro (SCC) y Sur (SCS).

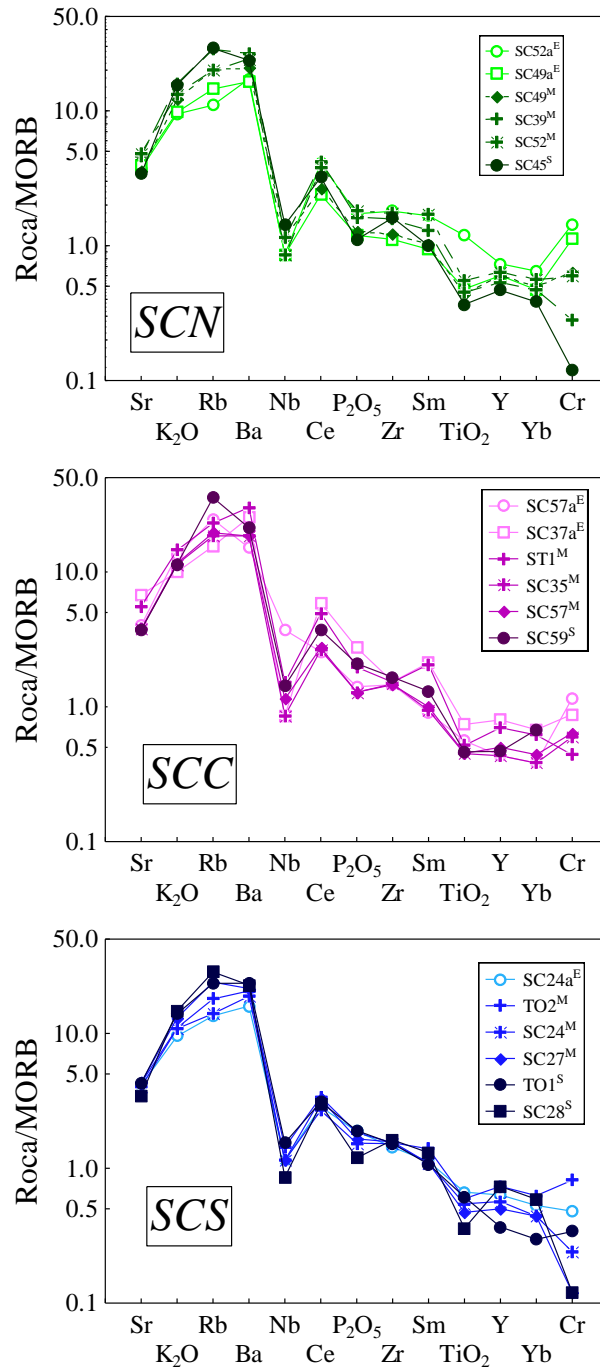


Figura 5.8 Diagramas multi-elementos, normalizados a MORB, para las rocas volcánicas de los sectores norte, centro y sur de la Sierra de las Cruces. Valores de normalización de MORB en %m/m para elementos mayores y ppm para elementos traza (Rollinson, 1993): Sr= 120, K₂O= 0.15, Rb= 2.00, Ba=20.00, Nb= 3.50, Ce= 10.0, P₂O₅= 0.12, Zr= 90, Sm= 3.30, TiO₂= 1.50, Y=30.0, Yb= 3.4, Cr=250. Significado de subíndices: E= enclave, M= roca mezclada, S= roca sin disequilibrio.

En la Figura 5.9 se presentan los diagramas de lantánidos, normalizados a condrita, para las rocas de la SC. Los valores de normalización del meteorito condrítico son reportados por Rollinson (1993). En general, los patrones se caracterizan por un enriquecimiento en lantánidos ligeros, una ausencia de anomalías de Eu y un patrón plano para los lantánidos pesados. En el caso del sector norte, uno de los enclaves máficos presenta el mayor enriquecimiento en lantánidos medianos y pesados, mientras que la dacita sin evidencia de desequilibrio es la roca más empobrecida en lantánidos medianos y pesados. Las rocas mezcladas se ubican entre estos dos polos. Sin embargo, este comportamiento no es tan evidente en los sectores centro y sur de la SC.

5.4.3 RELACIONES ISOTÓPICAS $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ Y $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

En la Figura 5.10 se reporta el diagrama isotópico Nd-Sr, el cual incluye los campos que ocupan las principales fuentes de manto oceánico, reportadas por Zindler y Hart (1986): HIMU, manto con una alta relación U/Pb; PREMA, manto prevalente; BSE/PUM, Tierra Silicatada Global. El campo definido entre las líneas punteadas representa el “Arreglo del Manto”. Adicionalmente se incluye la mezcla MORB alterado con sedimentos oceánicos de la Placa de Cocos (Verma, 2001).

Las muestras de la SC se encuentran dentro del denominado “Arreglo del Manto”, entre las fuentes HIMU y BSE (Figura 5.10). Cabe mencionar que, las relaciones isotópicas de los enclaves, las rocas mezcladas y las dacitas sin evidencia de desequilibrio presentan valores comparables, lo cual indica su derivación de una fuente común. Otro punto a destacar es el hecho de que las muestras de la SC se encuentran desfasadas de la curva de mezcla MORB alterado – Sedimentos de la Placa de Cocos, lo cual podría ser indicativo de un origen desligado al proceso de subducción que ocurre en la costa occidental de México.

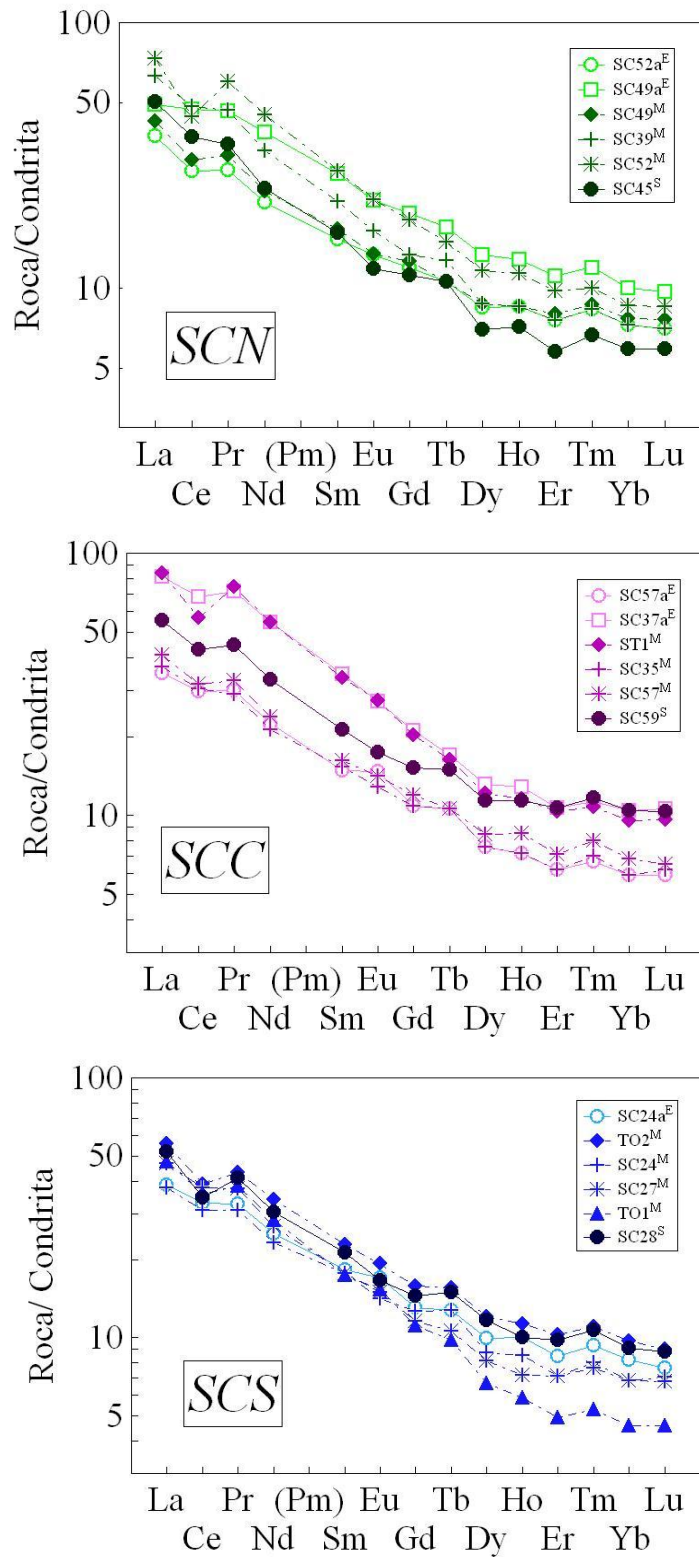


Figura 5.9 Diagramas de lantánidos, normalizados a condrita, para las rocas volcánicas de la SC. Valores de normalización en ppm: La=0.329, Ce=0.865, Pr= 0.112, Nd=0.6300, Sm=0.203, Eu=0.77, Gd= 0.276, Tb= 0.047, Dy= 0.343, Hb= 0.070, Er= 0.225, Tm= 0.030, Yb= 0.220, Lu=0.034). Significado de subíndices: E= enclave, M= roca mezclada, S= roca sin desequilibrio.

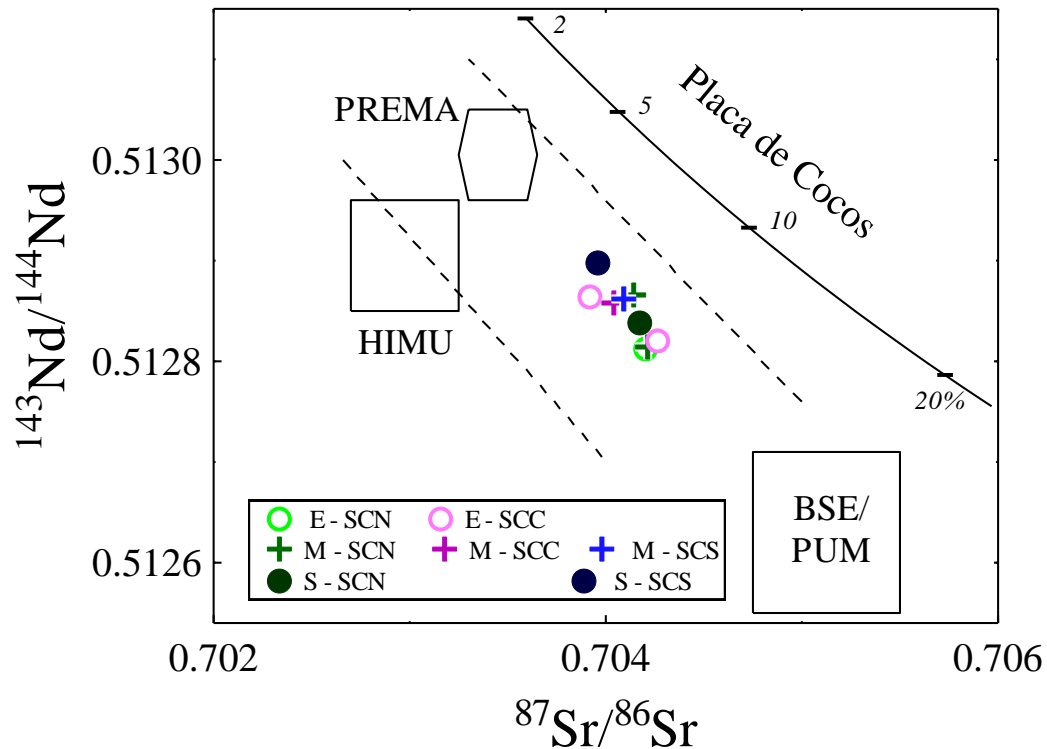


Figura 5.10 Diagrama de relaciones isotópicas $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ – $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para enclaves (E), rocas mezcladas (M) y dacitas sin evidencia de disequilibrio (S) de la Sierra de las Cruces Norte (SCN), Centro (SCC) y Sur (SCS). En el diagrama se incluyen los campos que ocupan las principales fuentes de manto oceánico, reportadas por Zindler y Hart (1986): PREMA = Manto Prevalente, HIMU = Manto con una alta relación U/Pb, BSE/PUM = Tierra Silicatada Global. Adicionalmente, el gráfico presenta una curva de mezcla entre MORB alterado y sedimentos de la placa de Cocos (Verma, 2001).

Por otra parte, analizando por separado el comportamiento de la relación isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ versus Sr (Figura 5.11), se distinguen dos grupos. El primero corresponde a las rocas colectadas en el sector norte (enclave, SC49a; roca mezclada, SC49 y dacita sin evidencia de disequilibrio, SC45) en cual la concentración de Sr, así como la relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, no muestran gran diferencia entre el tipo de roca estudiado. Sin embargo, en el grupo conformado por las rocas de los sectores centro y sur (enclave, SC37a; roca mezclada, S29, SC32, SC39 y dacita sin evidencia de disequilibrio, SC28, SC20) se observa claramente la existencia de una posible curva de mezcla, siendo sus extremos los enclaves (con valores máximos de la relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ y de concentración de Sr,) y las dacitas sin disequilibrio (que se caracterizan por valores mínimos de los parámetros). En este segundo caso, las rocas mezcladas se ubican a través de la curva de mezcla.

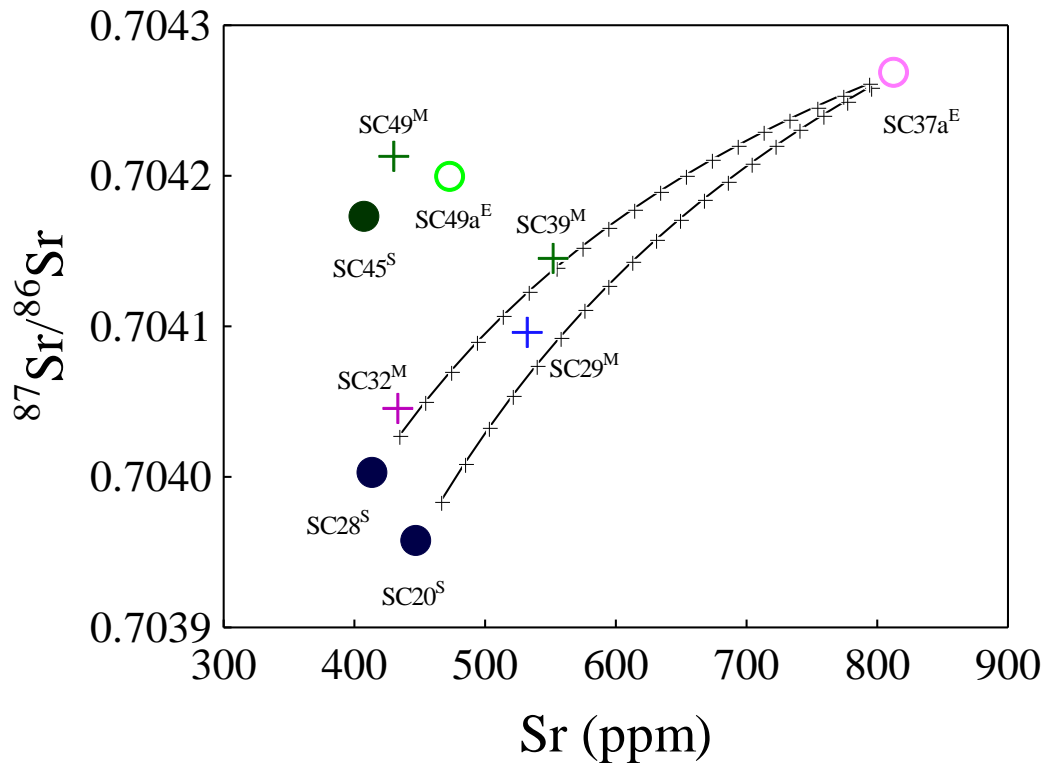


Figura 5.11 Diagrama de la relación isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ versus Sr para las rocas volcánicas de la Sierra de las Cruces. Los superíndices indican: E = enclave, M = roca mezclada y S = dacita sin evidencia de disequilibrio. Si incluyen curvas de mezcla entre el enclave SC37a^E y las dacitas SC20^S y SC28^S.

5.4.4 DIAGRAMAS DE DISCRIMINACIÓN

Recientemente Verma et al. (2011) han propuesto nuevos diagramas de discriminación para rocas félsicas que utilizan funciones discriminantes basadas en relaciones logarítmicas de elementos mayores. En la Tabla 5.4 se reportan las ecuaciones de las funciones discriminantes DF1 y DF2 (ejes x-y) y que son representadas de forma gráfica en la Figura 5.12. En estas ecuaciones las relaciones logarítmicas de los elementos mayores están multiplicadas por factores generados por un análisis discriminante lineal. El último factor en cada ecuación es un término constante que complementa el cálculo.

De acuerdo a este esquema, en tres de los cinco diagramas (Figura 5.12, A, C y E) las rocas de las SC quedan clasificadas con afinidad a un Arco Continental, mientras que en un solo diagrama han sido clasificadas como de tipo Rift Continental (Figura 5.12, B). De esta forma el ambiente tectónico de esta región queda aun como un tema a discusión.

Tabla 5.4. Ecuaciones de las funciones discriminantes de los diagramas propuestos por Verma et al. (2011) para caracterización tectónica de magmas félsicos.

Figura	Ecuaciones
5.13a (1+2-3-4)	$DF1_{(IA+CA-CR-Co)_{m3}} = (0.36077 \times \ln(TiO_2/SiO_2)_{adj}) + (0.95693 \times \ln(Al_2O_3/SiO_2)_{adj}) +$ $(-2.09239 \times \ln(Fe_2O_3/SiO_2)_{adj}) + (0.93391 \times \ln(FeO/SiO_2)_{adj}) +$ $(0.42703 \times \ln(MnO/SiO_2)_{adj}) + (0.18732 \times \ln(MgO/SiO_2)_{adj}) +$ $(0.45615 \times \ln(CaO/SiO_2)_{adj}) + (0.56098 \times \ln(Na_2O/SiO_2)_{adj}) +$ $(-1.65167 \times \ln(K_2O/SiO_2)_{adj}) + (-0.15580 \times \ln(P_2O_5/SiO_2)_{adj}) - 1.58259$
	$DF2_{(IA+CA-CR-Co)_{m3}} = (0.472353 \times \ln(TiO_2/SiO_2)_{adj}) + (-0.954629 \times \ln(Al_2O_3/SiO_2)_{adj}) +$ $(0.109516 \times \ln(Fe_2O_3/SiO_2)_{adj}) + (0.699238 \times \ln(FeO/SiO_2)_{adj}) +$ $(0.739533 \times \ln(MnO/SiO_2)_{adj}) + (-0.027717 \times \ln(MgO/SiO_2)_{adj}) +$ $(-0.244687 \times \ln(CaO/SiO_2)_{adj}) + (0.231677 \times \ln(Na_2O/SiO_2)_{adj}) +$ $(0.173552 \times \ln(K_2O/SiO_2)_{adj}) + (-0.353797 \times \ln(P_2O_5/SiO_2)_{adj}) + 6.691035$
5.13b (1-2-3)	$DF1_{(IA-CA-CR)_{m3}} = (-0.4786 \times \ln(TiO_2/SiO_2)_{adj}) + (-0.0871 \times \ln(Al_2O_3/SiO_2)_{adj}) +$ $(2.7433 \times \ln(Fe_2O_3/SiO_2)_{adj}) + (-1.0663 \times \ln(FeO/SiO_2)_{adj}) +$ $(-0.1389 \times \ln(MnO/SiO_2)_{adj}) + (-0.1907 \times \ln(MgO/SiO_2)_{adj}) +$ $(-0.8516 \times \ln(CaO/SiO_2)_{adj}) + (-0.7139 \times \ln(Na_2O/SiO_2)_{adj}) +$ $(1.7166 \times \ln(K_2O/SiO_2)_{adj}) + (0.3386 \times \ln(P_2O_5/SiO_2)_{adj}) + 6.2573$
	$DF2_{(IA-CA-CR)_{m3}} = (-0.3204 \times \ln(TiO_2/SiO_2)_{adj}) + (-1.7585 \times \ln(Al_2O_3/SiO_2)_{adj}) +$ $(-3.2046 \times \ln(Fe_2O_3/SiO_2)_{adj}) + (1.1210 \times \ln(FeO/SiO_2)_{adj}) +$ $(0.2170 \times \ln(MnO/SiO_2)_{adj}) + (-0.0745 \times \ln(MgO/SiO_2)_{adj}) +$ $(1.2505 \times \ln(CaO/SiO_2)_{adj}) + (1.3142 \times \ln(Na_2O/SiO_2)_{adj}) +$ $(1.6616 \times \ln(K_2O/SiO_2)_{adj}) + (0.0186 \times \ln(P_2O_5/SiO_2)_{adj}) + 0.9984$

Tabla 5.4 (Cont.)

Figura	Ecuaciones
5.13c (1-2-4)	$\begin{aligned} DF1_{(IA-CA-Col)_{m3}} = & (-0.3620 \times \ln(TiO_2/SiO_2)_{adj}) + (-0.0342 \times \ln(Al_2O_3/SiO_2)_{adj}) + \\ & (0.5198 \times \ln(Fe_2O_3/SiO_2)_{adj}) + (-0.4980 \times \ln(FeO/SiO_2)_{adj}) + \\ & (-0.7223 \times \ln(MnO/SiO_2)_{adj}) + (-0.1229 \times \ln(MgO/SiO_2)_{adj}) + \\ & (-0.1388 \times \ln(CaO/SiO_2)_{adj}) + (-0.8174 \times \ln(Na_2O/SiO_2)_{adj}) + \\ & (1.5074 \times \ln(K_2O/SiO_2)_{adj}) + (0.2684 \times \ln(P_2O_5/SiO_2)_{adj}) - 3.0829 \end{aligned}$
	$\begin{aligned} DF2_{(IA-CA-Col)_{m3}} = & (-0.142 \times \ln(TiO_2/SiO_2)_{adj}) + (1.984 \times \ln(Al_2O_3/SiO_2)_{adj}) + \\ & (1.747 \times \ln(Fe_2O_3/SiO_2)_{adj}) + (-0.735 \times \ln(FeO/SiO_2)_{adj}) + \\ & (-1.226 \times \ln(MnO/SiO_2)_{adj}) + (0.062 \times \ln(MgO/SiO_2)_{adj}) + \\ & (-1.152 \times \ln(CaO/SiO_2)_{adj}) + (-3.189 \times \ln(Na_2O/SiO_2)_{adj}) + \\ & (-2.339 \times \ln(K_2O/SiO_2)_{adj}) + (0.495 \times \ln(P_2O_5/SiO_2)_{adj}) - 18.190 \end{aligned}$
5.13d (1-3-4)	$\begin{aligned} DF1_{(IA-CR-Col)_{m3}} = & (0.0226 \times \ln(TiO_2/SiO_2)_{adj}) + (1.2877 \times \ln(Al_2O_3/SiO_2)_{adj}) + \\ & (-2.6406 \times \ln(Fe_2O_3/SiO_2)_{adj}) + (2.9494 \times \ln(FeO/SiO_2)_{adj}) + \\ & (0.1970 \times \ln(MnO/SiO_2)_{adj}) + (0.0673 \times \ln(MgO/SiO_2)_{adj}) + \\ & (0.0620 \times \ln(CaO/SiO_2)_{adj}) + (0.6219 \times \ln(Na_2O/SiO_2)_{adj}) + \\ & (-2.0579 \times \ln(K_2O/SiO_2)_{adj}) + (-0.0751 \times \ln(P_2O_5/SiO_2)_{adj}) - 2.1790 \end{aligned}$
	$\begin{aligned} DF2_{(IA-CR-Col)_{m3}} = & (0.2786 \times \ln(TiO_2/SiO_2)_{adj}) + (-1.0544 \times \ln(Al_2O_3/SiO_2)_{adj}) + \\ & (0.8267 \times \ln(Fe_2O_3/SiO_2)_{adj}) + (0.3032 \times \ln(FeO/SiO_2)_{adj}) + \\ & (0.4084 \times \ln(MnO/SiO_2)_{adj}) + (-0.0905 \times \ln(MgO/SiO_2)_{adj}) + \\ & (-0.3260 \times \ln(CaO/SiO_2)_{adj}) + (0.1518 \times \ln(Na_2O/SiO_2)_{adj}) + \\ & (0.6698 \times \ln(K_2O/SiO_2)_{adj}) + (-0.2261 \times \ln(P_2O_5/SiO_2)_{adj}) + 6.5170 \end{aligned}$

Tabla 5.4 (Cont.)

Figura	Ecuaciones
5.13e (2-3-4)	$ \begin{aligned} DF1_{(CA-CR-Co)_{m3}} &= (0.0645 \times \ln(TiO_2/SiO_2)_{adj}) + (-1.7943 \times \ln(Al_2O_3/SiO_2)_{adj}) + \\ & (0.5264 \times \ln(Fe_2O_3/SiO_2)_{adj}) + (0.6385 \times \ln(FeO/SiO_2)_{adj}) + \\ & (0.3407 \times \ln(MnO/SiO_2)_{adj}) + (-0.0720 \times \ln(MgO/SiO_2)_{adj}) + \\ & (-0.3265 \times \ln(CaO/SiO_2)_{adj}) + (0.1063 \times \ln(Na_2O/SiO_2)_{adj}) + \\ & (1.8098 \times \ln(K_2O/SiO_2)_{adj}) + (-0.0338 \times \ln(P_2O_5/SiO_2)_{adj}) + 8.2616 \\ \\ DF2_{(CA-CR-Co)_{m3}} &= (0.8760 \times \ln(TiO_2/SiO_2)_{adj}) + (0.8018 \times \ln(Al_2O_3/SiO_2)_{adj}) + \\ & (0.2472 \times \ln(Fe_2O_3/SiO_2)_{adj}) + (-0.8796 \times \ln(FeO/SiO_2)_{adj}) + \\ & (0.7540 \times \ln(MnO/SiO_2)_{adj}) + (-0.0006 \times \ln(MgO/SiO_2)_{adj}) + \\ & (-0.0624 \times \ln(CaO/SiO_2)_{adj}) + (-0.2052 \times \ln(Na_2O/SiO_2)_{adj}) + \\ & (-3.3091 \times \ln(K_2O/SiO_2)_{adj}) + (-0.3526 \times \ln(P_2O_5/SiO_2)_{adj}) - 3.8959 \end{aligned} $

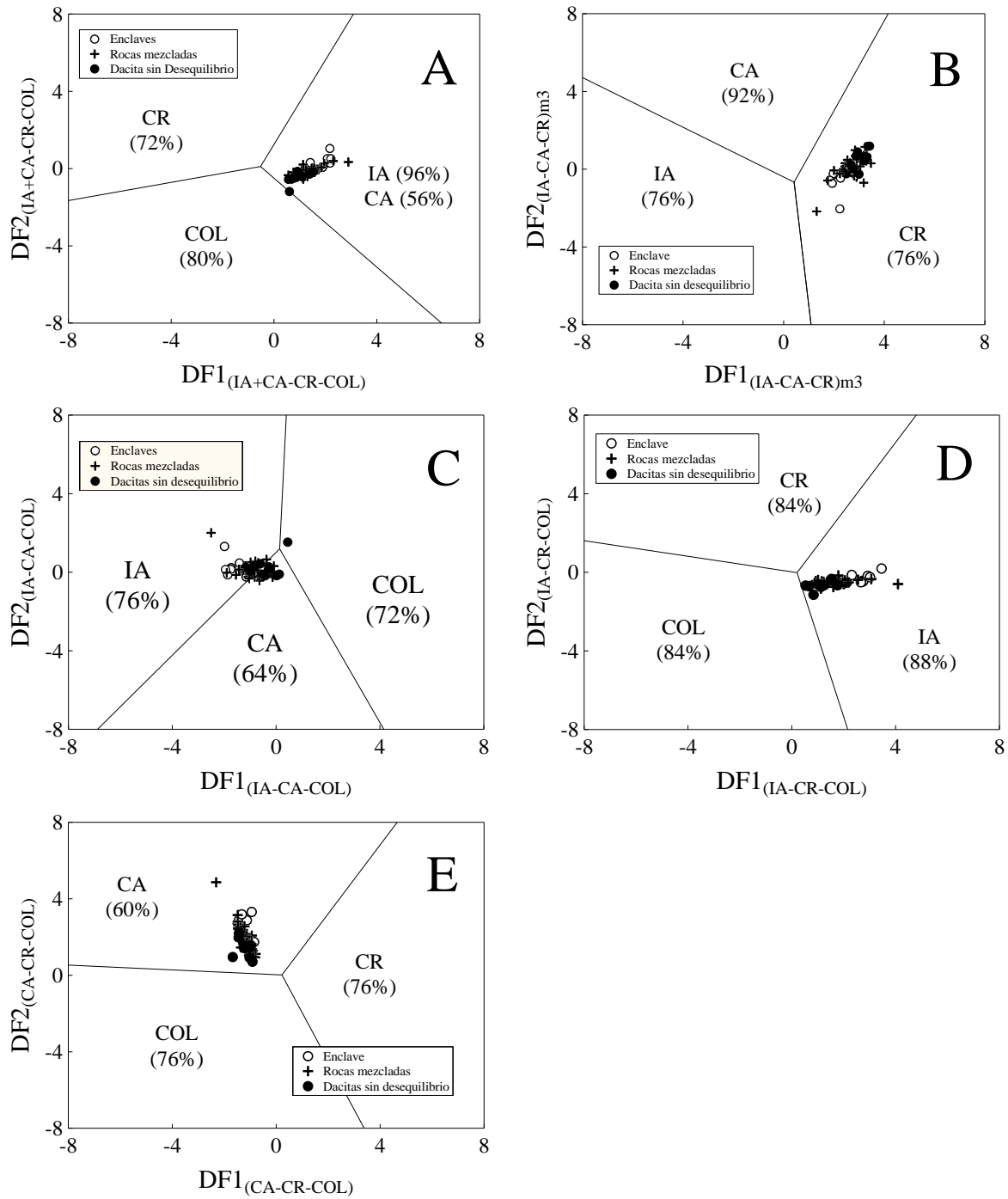


Figura 5.12. Diagramas de funciones discriminantes basados en relaciones logarítmicas de elementos mayores para rocas con alto sílice (Verma et al., 2011) aplicado a las rocas volcánicas de la SC. IA = arco insular, CA = arco continental, CR = rift continental y COL = zonas de colisión. El porcentaje reportado es el grado de efectividad en la identificación de un ambiente específico por cada diagrama.

5.5 DISCUSIÓN

Las características mineralógicas y geoquímicas observadas en las rocas de la SC son prueba inequívoca de la operación de un proceso de mezcla de magmas incompleta durante su período de desarrollo (3.6 a 0.4 Ma), características que se detallan a continuación:

Evidencia mineralógica de mezcla de magmas

Una textura de criba, como la observada en las rocas con evidencia de desequilibrio de la SC, ha sido descrita (Tsuchiyama, 1985; Shelley, 1993) como pequeñas inclusiones de vidrio o de material de la matriz que le proporcionan al cristal una apariencia porosa. El calentamiento por encima de la línea del *liquidus* de la plagioclasa causa la disolución del fenocristal y el redondeo de la forma del mismo. Normalmente la zonación oscilatoria en los cristales de plagioclasa se ha interpretado como consecuencia de un proceso de mezcla de magmas (Nakada, 1991).

Una mezcla eficaz se inhibe cuando los contrastes de temperatura y la viscosidad entre dos magmas son grandes y cuando la proporción del miembro máfico final es pequeña (por lo general <50%). Esto se debe a que cuando el magma máfico es enfriado, se desarrollan inclusiones magmáticas aisladas o enclaves dentro del magma félsico (Eichelberger, 1980; Bacon, 1986; Sparks y Marshall, 1986; Vernon et al. 1988; Stimac et al. 1990; Clyne, 1999; Gençlioğlu Kuşcu y Floyd, 2001; Coombs et al. 2002; Alpaslan et al. 2005).

Algunas de las rocas con evidencia de desequilibrio presentan enclaves magmáticos redondeados a elípticos, que generalmente mantienen contactos coherentes y bien definidos con la lava que lo contiene. Estos enclaves magmáticos se pueden interpretar como burbujas de un magma andesítico que se inyectó dentro del magma dacítico de menor temperatura, mostrando un comportamiento no-newtoniano dentro de su magma huésped. La diferencia entre las propiedades físicas de los enclaves andesíticos y el magma dacítico anfitrión probablemente produce una cristalización rápida de los enclaves magmáticos, como lo indica el carácter de algunos cristales aciculares (Sparks y Marshall, 1986; Blake y Fink, 2000).

Evidencia Geoquímica de la Mezcla de Magmas

Eichelberger et al. (2006) propusieron que en lugar de una línea de *descenso de líquido*, las tendencias lineales observadas en los diagramas de Harker para elementos mayores (como se ha observado en las rocas de la SC), reflejan un espectro de lotes discretos de magmas, producto de complejos procesos de mezcla entre los componentes finales máficos y félsicos. La falta de coherencia en los diagramas Harker para elementos traza soporta el argumento de que las composiciones analizadas no siguen una línea simple de descenso del líquido, si no que refleja un proceso de mezcla parcial o “mingling”.

Es importante señalar que, los arreglos lineales en los diagramas de Harker son productos de varios eventos de mezcla incompleta de magma que ocurrieron a largo de la historia de la SC. Por ejemplo, en los diagramas Harker para MgO (Figura 5.3), las rocas del sector norte (SCN) son las que definen un arreglo lineal de forma más clara, debido a que: (a) el contraste composicional de los miembros magmáticos finales es muy pronunciado y (b) el tamaño de los enclaves magmáticos es mayor (~20 cm) en comparación al resto de los sectores. Los diagramas de Harker para los sectores centro y sur se caracterizan por un arreglo difuso debido a que: (a) la diferencia composicional entre el enclave magmático y la roca huésped es menor, y (b) el tamaño y abundancia de los enclaves va disminuyendo hacia el sur.

En cuanto a las relaciones isotópicas de Sr y Nd, los diferentes tipos de litologías presentan valores comparables (Tabla 5.3), lo cual podría ser indicativo de que provienen de una misma fuente. Todas las muestras se ubican en el campo del “Arreglo del Manto”. La identificación del ambiente tectónico en la región es un tema que queda pendiente para un trabajo futuro.

6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En la primera parte de la Tesis se plantearon como objetivos: (a) contar con un conocimiento detallado sobre la evaluación de los MRG y (b) realizar la evaluación de la composición más probable en elementos mayores y traza para ocho MRG de tipo rocas ígneas, preparados por la ANRT/CRPG, aplicando una metodología de detección y eliminación de valores desviados.

Los valores de composición química de MRG generados por el sistema DODESYS se caracterizan por mostrar, en general, valores de desviación estándar relativa más pequeños que los asociados a las concentraciones reportadas en la literatura. Por medio de la prueba de hipótesis ANOVA, aplicada a un nivel estricto de confianza de 99%, se encontró que existen diferencias significativas entre las varianzas obtenidas por el método basado en pruebas de discordancia y aquellas reportadas previamente por el CRPG.

En algunos casos, los valores de concentración de elementos mayores y traza, también difieren significativamente de los sugeridos por el CRPG. Estas diferencias pueden afectar los procesos de calibración y la evaluación de metodologías analíticas. Por esta razón se recomienda, que previo a un proceso de calibración de un método de análisis de materiales geológicos, se evalúe la composición química de los MRG que serán considerados.

Por otra parte, en la segunda parte de este trabajo se planteó como objetivo el profundizar en la comprensión de los procesos magmáticos que operaron para el desarrollo de la Sierra de las Cruces (SC), en la parte central del Cinturón Volcánico Mexicano (CVM). En este complejo se encuentran expuestos flujos de lava, principalmente de composición dacítica, del Plioceno-Pleistoceno. Las rocas volcánicas de la SC muestran, en general, una textura porfírica con un arreglo mineralógico de plagioclasa + anfíbol + ortopiroxeno ± clinopiroxeno ± cuarzo ± óxidos de Fe-Ti. La mayor parte de ellas exhiben diversas características que indican un proceso de mezcla incompleta de magmas, con una cristalización fraccionada concomitante, en la que un pequeño volumen de un magma andesítico caliente es inyectado a un magma dacítico. Es probable que ambos magmas se hayan generado por fusión parcial a diferentes niveles de la corteza continental.

Las evidencias de la mezcla incompleta de magmas incluyen: (a) plagioclasa con textura anubarrada, plagioclasas con texturas normal y anubarrada en la misma muestra, cristales redondeados y corroídos, y bordes de reacción; (b) enclaves magmáticos subredondeados y vesiculares, que ocurren en dimensiones de un pocos milímetros a ~20 centímetros de diámetro, constituidos por plagioclasa + ortopiroxeno + anfíbol + cuarzo ± olivino ± óxidos de Fe-Ti; (c) cristales con bordes de reacción o plagioclasas de composición heterogénea (zonación en reversa y oscilatoria o cristales con zonado normal y en reversa) en la misma muestra; y (d) evidencia geoquímica de mezcla en diagramas de Harker de elementos mayores o de elementos traza compatibles.

Las relaciones isotópicas de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ y $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ de los tres tipos de litologías que constituyen la SC (dacita, dacita mezclada y enclaves andesíticos) presentan valores comparables, lo que podría ser indicativo de que provienen de una misma fuente, con características similares a las del denominado “Arreglo del Manto”.

De acuerdo a los resultados obtenidos, se recomienda incrementar la información isotópica de Sr y Nd, así como datos de química e isotopía del arreglo de minerales, para las litologías que constituyen la SC. Finalmente, se sugiere el desarrollo de evaluaciones cuantitativas del proceso de mezcla incompleta de magmas.

REFERENCIAS

- Abbey, S. 1981. The search for “best values”- a study of three Canadian rocks. *Geostandards Newsletter* 5, 13-26.
- Abbey, S. 1983. Studies in “standard samples” of silicate rocks and minerals 1969-1982. Geological Survey of Canada Paper 83-15, 114 pp.
- Abbey, S. 1992. Evaluation and application of reference materials for the analysis of rocks and minerals. *Chemical Geology* 95, 123-130.
- Abbey, S. y Rousseau, R. M. 1985. Pragmatism vs rigour : a debate on the resolution of disparate analytical data of Canadian iron-formation reference samples. *Geostandards Newsletter* 9, 1-16.
- Aguirre-Díaz, G., López-Martínez, M., Rendón-Marquéz, G. 2006. La Caldera de la Catedral, Sierra de Las Cruces, una caldera al norponiente de la Ciudad de México. Reunión Anual de la Unión Geofísica Mexicana 26. Geos, Puerto Vallarta, México, 215.
- Alaníz-Álvarez, S. A. y Nieto-Samaniego, A. F. 2005. El sistema de fallas Taxco-San Miguel de Allende y la Faja Volcánica Trans-Mexicana, dos fronteras tectónicas del centro de México activas durante el Cenozoico. *Boletín Conmemorativo del Centenario de la Sociedad Geológica Mexicana Tomo LVII* (1), 65-82.
- Allcot, G. H. y Lankin, H. W. 1975. The homogeneity of six geochemical exploration reference samples. En: I.L. Elliot, W.K. Fletcher. (Eds.), *Geochemical Exploration 1974*. Elsevier, Amsterdam.
- Analytical Methods Committee 1989a. Principles of data quality control in chemical analysis. *Analyst* 114, 1497-1503.
- Analytical Methods Committee 1989b. Robust statistics – how not to reject outliers. Part 2. Inter-laboratory trials. *Analyst* 114, 1699-1702.
- Ando, A., Mita, N., Terashima, S., 1987. 1986 values for fifteen GSJ rock reference samples. *Geostandards Newsletters* 11, 159-166.
- Barnett, V., Lewis, T. 1994. *Outliers in statistical data*. Third edition. New York. John Wiley & Sons.
- Blatter, D. L. and Carmichael, I. S. E. 1998. Horblende peridotite xenoliths from Central Mexico reveal the highly oxide nature of subarc upper mantle. *Geology* 26, 1035-1038.
- Bloomfield, K. 1974. The age and significance of the Tenango Basalt, Central Mexico. *Bulletin of Volcanology* 37, 586-595.
- Bloomfield, K. 1975. A Late-Quaternary monogenetic volcano field in central Mexico. *Geologische Rundschau* 64, 476-497.
- Campos-Enríquez, J. O., Delgado-Rodríguez, O., Gómez, C., Chávez, S., Flores, M., Birch, F. S. 1997. The subsurface structure of the Chalco sub-basin (Mexico city) inferred from geophysical data. *Geophysics* 62, 23-35.
- Christie, O.H.J., Alfsen, K.N., 1977, Data transformation as a means to obtain reliable consensus values for reference materials. *Geostandards Newsletter* 1, 47-49.

- Colín-Rodríguez, A. 2006. Neotectónica de la Semifosa Tláhuac-Tulyehualco. Tesis de Licenciatura, Escuela Superior de Ingeniería y Arquitectura, Instituto Politécnico Nacional, 75 p.
- De Cserna, Z., De la Fuente, M., Palacios, M., Triay, I., Mitre, M., Mota, R. 1988. Estructura, Geología, Gravimetría, Sismicidad y Relaciones Neotectónicas Regionales de la Cuenca de México. Boletín del Instituto de Geología 104, 71.
- De la Roche, H., Govindaraju, K. 1969. Rapport sur deux roches Dicrite DR-N et Serpentine UB-N proposées comme étalons analytiques par un groupe de laboratoires française. Bulletin de la Société Française de Céramique 85, 35-50.
- De la Roche, H., Govindaraju, K. 1971. Rapport sur un mineral d'aluminium Bauxita BX-N et sur un réfractaire silico-alumineux Disthène DT-N proposés comme étalons analytiques, Bulletin de la Société Française de Céramique 90, 3-19.
- De la Roche, H., Govindaraju, K. 1973. Etude coopérative sur un verre synthétique VS-N proposé comme étalon analytique pour le dosage des éléments en trace dans les silicates. Analisis 2, 59.
- Delgado-Granados, H. 1986. Geomorfología de una porción de la Sierra de las Cruces al sur de la ciudad de México, Resúmenes de I Reunión Nacional de Geomorfología, 4 p.
- Delgado-Granados, H., Martín del Pozo, A.L. 1993. Pliocene to Holocene volcanic geology at the junction of Las Cruces, Chichinautzin and Ajusco ranges, southwest of Mexico City. Geofísica Internacional 32, 511-522.
- Delgado-Granados, H., Nieto-Obregón, J., Silva-Romo, G., Mendoza-Rosales, C. C., Arellano-Gil, J., Lermo-Samaniego, J. T., Rodríguez-González, M. 1995. La Pera Detachment Fault System. Active faulting of South of Mexico City (II): Geological Evidence. Geos p. 15-16.
- Demant, A., 1978, Características del Eje Neovolcánico Transmexicano y sus problemas de interpretación. Revista Instituto de Geología 2, 172-187.
- Díaz-González, L., 2008. Desarrollo de nuevas herramientas estadísticas y geotermométricas para la industria geotérmica. Tesis de doctorado. Posgrado en Ingeniería (Energía), Centro de Investigación en Energía, UNAM.
- Dybczynski, R. 1980. Comparison of the effectiveness of various procedures for the rejection of outlying results and assigning consensus values in interlaboratory programs involving determination of trace elements or radionuclides. Analytica Chimica Acta 117, 53-70.
- Dybczynski, R., Tugsavil, A., Suschny, O. 1979. Soil-5, a new IAEA certified reference material for trace element determinations. Geostandards Newsletter 3, 61-87.
- Ellis, P.J., Copelowitz, I., Steele, T.W. 1977. Estimation of the mode by the dominant cluster method. Geostandards Newsletter 1, 115-121.
- Ellis, P. J., Steele, T. W. 1982. Five robust indicators of central value. Geostandards Newsletter 6, 207-216.
- Fairbairn, H.W. 1951. A cooperative investigation of precision and accuracy on chemical, spectrochemical and model analysis of silicate rocks. U.S. Geological Survey Bulletin 980, 71 p.
- Fairbairn H.W., Schairer J.F. 1952. A test of the accuracy of chemical analysis of silicate rocks. American Mineralogist 37, 744-757.

- Ferrari, L., López-Martínez, M., Aguirre-Díaz, G., Carrasco-Nuñez, G. 1999. Space time patterns of Cenozoic arc volcanism in central Mexico – from the Sierra Madre Occidental to the Mexican Volcanic Belt. *Geology* 27, 303–307.
- Flanagan, F.J. 1967. U.S. Geological Survey silicate rock standards. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 31, 289-308.
- Flanagan, F.J. 1976. Descriptions and analyses of eight new USGS rock standards. U.S. Geological Survey Professional Paper 840, 192 p.
- Flanagan, F.J., 1980. History, sources and preparation of Standard rocks and the USGS programme. Geological Survey of India Publication 1, 484-521.
- Flanagan, F.J. 1984. Three USGS mafic rock reference samples, W-2, DNC-1, BIR-1. U.S. Geological Survey Bulletin 1623, 54 p.
- Flanagan, F.J., 1986. Reference samples in geological and geochemistry. U.S. Geological Survey Bulletin 1582, 70 p.
- Flores-Moro, V. G. 2006. Geometría estructural y Cinemática de La Fosa de Barrientos, zona centro-poniente de la Cuenca de México. Tesis de Licenciatura, Escuela Superior de Ingeniería y Arquitectura, Instituto Politécnico Nacional, 75 p.
- Fries, C., 1960. Geología del Estado de Morelos y partes adyacentes de México y Guerrero, región central meridional de México. *Boletín del Instituto de Geología, UNAM* 60, 236.
- García-Palomo, A. 2002. Vulcanismo y Geología Estructural de la Región de Apan Estado de Hidalgo, Tlaxcala, Puebla y México. Tesis de Doctorado, Instituto de Geología, UNAM.
- García-Palomo, A., Guerrero-Orozco, L.M. 2006. La zona de falla Tula-Mixhuca, una estructura importante dentro de la Cuenca de México. Reunión Anual de la Unión Geofísica Mexicana 26. Geos, Puerto Vallarta, México, 215.
- García-Palomo, A., Macías, J.L., Garduño, V.H. 2000. Miocene to Recent structural evolution of Nevado de Toluca Volcano Region, Central México. *Tectonophysics* 318, 218-302.
- García-Palomo A., Flores-Moro, G.V., Carlos-Valerio, V., Galván, A., López-Miguel, C., Hernández, B. 2006. Geometría Estructural y Cinemática de la fosa de Barrientos, norte de la Cuenca de México. V Reunión Nacional de Ciencias de la Tierra. 13 al 16 de septiembre 2006, Puebla, Pue., México.
- García-Palomo, A., Zamorano, J.J., López-Miguel, C., Galván-García, A., Carlos-Valerio, V., Ortega, R., y Macías, J.L. 2008. El arreglo morfoestructural de la Sierra de Las Cruces, México central. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas* 25, 158-178.
- Gladney, E.S., Roelandts, I. 1990. 1988 compilation of elemental concentration data for USGS geochemical exploration reference materials GXR-1 to GXR-6. *Geostandards Newsletter* 14, 21-118.
- Gladney, E.S., Jones, E.A., Nickell, E.J., Roelandts, I. 1991. 1988 compilation of elemental concentration data for USGS DTS-1, G-1, PCC-1, and W-1. *Geostandards Newsletter* 15, 199-396.
- Gomez-Tuena, A., Orozco-Esquivel, T.M., Ferrari, L. 2005. Petrogénesis ígnea de la Faja Volcánica Trans-Mexicana. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana* 67, 227-285.

- Govindaraju, K. 1980. Report (1980) on three GIT- IWG rock reference samples: Anorthosite from Greenland AN-G, basalt de l'Essey-la-Côte, BE-N; granite de Beauvoit, MA-N. *Geostandards Newsletter* 4, 49-138.
- Govindaraju, K. 1982. Report (1967-1981) on four ANRT Rock Reference Samples: Diorite DR-N, Serpentine UB-N, Bauxite BX-N and Disthene DT-N. *Geostandards Newsletter* 6, 91-159.
- Govindaraju, K. 1984. Report (1973-1984) on two ANRT Geochemical Reference Samples: Granite GS-N and Potash Feldspar FK-N. *Geostandards Newsletter* 8, 173-106.
- Govindaraju, K. 1987. 1987 Compilation report on Asia Craig Granite AC-E with the participation of 128 GIT-IWG laboratories. *Geostandards Newsletter* 11, 213-255.
- Govindaraju, K., Roelandts, I. 1989. 1989 compilation report on trace elements in six ANRT Rock Reference Samples: Diorite DR-N, Serpentine UB-N, Bauxite BX-N, Disthene DT-N, Granite GS-N and Potash Feldspar FK-N. *Geostandards Newsletter* 13, 5-67
- Govindaraju, K.; Potts, P.; Webb, P. y Watson, J. 1994. 1994 Report on whin sill dolerite WS-E from England and Pitscurrie migmatite PM-S from Scotland: Assessment by one hundred and four international laboratories. *Geostandards Newsletter* 18, 211-300.
- Grubbs, F. E. 1969. Procedures for detecting outlying observations in samples. *Technometrics* 11, 1-21.
- Heine, K. 1984. Comment on "Pleistocene glaciation of volcano Ajusco, Central Mexico and comparison with the "Standard Mexican Glacial Sequence" by Sidney White and Salvatore Valastro. *Quaternary Research* 2, 242-246.
- Heydorn, K., Anglov, T. 2002. Calibration uncertainty. *Accreditation and Quality Assurance* 7, 153-158.
- Imai, N., Terashima, S., Itoh, S., Ando, A. 1995. 1994 compilation of analytical data for major and trace elements in seventeen GSJ geochemical reference samples, "Igneous rock series". *Geostandards Newsletter* 19, 135-213.
- Ingamells, C.O. y Pitard, F.F., 1986. *Applied Geochemical Analysis*, Vol. 88. JohnWiley, New York.
- Itoh, S., Terashima, S., Imai, N., Kamioka, H., Mita, N., Ando, A. 1993. 1992 compilation of analytical data for rare-earth elements, scandium, yttrium, zirconium, and hafnium in twenty-six GSJ reference samples. *Geostandards Newsletter* 17, 5-79.
- ISO Guide 35.1989. Certification of reference materials – General and statistical principles. International Organisation for Standardisation. Ginebra, Suiza.
- ISO 1993. International Vocabulary of basis and general terms in Metrology, VIM (BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML), Ginebra, Suiza.
- ISO/REMCO 1994. Guide 291: Worldwide production of certified reference materials, Ginebra, Suiza.
- Jaimes-Viera, M.C., Aguirre, G.J., Nieto-Obregón, J., Lozano-Santacruz, R. 2004. The Valle de Bravo monogenetic volcanic field, Central Mexican Volcanic Belt – Geology, geomorphology, distribution and geochemistry. *in* Neogene-Quaternary Continental margin Volcanism-Preceding of the GSA Penrose Conference at Metepec, Puebla, México 2004
- Jensen, J.L., Lake, L.W., Coerbett, P.W.M., Goggin, D.J. 1997. *Statistics for petroleum engineers and geoscientist*. Upper Saddle River, Prentice Hall.

- Jochum, K.P., Nohl, U., Herwig, K., Lammel, E., Stoll, B., Hofmann, A.W. 2005. GeoRem: a new geochemical database for reference materials and isotopic standards. *Geostandards and Geoanalytical Research* 29, 333-338.
- Jonson, C.A., Harrison, C.G.A. 1990. Neotectonics in central Mexico. *Physics of the Earth and Planetary Interior* 64, 187-210.
- Kane, J. 1991. Derivation of recommended values: an opinion. *Geostandards Newsletter* 15, 23-31.
- Kane, J. 1992. Reference samples for use in analytical geochemistry: Their availability, preparation and appropriate use. *Journal of Geochemical Exploration* 44, 37-63.
- Kane, J., Potts, P.J. 1997. ISO guides for reference material certification and use: application in geochemical reference materials. *Geostandards Newsletter* 21, 51-58.
- Kane, J., Potts, P.J. 1999. An interpretation of ISO Guidelines for the Certification of Geological Reference Materials. *Geostandards Newsletter* 23, 209-221.
- 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.
- Ledesma-Guerrero, O. 1987. Hoja Calpulalpan 14Q-h (3) con Resumen de la geología de la Hoja Calpulalpan, Edos de México, Puebla, Tlaxcala e Hidalgo. Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México.
- Lehnert, K., Su, Y., Langmuir, C.H., Sarbas, B., Nohl, U. 2000. A global geochemical database structure for rocks. *Geochem. Geophys. Geosys.* 1, 1999GC000026.
- Lister, B. 1982. Evaluation of analytical data: a practical guide for geoanalysis. *Geostandards Newsletter* 6, 175-205.
- Lugo-Hubp, J. 1984. Geomorfología del sur de la cuenca de México. *Inst. Geografía, UNAM. Serie Varia* 1 (9), 95 pp.
- Magaña, M. P. 2003. Geología de la Sierra de Santa Catarina. Tesis de Licenciatura, Facultad de Ingeniería UNAM
- Maroto, A., Riu, J., Boqué, R., Rius, X. 1999. Estimating uncertainties of analytical results using information from the validation process. *Analytical Chemistry* 71, 173-185.
- Marroquín-Guerra, S.G., Velasco-Tapia, F., Díaz-González, L. 2009. Evaluación estadística de Materiales de Referencia Geoquímica del *Centre de Recherches Petrographiques et Géochimiques* (Francia) aplicando un esquema de detección y eliminación de valores desviados. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*. 26 núm 2, 530-542.
- Martín del Pozzo, A.L. 1982. Monogenetic volcanism in Sierra Chichinautzin, Mexico. *Bull. Volcanol.* 45, 9-24.
- Martínez-Reyes, J., y Nieto-Samaniego, A.F. 1990. Efectos geológicos de la tectónica reciente en la parte central de México. *Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geología, Revista*, v,9, p. 35-50.
- Márquez González, A. 1998. Relaciones tecto-volcánicas en el centro del Cinturón Volcánico Mexicano: El campo volcánico de Sierra Chichinautzin. Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense de Madrid, Madrid. 247 p.

- Márquez, A., Verma, S.P., Anguita, F., Brandle, J.L., Oyarzun, R. 1999. Tectonics and volcanism of Sierra Chichinautzin: extension at the front of the central Trans-Mexican Volcanic Belt. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 93, 125-150.
- Miller, J.C., Miller, J.N. 1993. *Statistics for Analytical Chemistry*. Prentice Hall, New York, EEUU.
- Montiel, R. 1989. Interpretación geológica de la línea sísmica 2/3 del levantamiento sísmico de reflexión de la Ciudad de México. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, UNAM* 1-2, 71-80.
- Mooser, F. 1963. Historia tectónica de la Cuenca de México. *Bol. Soc. Geol. Mex.* 15, 239-246.
- Mooser, F. 1992. Nuevo Mapa Geológico del Sur-poniente del Valle de México. *Experiencias Geotérmicas en la zona poniente del Valle de México. Sociedad Mexicana de Mecánica de Suelos.*
- Mooser, F. y Maldonado-Koerdell, M. 1961. Mexican National Report on Volcanology. *Annales del Instituto de Geofísica VII*, 46-53.
- Mooser, F., Nair, A. E. M. and Negendank, J. F. W. 1974. Paleomagnetic investigations of Tertiary and Quaternary igneous rocks ;VII, A paleomagnetic and petrologic study of volcanics of the Valley of Mexico. *Geol. Rundschau* 63, 451-483 y mapa geológico.
- Mora-Alvarez, G., Caballero, C., Urrutia-Fucugauchi, J., Uchiumi, S. 1991. Southward migration of volcanic activity in the Sierra de las Cruces, basin of México? A preliminary K-Ar dating and paleomagnetic study. *Geofis. Int.* 30, 61-70.
- Myers A.T., Havens, R.G., Connor, J.J., Conklin, N.M., Rose, H.J. 1976. Glass reference standards for the trace-element analysis of geological materials - compilation of interlaboratory data. *U.S. Geol. Surv. Prof. Paper* 1013, 29 p.
- Ortega-Gutiérrez, F., Mitre-Salazar, L. M., Roldán-Quintana, J., Aranda- Gómez, J. J., Morán-Zenteno, D. J., Alaniz-Álvarez, S. A., Nieto- Samaniego, Á. F., 1992, Carta geológica de la Republica Mexicana: quinta edición escala 1:2.000,000: México, D. F., Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geología; Secretaría de Energía, Minas e Industria Paraestatal, Consejo de Recursos Minerales, 1 mapa, texto explicativo 74 p.
- Osete, M. L., Ruiz-Martínez, V, C., Caballero, C., Galindo C., Urrutia-Fucugauchi, J. y Tarling, D. H. 2000. Southward migration of continental volcanic activity in the Sierra de las Cruces, Mexico paleomagnetic and radiometric evidence. *Tectonophysics* 318, 201-215.
- Pasquaré, G., Ferrari, L., Garduño, V., Tibaldi, A., Vezzoli, L. 1991. Geology of the central sector of the Mexican Volcanic Belt, states of Guanajuato and Michoacan. *Geol. Soc. Amer. Map Chart Series MCH072*, Mapa + 22 p.
- Potts, P.J., Tindle, A.G., Webb, P.C. 1992. *Reference Material Composition*. Whittles Publishing (Surtherland) and CRC Press (Boca Raton, FL).
- Potts, P.J. 1995. *A Handbook of Silicate Rock Analysis*. Blackie, Londres, Reino Unido.
- Potts, P.J. 1998. A perspective on the evolution of geoanalytical techniques for silicate rocks. *Geostandards Newsletters*. 22(1): 57-68.

- Pretorius, W., Weis, G. Williams, D. Hanano, B., Kieffer, and J.S. Scoates (2006). Complete trace elemental characterization of granitoid (USGS G-2, GSP-2) reference materials by high resolution inductively coupled plasma- mass spectrometry, *Geostand. Geoanal. Res.*, 30, 39-54.
- Quintanilla-Garza, J. 2008. Caracterización mineralógica y Química de los Polos Magmáticos del Proceso de Mezcla en la Sierra de las Cruces, Cinturón Volcánico Mexicano. Tesis de Licenciatura, Fac. de Ciencias de la Tierra, UANL, 134p.
- Rangel-Álvarez, O.M. 2005. Estudio petrográfico y geoquímica en la Sierra de las Cruces, Cinturón Volcánico Mexicano. Tesis de Licenciatura, Fac. de Ciencias de la Tierra, UANL, 82 p + mapa geológico.
- Richard, P.N., N. Shimizu, y C.J. Allègre. 1976. $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ a natural tracer: An application to oceanic basalts, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 31, 269-278.
- Robin, C. 1982. Mexico. En: R.S. Torpe (ed.), *Andesitas*. John Wiley, p. 137 -147.
- Rodríguez-Saavedra, P. 2007. Caracterización geoquímica de procesos magmáticos en la parte central del Cinturón Volcánico Mexicano: Sierra de las Cruces. Tesis de Maestría, FCT-UANL, 203 p.
- Rollinson, H.R. 1993. *Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation*. Longman Scientific & Technical, New York.
- Romero, T. E. 2001. Geología del Complejo Volcánico San Miguel al sur-poniente de la Cuenca de México. Tesis de Maestría, Posgrado en Ciencias de la Tierra, UNAM.
- Russell, B.G., Levin, J., Domel, G., Faure, P.K., Stoch, H., Steele, T.W. 1968. NIM Research Report No. 332.
- Sánchez-Rubio, G. 1978. Notas sobre la vulcanología Cenozoica de la región entre Temascaltepec y La Marquesa, Estado de México (Libro-Guía Excursión a Tierra Caliente), IV Convención Geológica Nacional Mexicana, 26-32.
- Sankar Das, M., 1979, Geometric means as probable values for compiled data on geochemical reference samples: *Geostandards Newsletter* 3, 199-205.
- Schlaepfer, C., 1968. Hoja México 14Q-h, con resumen de la Hoja México, Distrito Federal y Estados de México y Morelos, Carta Geol. de Méx., serie 1:100.000. U.N.A.M. Inst. Geol.
- Shelley, D. 1993. *Igneous and metamorphic rocks under the microscope: clasification, textures, microstructures and mineral preferred orientations*. Chapman & Hall. 445 p.
- Siebe, C., Abrams, M., Macias, J.L., Obenholzner, J. 1996. Repeated volcanic disasters in Prehispanic time at Popocatepelt, central México: Past key to the future? *Geology* 24, 399-402.
- Siebe, C., Rodríguez-Lara, V., Schaaf, P., Abrams, M. 2004. Geochemistry, Sr. Nd isotope composition and tectonic setting of Holocene Pelado, Guespala and Chichinahutzin scoria cone south of Mexico City. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 130(3-4), 197-226.
- Sparks, S.R.J., Marshall, L.A. 1986 Thermal and mechanical constraints on mixing between mafic and silicic magmas. *J. Volcanology and Geothermal Research* 29, 99-124.
- Stoch, H., Steele, T.W. 1978. Analyses, by several laboratories, of three ferromanganese slags. NIM South Africa Report 1965, 1-34.

- Suter, M., Aguirre, G., Siebe, ., Quintero, O., and Komorowsky, J.C. 1991. Volcanism and active faulting in the central part of the Trans-Mexican volcanic belt, México, in Walawender, M.J., and Hanan, B.B. eds., Geological excursions in the southern California and Mexico: San Diego, California, Department of Geological Science, San Diego State University, guidebook, 1991 Annual meeting, Geological Society of America, San Diego, California, October 21-24, 1991, p. 224-243.
- Swinamer, R.T. 1989. The geomorphology, petrography, geochemistry and petrogenesis of the volcanic rocks in the Sierra de Chichinautzin, Mexico. Tesis de Maestría, Queen's University, Kingston (Ontario), 211p.
- Taylor, J.K. 1990. Statistical techniques for data analysis. Lewis Publishers, Chelsea, UK, 200 p.
- Tietjen, G. y Moore R.H. 1972. Some Grubbs type statistics for the detection of several outliers. *Technometrics* 14, 583-597.
- The Oxford Minireference Thesaurus, 1992. A dictionary of Synonyms, Clarendon Press, Oxford, Reino Unido.
- Thomposon, M., Lowthian, P.J. 1993. Effectiveness of analytical quality control is related to the subsequent performance of laboratories in proficiency test. *Analyst* 118, 1495-1500.
- Thompson, M., Potts, P.J., Webb, P.C. 1996. GeoPT1. International Proficiency Test for analytical geochemistry laboratories – reports on round 1 (July 1996). *Geostandards Newsletter* 20, 295-325.
- Thompson, M., Potts, P.J., Kane, J.S., Webb, P.C., Watson, J.S. 1998. GeoPT2. International Proficiency Test for analytical geochemistry laboratories – reports on round 2. *Geostandards Newsletter* 22, 127-156.
- UNAM Seismology Group, 1986. The September 1985 Michoacan earthquakes: Aftershock distribution and history of rupture. *Geophys. Res. Lett.*, 13, 573-576.
- Valcárcel, M., Ríos, A. 1999. Reliability of analytical information in the XXIst century. *Anal. Chim. Acta* 400, 425-432.
- Valcárcel, M., Ríos, A., Maier, E. 1999. A practical approach to metrology in chemistry and biology. *Accred. Qual. Assur.* 4, 143-152.
- Velasco-Tapia, F. y Verma S.P. 1998. Importance of Skewness and Kurtosis statistical test for outliers detection ad elimination in evaluation of geochemical reference materials. *Math. Geol.* 30, 109-128.
- Velasco, F., Verma, S.P. 2001. Estado actual de la investigación geoquímica en el campo monogenético de la Sierra de Chichinuatzin: Análisis de información y perspectivas. *Rev. Mex. Cien. Geol.* 18, 1-36.
- Velasco-Tapia, F., Guevara, M., Verma, S.P., 2001, Evaluation of concentration data in Geochemical Referente Materials: *Chem. Erde* 61, 69-91.
- Velasco-Tapia, F., Rodríguez-Saavedra, P., Márquez, A., Navarro de León, I., De Ignacio, C., Marroquín-Guerra, S.G., Quintanilla-Garza, J., Rangel-Álvarez, O.M. 2011. Mineralogical and geochemical evidence of magma mingling in the Sierra de las Cruces volcanic range, Mexican Volcanic Belt. *J. Iber. Geol.*, enviado.
- Verma, S.K., Pandarinath, K., Verma, S.P. 2011. Statistical evaluation of tectonomagmatic discrimination diagrams for granitic rocks and proposal of new discriminant-function-based multi-dimensional diagrams for acid rocks. *Int. Geol. Rev.* en prensa.
- Verma, S.P. 1987. Mexican Volcanic Belt: Present state of knowledge and unsolved problems: En: S.P. Verma, Mexican Volcanic Belt – Part 3B. *Geofis. Int.* 26, 309 -340.

- Verma, S.P., 1997. Sixteen statistical tests for outlier detection and rejection in evaluation of internacional geochemical reference materials. Example of microgabro PM-S. *Geostand. Newslett., J. Geostand. Geoanal.* 21, 59-75.
- Verma, S.P. 1998. Improved concentration data in two internacional geochemical reference materials (USGS basalt BIR-1 and GSJ peridotite JP-1) by outlier rejection. *Geofis. Int.* 37, 215-250.
- Verma, S.P., 2005. Estadística básica para el manejo de datos experimentales: aplicación en la Geoquímica (Geoquimiometría). Universidad Nacional Autónoma de México, México, D.F., p 186.
- Verma, S.P., Orduña-Galvan, L. y Guevara, M. 1998. SIPVADE: a new computer programme with seventeen statistical tests for autlier rejection. *Geofis. Inter.* 37, 215-250.
- Verma, S.P., Quiroz-Ruíz, A., Díaz-González, 2008. Critical values for 33 discordancy test variants for outliers in normal samples up to sizes 1000, and applications in quality control in Earth Sciences. *Rev. Mex. Cien. Geol.* 25, 82-96.
- Weis, D., Kieffer, B., Maerschalk, C., Barling, J. De Jong, J., Williams, G., Hanano, D., Pretorius, W., Mattieli, N., Scoates, J.S., Goolaerts, A., Friedman, R., Mahoney, J.B. 2006. High-precision isotopic characterization of USGS reference materials by TIMS and MC-ICP-MS. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 7, Q08006, doi: 1029/2006GC001283.
- White, S., Valastro, S. 1984. Pleistocene glaciation of volcano Ajusco, central Mexico and comparison with standard Mexican glacial sequence, *Quarter. Res.* 21, 21-35.
- Williams, H., Turner, J. F., Charles, M.G. 1980. Petrografía. Introducción al estudio de las rocas en secciones delgadas. CECSA, México, D.F., 430 p.

ANEXO

Evaluación estadística de Materiales de Referencia Geoquímica del Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (Francia) aplicando un esquema de detección y eliminación de valores desviados

Sylvia Gabriela Marroquín-Guerra¹, Fernando Velasco-Tapia^{1*}
y Lorena Díaz-González²

¹Facultad de Ciencias de la Tierra, UANI, Ex-Hacienda de Guadalupe,
Carretera Linares-Cerro Prieto km. 8, Linares, N.L., 67700 México.

²Centro de Investigación en Energía, Universidad Nacional Autónoma de México,
Priv. Xochicalco s/n, Toluca, Mor., México 62580, México.
velasco@ctiaunl.mx

RESUMEN

Se presentan los resultados de una evaluación estadística de la composición más probable (parámetros de tendencia central y dispersión) para ocho Materiales de Referencia Geoquímica (MRG), disponibles actualmente en el Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG, Nancy, Francia): basalto BX-N, diorita DR-N, sienita DT-N, filicáspato de potasio FK-N, granito GS-N, microgabro PM-S, serpiente UB-N y dolerita WS-E. La metodología consistió en la preparación de bases de datos actualizadas de composición para cada MRG y su procesamiento estadístico. A cada base de datos se le aplicó, por elemento y con $n > 5$, un filtro estadístico consistente de variantes sencillas y compuestas de pruebas de desviación/extensión, Grubbs, Dixon y momentos de alto orden. Este procedimiento tuvo como objetivo detectar y en su caso, eliminar valores desviados en muestras de población que, según la teoría, tienden a distribuirse normalmente. Los datos de concentración obtenidos en esta evaluación se compararon con los valores de trabajo propuestos por el CRPG, generados a partir de un enfoque de parámetros de tendencia central (método robusto). Una evaluación estadística tipo ANOVA (a un nivel de confianza del 99%) indicó que, dependiendo del MRG, en 39% (BX-N) a 70% (UB-N) de los casos existen diferencias significativas en varianza de los valores de composición generados en este trabajo en relación con los propuestos en la literatura. En general, los valores de %RSD generados durante el presente estudio son menores que aquellos reportados en la literatura. En los casos donde se detectó discordancia en varianza, la diferencia en porcentaje de desviación estándar relativa (%RSD) varió entre 25 y 100%, aunque en algunos casos fue superior, alcanzando hasta ~1400% (Sb para BX-N). De acuerdo con el análisis de ANOVA, no se observaron diferencias significativas entre los valores promedio para microgabro PM-S propuestos en este trabajo y aquellos sugeridos en la literatura. En el resto de los MRG se detectaron diferencias de composición en el 1.9% (GS-N) a 18.4% (BX-N) de los casos evaluados. En general, la diferencia de magnitud en los valores promedio propuestos en este trabajo y la literatura (%a) fue <18.6% para el 89% de los elementos estudiados, considerando los ocho MRG, mientras que en los casos restantes ésta fue superior. Casos extremos de contraste (%a $\geq 100\%$) se observaron en: (a) Na, C, y Rb para BX-N; (b) Sn para diorita DR-N; (c) MgO, CaO y Cl para DT-N; (d) Fe₂O₃, Th y F para FK-N; y (e) Ge para UB-N. La información aquí generada podría ser aplicable para diversos propósitos tales como mejores calibraciones de métodos analíticos, control de calidad de

Marroquín-Guerra S.G., Fernando Velasco-Tapia, F., Díaz-González, L., 2009, Evaluación estadística de Materiales de Referencia Geoquímica del Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (Francia) aplicando un esquema de detección y eliminación de valores desviados. Revista Mexicana de Ciencias Geológicas, v. 26, núm. 2, p. 530-542.

nuevos datos geoquímicos, y, por consecuencia, contribuir a contar con datos más precisos y exactos útiles en la interpretación geoquímica de procesos geológicos.

Palabras clave: materiales de referencia geoquímica, pruebas estadísticas, valores desviados, geoquímica analítica.

ABSTRACT

The present study shows the results of a statistical evaluation to establish reliable composition values (central tendency and dispersion parameters) for eight Geochemical Reference Materials (GRM) available from Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG; Nancy, France): basalt BX-N, diorite DR-N, sienite DT-N, potash feldspar FK-N, granite GS-N, microgabbaro PM-S, serpentine UB-N, and dolerite WS-E. The methodology consisted in the preparation of updated composition databases for each GRM and their statistical data processing. A statistical filter was applied in each element database with $n_i > 5$, consisting of simple and multiple deviation/spread, Grubbs, Dixon, and moments of high order variant tests. The objective of this procedure was to detect and to eliminate discordant outlier values in population samples that according to the theory, tend to be normally distributed. Concentration values obtained in this evaluation were compared with working values proposed by CRPG, which have been generated by applying a central tendency indicator approach (robust method). An ANOVA statistical evaluation (at 99% confidence level) indicated significant variance differences between the literature working values and those generated in this work in 39% (BX-N) to 70% (UB-N) of studied cases. Values of %Rsd obtained in this work were generally lower in comparison with those reported by CRPG. Relative standard deviation percentage difference (%Rsd) varied from 25 to 100%, although in some cases was higher, reaching until ~1400% (Sb for BX-N). According to ANOVA evaluation, no significant differences were observed between microgabbaro PM-S average values proposed in this work and those suggested in the literature. For the rest of GRM, differences in composition were observed from 1.9% (GS-N) to 18.4% (BX-N) of evaluated cases. In general, considering the eight GRM, the magnitude of deviation of average value (Δx) was <18.6% for 89% of evaluated elements, whereas that differences for rest of cases were larger. Extreme cases with a high contrast ($\Delta x > 100$) were detected in: (a) Na₂O, Cs, and Rb for BX-N; (b) Sr for DR-N; (c) MgO, CaO, and Cl for DT-N; (d) Fe₂O₃, Th, and F for FK-N; and (e) Ge for UB-N. The information generated in this work could be used for several purposes that include better calibration models for analytical methods, quality control of new geochemical data, and, as a consequence, improved geochemical models for geological processes.

Key words: geochemical reference materials, outlier statistical tests, analytical geochemistry.

INTRODUCCIÓN

Los datos químicos de alta calidad o confiabilidad para un material específico se caracterizan por mostrar los atributos de verdaderos, cartaros, consistentes, probados y seguros (Valcarcel y Rios, 1999). La calidad analítica será inversamente proporcional a la diferencia entre la composición química intrínseca del material y aquella que se determina a través de diversos sistemas analíticos. Sin embargo, la composición verdadera del material generalmente no es accesible al analista. Por esta razón, el uso de referencias es imprescindible en las mediciones analíticas a través de procesos de calibración de equipos y métodos. Además, el manejo de materiales de referencia para las calibraciones es un aspecto fundamental de la metrología química, en la cual se involucran términos claves, tales como trazabilidad, incertidumbre, estándares, calibración y reproducibilidad (Kane y Potts, 2002).

Dentro de una visión metroológica de calidad existen dos tipos de referencias (Valcarcel *et al.*, 1999): a) *trazables*,

representadas por materiales de referencia y que deberían contar con una certificación por parte de algún organismo (Stoeppler *et al.*, 2001); y b) *intangibles*, en las cuales se incluyen normas, guías o criterios (en la actualidad, especialmente aquellas propuestas por la *International Organization of Standardization*; ISO). Por otra parte, las necesidades específicas de un cliente o interesado representarían el aspecto práctico de la calidad analítica. De esta forma, existen dos tipos de calidad analítica (Valcarcel *et al.*, 1999): a) la *confiabilidad específica*, la cual se define como el intervalo de confianza dentro del cual se ubicaría la información analítica. Considerando una distribución gaussiana para n datos, los valores de media (\bar{x}) y desviación estándar (s) podrían representar una estimación de la confiabilidad específica, producto de un análisis en réplica de una especie en un material particular; y b) la *confiabilidad genérica*, la cual representa la confianza de que la información analítica obtenida sea cercana a la información intrínseca del material. Esta evaluación implica el análisis de un material de referencia, cuya composición se conoce

de forma previa, aplicando alguna metodología de análisis concreta. En este caso, la confiabilidad es evaluada por medio de la comparación entre los valores experimentales ($(n_{exp}, T_{exp} \pm s_{exp})$) y teóricos ($(n_{teo}, T_{teo} \pm s_{teo})$) a través de pruebas estadísticas, por ejemplo, del tipo F y t de Student (Jensen et al., 1997; Verma, 2005, 2009).

Por otra parte, el objetivo de la Geoquímica Analítica es el análisis químico de los materiales geológicos, con precisión y exactitud, aplicando diversas técnicas instrumentales (Potts, 1995). Uno de los temas más relevantes de esta disciplina es la preparación, evaluación y uso de Materiales de Referencia Geoquímica (MRG). Estos han sido definidos como muestras geológicas finamente pulverizadas, de una alta homogeneidad y con una composición geoquímica conocida con un alto grado de fiabilidad, los cuales son utilizados para la calibración de métodos analíticos con mayor precisión, exactitud y sensibilidad en el análisis de rutina (Abbey, 1992; Kane, 1992; Potts, 1995; Velasco-Tapia et al., 2001; Kane, 2001). A la fecha, existen ~800 MRG que cubren una gran diversidad de matrices geológicas, los cuales han sido preparados y distribuidos por diversos organismos (Jochum et al., 2005), por ejemplo Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG), U.S. Geological Survey (USGS), Geological Survey of Japan (GSI), International Working Group (IWG), National Institute of Standards and Testing (NIST) y Geological Survey of Canada (GSC).

El objetivo del presente trabajo es reportar los resultados de la evaluación estadística de composición (parámetros de tendencia central y dispersión) para un grupo de ocho MRG preparados y distribuidos por el CRPG (Nancy, Francia; <<http://helium.crpq.cnrz-nancy.fr/SARM/geostandards/geostandards.html>>; basanita BX-N, diorita DR-N, sienita DT-N, feldespato potásico FK-N, granito GS-N, microgabro PM-S, serpiente UB-N y dolerita WS-E).

La metodología empleada involucró la creación de una base de datos de composición química para cada MRG y la aplicación de un esquema estadístico estricto para la detección y eliminación de valores desviados en muestras de población que tienden a distribuirse normalmente (Barnett y Lewis, 1994; Verma, 1997; Velasco-Tapia et al., 2001).

MÉTODOS DE EVALUACIÓN DE MATERIALES DE REFERENCIA GEOQUÍMICA

Una gran cantidad de literatura se ha publicado en relación con la selección y preparación de los MRG (por ejemplo, Govindaraju, 1993; Potts, 1995; Kane, 2001; Kane et al., 2003). Sin embargo, la mayoría de los materiales disponibles para uso en laboratorios geoquímicos no pueden considerarse como materiales de referencia certificados (MRC), ya que fueron preparados antes de la publicación de la metodología estricta propuesta por la ISO (1989, 2006) o debido a que estos lineamientos no fueron tomados en cuenta por la institución generadora del MRG.

Por ejemplo, las normas ISO indican que debería realizarse una preselección de laboratorios que participan en el proyecto de certificación, considerando los resultados de su participación en pruebas internacionales de eficiencia y calidad de los datos que puede producir (Kane et al., 2007). Kane et al. (2003) formalizaron un protocolo de certificación de MRG considerando los lineamientos metrologógicos de las normas ISO (1989, 2000, 2006) y que fue aplicado de forma reciente en la certificación de la pizarra Penrhyn OU-6 (Kane, 2004, 2005). Por otro lado, bajo el auspicio del Programa de Estándares, Mediciones y Pruebas de la Comisión Europea, Bonas et al. (2003) crearon el programa SoftCRM para el almacenamiento y procesamiento de datos experimentales durante el desarrollo de nuevos MRC. El programa lleva a cabo estudios de homogeneidad (basada en pruebas ANOVA) y estabilidad del material (basada en modelos de regresión lineal de datos generados a diferentes condiciones de temperatura e intervalos de tiempo de análisis) y, una vez cumplidas estas características, un ejercicio de certificación (que incluye la aplicación de diversas pruebas de detección de valores desviados y de normalidad).

Sin embargo, un problema crítico del uso de los MRG (certificados o no) sigue siendo el definir la metodología más apropiada para establecer los valores probables de concentración para cada constituyente a fin de realizar una asignación de calidad analítica. En este proceso de evaluación, es necesario considerar tres aspectos básicos:

(a) Información que integra las bases de datos. Los valores más probables de concentración en MRG se establecen a partir de compilaciones de datos analíticos, los cuales han sido determinados por diferentes métodos analíticos. Cada resultado individual representa la suma de: (1) el valor verdadero, (2) la incertidumbre asociada a la medición, (3) la incertidumbre asociada al método analítico y (4) la incertidumbre asociada al laboratorio (Potts, 1995). Sin embargo, los datos individuales para la mayoría de los MRG utilizados actualmente son reportados sin la incertidumbre asociada y sin explicación acerca del control de calidad analítica del método utilizado, un aspecto que es considerado como clave por las normas ISO (1989);

(b) Métodos de evaluación de las bases de datos. La manera de estimar los valores más probables de concentración de cada constituyente en los MRG ha sido un tema controversial entre la comunidad geoquímica (por ejemplo, Lister, 1982; Abbey y Rousseau, 1985; Flanagan, 1986; Gladney et al., 1991; Abbey, 1992; Verma, 1997, 1998a, 2005; Velasco y Verma, 1998; Kane, 2004). Las metodologías aplicadas se clasifican en tres grupos generales (Velasco y Verma, 1998): (1) métodos de "laboratorios selectos" (por ejemplo, Abbey, 1981; Abbey et al., 1979): utiliza datos de un pequeño grupo de laboratorios considerados de "alta" confianza para establecer "valores de uso". Debido a su subjetividad, esta metodología fue abandonada durante los años noventa; (2) métodos estadísticos basados en parámetros de tendencia central (por ejemplo, Govindaraju 1987, 1994); estos se basan en la eliminación inicial de valores desviados

"gruesos" (definidos como aquellos situados fuera de los límites definidos por algún parámetro de incertidumbre, por ejemplo, los criterios $\pm 2s$ o $\pm 3s$; nuevamente una metodología estadísticamente errónea (ver Barnett y Lewis, 1994; Verma, 2005; Hayes *et al.*, 2007), seguida de la evaluación de indicadores de tendencia central, tales como la moda dominante de agrupamiento (Ellis *et al.*, 1977), mediana Gastwirth (Ellis, 1981), valor central Gamma (Christie y Alfien, 1977) o media geométrica (Sankar Das, 1979). Estos parámetros se consideran resistentes a la presencia de valores desviados (Huber, 1981). Sin embargo, su debilidad radica en la extensión y la estructura (simétrica o asimétrica) "correcta" de los recortes, así como en la asignación del valor recomendado cuando los parámetros de tendencia central difieren en forma significativa (Barnett y Lewis, 1994; Verma, 2005); y (3) métodos que involucran la detección y eliminación de valores erróneos: estos esquemas involucran la detección y eliminación de valores desviados aplicando criterios estadísticos. La concentración más probable de cada constituyente y su incertidumbre quedan establecidas con la media aritmética y la desviación estándar de los datos remanentes. Varios autores han utilizado dos o tres veces la desviación estándar como único criterio de identificación de valores erróneos, sin tomar en cuenta el tamaño de la muestra (Stoch y Steele, 1978; Ando *et al.*, 1987; Imai *et al.*, 1995). Sin embargo, este método ha sido cuestionado debido a que los valores críticos asociados a las pruebas equivalentes de discordancia (pruebas de desviación/extensión TN1 y TN2, según la clasificación de Barnett y Lewis, 1994) son fuertemente dependientes del tamaño de la muestra estadística (Verma, 1997, 1998a, 2005; Velasco-Tapia *et al.*, 2001; Verma y Quiroz-Ruiz, 2006a; Hayes *et al.*, 2007). Verma (1997) estableció un modelo de evaluación basado en la aplicación de 16 pruebas estadísticas, a un nivel de confianza del 99%, para la detección de valores erróneos en muestras de población univariada. El esquema incluye pruebas de diferente estructura estadística: desviación/extensión, Grubbs, Dixon y momentos de alto orden, las cuales evalúan a k valores como datos desviados potenciales (Velasco-Tapia *et al.*, 2001).

Posteriormente, se desarrolló un programa de cómputo (SIPVADE) para aplicar esta metodología de forma automática (Verma *et al.*, 1998). Sin embargo, el esquema tenía como limitante un número distinto de valores críticos disponibles para cada prueba. Aplicando una simulación tipo Monte Carlo, Verma y Quiroz-Ruiz (2006a, 2006b, 2008) y Verma *et al.* (2008) reportaron nuevos valores críticos más precisos y exactos para las pruebas estadísticas antes mencionadas, con una aplicabilidad a muestras que tienden a un comportamiento normal con tamaño n hasta 1000 (y para tamaños de muestras mayores). Esta información ha sido integrada al programa de cómputo DODESYS (*Discordant outlier detection and elimination system*; Diaz-Gonzalez, 2008; Verma y Diaz-Gonzalez, en preparación), el cual es un sistema especializado en la identificación, y en su caso la depuración, de datos discordantes presentes en muestras

estadísticas univariadas, mediante la aplicación de pruebas de discordancia. Un dato discordante se define como una observación "inconsistente" dentro de un conjunto de observaciones y que debería rechazarse por no pertenecer a la población. El programa computacional DODESYS representa una actualización del programa SIPVADE (Verma *et al.*, 1998), donde se consideran valores críticos de $n = 5-1,000$ para cada una de las pruebas de discordancia. En resumen, aunque la lógica de la evaluación estadística no ha cambiado, la ventaja fundamental de DODESYS con respecto a SIPVADE radica en la posibilidad de aplicar todas las pruebas de discordancia bajo las mismas circunstancias de número de datos y con valores críticos de mayor precisión y exactitud. Esto ha permitido comparar de manera más equitativa las eficiencias relativas de las diferentes pruebas estadísticas (Verma *et al.*, 2009; Gonzalez-Ramirez *et al.*, 2009). Asimismo, DODESYS posee una interfaz gráfica que permite al usuario interactuar con el sistema en la lectura del archivo de entrada, en la validación del archivo de entrada, en la selección de las pruebas de discordancia y en el procesamiento de los datos. DODESYS provee al usuario dos reportes de salida, un archivo depurado de los datos, un archivo con los datos discordantes identificados y una carpeta con todos los detalles sobre la identificación y eliminación de los datos mediante la aplicación de las pruebas de discordancia, lo cual es muy útil para la interpretación de los resultados. Otra característica novedosa de DODESYS es el cálculo de los límites de confianza usando los valores críticos de t de Student interpolados recientemente por Verma (2009), mediante una metodología novedosa de regresiones polinomiales después de las transformaciones logarítmicas de los grados de libertad.

(c) Composición propuesta del MRG. En la mayoría de las compilaciones disponibles de MRG, los valores de concentración propuestos no van acompañados de parámetros estadísticos completos, especialmente valores de desviación estándar (por ejemplo, Govindaraju, 1994; Potts, 1995). Incluso, en la base de datos GEOREM (Jochum *et al.*, 2005; http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/sample_query.asp) la información de incertidumbre no es completa para todos los MRG disponibles. A pesar del poco interés para gran parte de la comunidad de geoquímicos, la incertidumbre de los datos analíticos es información esencial para establecer correctamente metodologías analíticas. Por ejemplo, las calibraciones de fluorescencia de rayos X (XRF) están basadas en modelos de regresión lineal entre datos de concentración de MRG y señales analíticas (por ejemplo, Guevara *et al.*, 2005). Generalmente, en su construcción solo es tomada en cuenta la incertidumbre de la señal fluorescente, que es en general menor a la de las concentraciones de MRG. Esto puede dar lugar a modelos de calibración deficientes, especialmente cuando valores de concentración erróneos (valores con alta incertidumbre) controlan los valores de la pendiente. Como consecuencia, se afectaría la calidad de los datos analíticos de muestras desconocidas analizadas bajo esta calibración, los cuales son

utilizados para tomar una decisión técnica o administrativa para un propósito definido (Kane, 2001). Por consecuencia, calibraciones tomando en cuenta errores en ambos ejes han sido recomendadas (e.g., Baumann, 1997; Santoyo y Verma, 2003; Guevara et al., 2005; Verma, 2005; Santoyo et al., 2006; Verma et al., 2009), las cuales permiten obtener errores totales en parámetros químicos de muestras de materiales geológicos y lograr interpretaciones de procesos geológicos más objetivas.

MATERIALES DE REFERENCIA GEOQUÍMICA DEL CRPG

Bajo la responsabilidad de K. Govindaraju, en el periodo 1963-1994, el CRPG preparó veinticuatro MRG, siendo el primero de ellos el granito GR (Roubault et al., 1964). A diferencia de otros organismos (por ejemplo, USGS y GSJ), el procedimiento de preparación de sus MRG incluyó una etapa intermedia de "reserva" del ~50% de material procesado entre la molienda gruesa (diámetro ~6 mm) y fina (diámetro <75 µm). La otra mitad del material continúa con los procesos de molienda fina y homogenización y es puesto a disposición de los laboratorios geoanalíticos. Una vez que el MRG se va agotando, el material de reserva va siendo también procesado. Esto ha permitido alargar el tiempo de disponibilidad de estos MRG (Govindaraju, 1993).

Por otra parte, los valores de concentración propuestos para los MRG del CRPG han sido derivados siguiendo un procedimiento que combina el cálculo de parámetros de tendencia central (moda dominante de agrupamiento, mediana Gastwirth, valor central gamma y media geométrica) y criterios subjetivos. Govindaraju (1993) señaló que, tres décadas de experiencia, indican que la mediana o una media recortada a 21% de los parámetros de tendencia central representan los parámetros más adecuados de evaluación de valores de trabajo, aunque no en todos los casos. Sin embargo, este autor no explicó bajo qué condiciones se da esta excepción, ni qué opciones tendría el usuario. Tampoco está claro cómo llegar a estos valores de trabajo a partir de los diferentes indicadores de tendencia central robustos arriba mencionados. El CRPG ha sugerido a los interesados en el uso de sus materiales (por ejemplo, Govindaraju et al., 1994) utilizar sus valores de trabajo o bien reprocesar las bases de datos originales aplicando nuevas herramientas estadísticas.

Es importante señalar que la composición recomendada para los MRG bajo estudio continúa siendo la misma que se propuso a partir de las evaluaciones realizadas en la década de 1980, como se puede constatar en la página web del CRPG (<http://helium.crpg.curti-nancy.fr/SARM/geostandards/geostandards.html>) o en la Tabla 1, en donde se presenta la composición propuesta por el CRPG y la base de datos GEOREM para la basaltita BX-N. Por otra parte, en la literatura (Kane, 2001) se ha señalado que la utilidad de los MRG se incrementa en la medida que la incertidumbre en los

Tabla 1. Composición química para la basaltita BX-N propuesta en la literatura.

Elemento	CRPG-ANRT			GEOREM
	μ_0	μ_1	μ_2	μ_{geom}^*
<i>Elementos traza (ppm)</i>				
SiO ₂	37	7.40	0.46	7.43
TiO ₂	29	2.37	0.23	2.37
Al ₂ O ₃	34	54.21	1.16	54.21
Fe ₂ O ₃	11	22.88	1.0	23.85
FeO	11	0.26	0.21	0.53
MnO	20	0.05	0.02	0.05
MgO	29	0.11	0.08	0.11
CaO	34	0.17	0.14	0.17
Na ₂ O	24	0.04	0.06	0.01
K ₂ O	28	0.05	0.03	0.05
P ₂ O ₅	18	0.13	0.06	0.13
CO ₂	6	0.44	0.23	0.44
H ₂ O ⁺	9	11.48	0.22	11.48
H ₂ O ⁻	7	0.44	0.23	0.44
DEM		100.03		101.27
Fe ₂ O ₃ ⁷	36	23.17	0.84	23.17
LOI	18	12.17	0.26	12.17
<i>Elementos traza (ppm)</i>				
La	12	355	76	386.5
Ce	13	520	43	574
Pr		54		54
Nd	7	163	30.51	178
Sm	8	22	3.4	22.64
Eu	10	4.4	0.53	4.44
Gd	5	20	6.35	20
Tb	5	3	0.33	3.15
Dy		18.5		18.5
Ho		4.1		4.1
Er		11		11
Tm		1.7		1.7
Yb	8	11.6	2.12	12.4
Lu	5	1.8	0.44	1.89
Ba	11	30	26.38	30
Be	7	5.5	0.87	5.5
Co	21	30	33.312	32.4
Cr	22	280	74.9	290-396.1
Cu		0.4		0.4
Cu	17	18	4.22	18
Ga	7	67	18.99	67
Hf	7	15.2	4	15.6
Li	7	39	12.71	39
Nb	6	52	5.28	52
Ni	21	180	36.77	189
Pb	19	135	76.49	135.6-139.6
Rb	9	3.6	11.04	3.6
Sb	9	8	23.32	8.27
Se	9	60	10.32	61.55
Sr	17	110	18.68	110
Ta	6	4.6	0.94	4.2
Th	11	50	10.76	54.1
U	10	8.8	2.42	10
V	12	350	77.06	350
Y	9	114	40.24	114
Zn	25	80	38.84	80
Zr	16	550	88.55	550
As	10	115	8.96	118.7-129.7

Tabla 1 (continuación). Composición química para la bauxita BX-N propuesta en la literatura.

Elemento	CRPG - ANRT			GEOREM
	n_0	n_1	n_2	n_{consenso}
<i>Elementos traza (ppm)</i>				
Au				< 0.004
Br				< 1.7
Cl				30
F	6	900	100	900
I				3
In		0.3		0.271
Mo	5	8.3	2.56	8.26
S				160
Se				0.116 - 0.15
Sn	6	13.4	10.98	13.4
Te				0.386
W		9		9

Fuente de composición propuesta. CRPG - ANRT: página web <<http://hellian.crgp.cnrs-nancy.fr/SARM/geostandards/geostandards.html>>; GEOREM: <http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/sample_query.asp>.

valores de referencia es más pequeña en comparación a la observada en los datos analíticos de rutina. En este contexto se ha recomendado que la primera debería tener magnitudes de, al menos, una tercera parte de la segunda (Uriano y Gravatt, 1977). Es por ello que se esperaba disminuir la incertidumbre en los valores de referencia al considerar un mayor número de datos a los disponibles en las bases de datos más recientes para estos MRG, principalmente porque la mayoría de ellos han sido generados con métodos instrumentales más modernos.

Como ya se ha señalado, el objetivo del presente trabajo es la evaluación de la información de un grupo de ocho MRG distribuidos por el CRPG, aplicando el esquema estadístico estricto basado en pruebas de discordancia propuesto originalmente por Verma (1997), por medio del programa DODESYS. Cabe señalar que dos de las muestras bajo estudio ya han sido analizadas previamente siguiendo el esquema de las pruebas de discordancia: micrografio PM-S (Verma, 1997) y dolerita WS-E (Verma *et al.*, 1998). Sin embargo, el esquema actual permite la aplicación de las pruebas con una disponibilidad de valores críticos ampliada hasta $n = 1000$ (Verma y Quiroz-Ruiz, 2006a, 2006b; Verma *et al.*, 2008) mediante del programa DODESYS.

COMPILACIÓN DE BASES DE DATOS

Las bases de datos fueron establecidas utilizando las observaciones individuales reportadas en las compilaciones más recientes de los MRG de CRPG: Govindaraju (1982, 1984) y Govindaraju y Roelandts (1989) para bauxita BX-N, diorita DR-N, sienita DT-N, feldespato potásico FK-N, granito GS-N y serpiente UB-N; Govindaraju *et al.* (1994) para dolerita WS-E y micrografio PM-S. Adicionalmente, se realizó una búsqueda de trabajos publicados que incluyeran

información analítica de los MRG bajo estudio, generada posteriormente a las compilaciones antes señaladas. Los trabajos fueron localizados utilizando como guía las revisiones bibliográficas anuales, a partir de 1990, de la revista *Geostandards and Geoanalytical Research* (Roelandts, 1990, 1991, 1992, 1993, 1994, 1995, 1996, 1997, 1998, 1999, 2000; Valladon, 2002, 2003, 2004, 2005, 2006; Jochum, 2007; Jochum *et al.*, 2008). Los datos geoquímicos fueron capturados utilizando el software comercial STATISTICA (Statsoft Inc., 1984-2003) con un formato de las bases de datos similar al propuesto por Verma *et al.* (1998). Las bases de datos fueron procesadas utilizando el programa DODESYS, cuyo esquema estadístico básico se describe en el siguiente apartado. Como ya se ha señalado, este programa realiza una evaluación estadística que sigue una lógica similar, aunque con algunas mejoras, a la que utiliza el programa SIPVADE (Verma *et al.*, 1998). Básicamente, estas mejoras y actualizaciones incluyen nuevos valores críticos más precisos y exactos que los existentes en la literatura anterior.

ESQUEMA ESTADÍSTICO

Los datos individuales fueron ordenados por elemento de forma ascendente de concentración y se establecieron parámetros estadísticos iniciales (n , \bar{x} , s). El proceso de evaluación se restringió a muestras con tamaño inicial $n_1 \geq 5$. Adicionalmente, como lo recomiendan las normas de la ISO (1989; sección 8.3.4) y previamente a la aplicación del esquema estadístico, se prepararon gráficos de distribución de frecuencia para cada elemento constituyente. La mayor parte de las distribuciones se desvían en forma significativa de un comportamiento gaussiano, atribuido a la presencia de valores desviados. Sin embargo, los datos constituyen aproximadamente bloques compactos, implicando la posibilidad de establecer un valor de consenso (ISO, 1989; sección 8.3.4.2). Inicialmente, los datos fueron distribuidos dentro de ocho grupos de acuerdo a la metodología analítica empleada. Cabe señalar que el programa DODESYS clasifica automáticamente los datos de cada elemento en estos grupos dependiendo del método analítico (Velasco-Tapia *et al.*, 2001): (1) métodos clásicos (MC; que incluyen principalmente los gravimétricos y volumétricos), (2) métodos de absorción atómica (AA), (3) fluorescencia de rayos-X (FX), (4) espectrometría de emisión (ES), (5) métodos nucleares (MN), (6) espectrometría de masas (MS), (7) cromatografía (CG; de gases, iónica y de intercambio iónico) y (8) métodos misceláneos (MM; combustión elemental, quimioluminiscencia, colorimetría, coulometría, fluorimetría, electrodos de ion selectivo, potenciometría y espectroscopia de Mossbauer). Cuando $n_{\text{consenso}} \geq 5$, se estableció el valor promedio y la desviación estándar para cada elemento por subgrupo analítico y se aplicó una prueba ANOVA (a un nivel de confianza del 99%) para determinar si existía una diferencia significativa entre ellos. Ya que

en ~95% de los casos no se observaron diferencias significativas entre parámetros asociados a diferentes técnicas y que, especialmente para elementos traza y ultratrazas, se observaron valores de $n_{\text{total}} \approx 5$, los datos individuales fueron combinados en una sola muestra de población, que representa el análisis de cada MRG aplicando la diversidad de metodologías analíticas.

A cada muestra de población se le aplicaron, en secuencia, las pruebas de discordancia estadística (a un nivel de confianza del 99%) según el esquema propuesto por Verma (1997). Este incluye las pruebas sugeridas por Barnett y Lewis (1994), en el siguiente orden: desviación/ extensión (TN1-TN3), Grubbs (TN4 y TN6), Dixon (TN7-TN13) y momentos de alto orden (TN14 y TN15). En el momento en que cualquiera de las pruebas detectó un dato desviado, este fue eliminado. Este proceso iterativo se aplicó hasta no encontrar ningún valor discordante. De esta forma, cada prueba fue aplicada al grupo total de datos originales. Cabe aclarar que, para el caso de un $n_i = 5-7$ se aplicaron únicamente las variantes de pruebas de tipo sencillo ($k=1$, siendo k el número de datos a probar "a la vez"), dejando sin efecto a las variantes de pruebas múltiples ($k=2-4$). La justificación de esta variación metodológica fue el evitar la eliminación excesiva de datos en muestras pequeñas.

Se calcularon el número de datos remanentes (n_i), el número de valores desviados (O_i), el parámetro de tendencia central (media, \bar{X}) y de dispersión (desviación estándar, s) de los conjuntos depurados, así como los límites de confianza al 99% asociados al valor promedio. Una descripción más detallada de la lógica, estructura, funcionamiento y aplicabilidad del sistema DODESYS se puede consultar en Diaz-Gonzalez (2008) y en Verma y Diaz-Gonzalez (en preparación). El sistema DODESYS generó reportes para cada muestra geológica bajo estudio, en donde se incluyeron parámetros estadísticos iniciales y finales por grupo analítico, así como un reporte de la eficiencia en la detección de valores desviados para cada prueba estadística de discordancia. Como un ejemplo, la Tabla 2 presenta los resultados para la bauxita BX-N. Este MRG es de utilidad en estudios geoquímicos asociados al desarrollo y evaluación económica de depósitos bauxíticos, fuente de Al, REE y Sc (por ejemplo, Mordberg et al., 2001). La información para el resto de los MRG se encuentra disponible en el suplemento electrónico (Tablas A1-A7).

RESULTADOS DE EVALUACIÓN Y COMPARACIÓN CON LA LITERATURA

En comparación con las bases de datos en las que se basan las composiciones propuestas por el CRPG, las utilizadas por DODESYS presentaron, en general, un mayor número de datos de elementos mayores y traza, según el parámetro $100 \cdot [(n_i - n_{\text{CRPG}}) / n_{\text{CRPG}}]$. En el caso de la bauxita BX-N, por ejemplo, se tuvo un incremento de 14% en el número de datos compilados para SiO₂ (elemento mayor), de 42% para

La y 14% para Ni (elementos traza) (ver Tablas 1 y 2).

La aplicación de las pruebas estadísticas de discordancia dio como resultado la identificación de valores desviados generando los siguientes resultados generales en función del grupo de elementos: (a) elementos mayores $\leq 33\%$, (b) lantánidos $\leq 36\%$, (c) elementos traza $\leq 33\%$ y (d) elementos ultratrazas $\leq 38\%$. Los casos en los que los porcentajes fueron mayores fueron poco frecuentes y, generalmente, estuvieron asociados con elementos con un número bajo de datos disponibles. Por ejemplo, para la bauxita BX-N (Tabla 2) una mayor proporción de valores desviados se observó en H₂O* ($n_i = 10$; 40%) para elementos mayores, Yb ($n_i = 13$; 38%) en lantánidos, Ga ($n_i = 9$; 56%), Pb ($n_i = 22$; 36%), Sb ($n_i = 10$; 40%) e Y ($n_i = 9$; 44%) en elementos traza. Es necesario remarcar que los resultados generados por DODESYS se reportan sólo para aquellos casos en que $n_i \geq 5$.

La validez de la composición calculada por DODESYS para cada MRG fue evaluada considerando los siguientes puntos: (a) la suma de los elementos mayores (IEM = SiO₂ + TiO₂ + Al₂O₃ + Fe₂O₃ + FeO + MnO + MgO + CaO + Na₂O + K₂O + P₂O₅ + CO₂ + H₂O* + H₂O) debería resultar en un valor de $100.0 \pm 1.0\%$, como se ha observado en el caso de la composición de bauxita BX-N (IEM = 100.844%; Tabla 2). Esta condición se cumple en la composición propuesta por el CRPG (IEM = 100.03%; Tabla 1), pero no por la propuesta por GEOREM (Tabla 1; IEM = 101.3; <http://georem.mpi-chem-mainz.gwdg.de/sample_query.asp>); (b) la composición de lantánidos debería generar un patrón normalizado a condrita geoquímica consistente. Los valores de normalización (en ppm) utilizados para la preparación de los diagramas de Masuda-Coryell fueron tomados de Haskin et al. (1968) y Nakamura (1974): La = 0.329, Ce = 0.865, Pr = 0.112, Nd = 0.630, Sm = 0.203, Eu = 0.077, Gd = 0.276, Tb = 0.047, Dy = 0.343, Ho = 0.070, Er = 0.225, Tm = 0.030, Yb = 0.220, Lu = 0.0339. Esta selección de valores obedece a las recomendaciones hechas por Rock (1987). El patrón de lantánidos de la bauxita BX-N (Figura 1) se caracteriza por un gran enriquecimiento en elementos ligeros (La_{0.0001}-1000-La_{0.0001}), una pequeña anomalía en Eu y un patrón plano para los elementos pesados. Este patrón de lantánidos, elaborado con los datos generados por DODESYS (Tabla 2), es comparable con los diagramas construidos a partir de las composiciones sugeridas por CRPG y GEOREM (Tabla 1). Sin embargo, es evidente que la incertidumbre asociada a la concentración es mucho menor para los datos generados por DODESYS, que aquellos propuestos por el CRPG. Los diagramas de Masuda-Coryell para el resto de los MRG se encuentran disponibles en formato electrónico (Figuras A1, A3, A5, A7, A9, A11 y A13).

Por otra parte, en los trabajos previos sobre los MRG del CRPG (Govindaraju, 1982, 1984; Govindaraju y Roelandts, 1989; Govindaraju et al., 1994), las bases de datos fueron procesadas estimando parámetros de tendencia central y derivando valores de trabajo. Como se ha señalado, esta metodología presenta ciertas debilidades, por lo que es importante el comparar su eficiencia en relación

Tabla 2. Datos estadísticos iniciales y frías de composición química para la base de datos BX-N (ANIG-CRPG).

Elemento	n_1	x_1	s_1	%Rsd**	\bar{O}_1	% \bar{O}_1	n_2	x_2	s_2	%Rsd**	Límites de confianza 99%	
Elementos mayores (% min)												
SiO ₂	42	7.4	0.5	6.7	2	5	40	7.49	0.39	5.3	7.32	7.65
TiO ₂	32	2.43	0.23	9.5	0	0	32	2.43	0.23	9.5	2.32	2.55
Al ₂ O ₃	38	54.3	1.1	2.0	0	0	38	54.3	1.1	2.0	53.8	54.8
Fe ₂ O ₃	11	22.9	1.0	4.4	2	18	9	23.27	0.43	1.8	22.79	23.76
FeO	14	0.41	0.19	47.4	0	0	14	0.41	0.19	46.3	0.25	0.56
MnO	23	0.049	0.016	31.8	4	17	19	0.043	0.009	20.4	0.037	0.049
MgO	33	0.13	0.08	57.9	4	12	29	0.11	0.05	46.5	0.09	0.14
CaO	37	0.24	0.14	59.9	8	22	29	0.17	0.06	36.1	0.14	0.20
Ni ₂ O	25	0.08	0.06	78.2	0	0	25	0.08	0.06	78.2	0.04	0.11
K ₂ O	30	0.065	0.029	44.6	0	0	30	0.065	0.029	44.6	0.050	0.079
P ₂ O ₅	20	0.14	0.06	41.5	2	10	18	0.126	0.037	29.4	0.100	0.150
CO ₂	6	0.49	0.23	46.5	0*	0	6	0.49	0.23	46.5	0.12	0.87
H ₂ O*	10	11.59	0.21	1.8	4	40	6	11.44	0.05	0.4	11.36	11.53
H ₂ O-	7	0.44	0.09	21.3	1*	14	6	0.41	0.06	14.6	0.30	0.51
SEM								100.844				
Fe ₂ O ₃	41	23.3	0.9	3.8	4	10	37	23.3	0.5	2.3	23.0	23.5
LOI	21	12.8	3.8	29.9	5	24	16	11.96	0.17	1.4	11.36	11.52
Elementos traza (ppm)												
La	17	410	140	33.6	5	29	12	360	22	5.9	340	380
Ce	17	550	80	14.2	0	0	17	550	80	14.2	500	600
Nd	10	160	26	16.0	0	0	10	160	26	16.0	134	186
Sm	12	20.7	3.7	17.6	4	33	8	22.7	0.9	4.1	21.5	23.8
Eu	14	4.1	0.5	11.3	0	0	14	4.1	0.5	11.3	3.8	4.5
Gd	7	19	5	27.2	1*	14	6	17.4	2.4	13.9	13.5	21.4
Tb	8	2.82	0.35	12.3	0	0	8	2.82	0.35	12.3	2.39	3.25
Dy	4	18.9										
Ho	1	3.4										
Er	1	9.5										
Tm	2	1.7										
Yb	13	14	13	91.0	5	38	8	10.7	1.1	10.4	9.3	12.0
Lu	9	1.64	0.37	22.5	3	33	6	1.73	0.10	5.9	1.6	1.9
Ba	5	49	29	58.9	0*	0	5	49	29	58.9		
Ra	13	46	25	54.6	4	31	9	32	6	17.0	26	39
Be	6	5.7	0.8	14.7	0*	0	6	5.7	0.8	14.7		
Co	23	44	32	72.5	5	22	18	35	5	14.7	32	39
Cr	27	310	70	22.9	2	7	25	300	50	17.8	270	330
Cs	6	1.7	2.3	140.7	0*	0	6	1.7	2.3	140.7		
Cu	19	18.0	4.0	21.8	3	16	16	17.9	2.1	11.7	16.4	19.5
Ga	9	74	17	22.8	5	36	4	68				
Hf	10	14.4	4.3	29.6	0	0	10	14.4	4.3	29.6	10.0	18.8
Li	7	38	13	33.7	0*	0	7	38	13	33.7	20	56
Nb	6	58	5	9.2	0*	0	6	58	5	9.2	49	66
Ni	24	198	34	17.0	4	17	20	192	15	7.7	182	201
Pb	22	130	70	41.7	8	36	14	133	10	7.5	125	141
Rb	10	14	11	74.3	3	30	7	9.2	3.4	37.0	4.4	13.9
Sb	10	22	22	103.9	4	40	6	7.7	1.5	19.6	5.2	10.2
Sc	11	60	10	16.1	0	0	11	60	10	16.1	50	69
Sr	19	106	18	16.7	4	21	15	113	9	8.0	106	119
Ta	9	4.5	0.8	18.2	2	22	7	4.14	0.31	7.4	3.71	4.57
Th	13	51	10	19.2	3	23	10	53.3	4.3	8.0	48.9	57.6
U	11	6.7	2.2	32.9	0	0	11	6.7	2.2	32.9	4.6	8.9
V	15	340	70	20.6	0	0	15	340	70	20.6	280	390
Y	9	120	40	34.5	4	44	5	114	5	4.5	104	125
Zn	25	85	38	44.9	5	20	20	75	12	15.8	67	82
Zr	19	510	80	16.2	4	21	15	541	31	5.7	517	565
Ag	3	0.6										
As	13	122	8	6.8	0	0	13	122	8	6.8	115	129
Au (ppb)	2	1.89										

Tabla 2 (continuación). Datos estadísticos iniciales y finales de composición química para la base BX-N (ANRT-CRPG).

Elemento	n_1	x_1	s_1	%Rad**	Q_1	% Q_1	n_2	x_2	s_2	%Rad**	Límites de confianza 99%
Br	1	1									
C	2	670									
Cd	3	0.37									
Cl	3	41									
F	6	880	100	11.4	0*	0	6	880	100	11.4	710 1040
Hg (ppb)	5	123	24	19.2	0*	0	5	123	24	19.2	74 170
I	1	3									
In (ppb)	2	310									
Mo (ppb)	6	8.1	2.3	28.4	0*	0	6	8.1	2.3	28.4	4.3 11.8
Pd (ppb)	1	2.2									
Pt (ppb)	1	9.9									
S	2	127									
Se	4	0.056									
Sn	6	20	11	55.8	0*	0	6	20	11	55.8	1.6 37.8
Te (ppb)	1	390									
Tl	2	0.043									
W	3	7.1									

Claves: n_1 = número de observaciones iniciales, x_1 = media aritmética inicial, s_1 = desviación estándar inicial, %Rad = porcentaje de desviación estándar inicial, Q_1 = número de valores desviados detectados por DODESYS, % Q_1 = porcentaje de valores desviados detectados por DODESYS, n_2 = número de observaciones finales, x_2 = media aritmética final, s_2 = desviación estándar final, %Rad = porcentaje de desviación estándar final, DEM = elementos mayores + CO_2 + H_2O^* + H_2O . * Se aplicaron únicamente las pruebas de discordancia sencillas, debido a que el número de datos para este elemento es reducido ($n_1 = 5-7$). ** Este parámetro fue calculado usando los valores no redondeados de la media y la desviación estándar.

con los resultados obtenidos aplicando el presente esquema estadístico.

Los valores de concentración (x_i) y los porcentajes de desviación estándar relativa (%Rad $_i = [s_i \times 100] / x_i$) obtenidos utilizando el programa DODESYS (Tabla 2) fueron comparados con aquellos propuestos por el CRPG (x_{i0} y %Rad $_{i0}$; Tabla 1). Ya que los datos de composición sugeridos por GEOREM son comparables a los del CRPG (siendo exactamente los mismos valores en ~60% de los elementos) y no se reporta incertidumbre asociada, no se reporta la comparación de los datos de concentración de DODESYS con respecto a GEOREM. Inicialmente se realizó una comparación directa de los parámetros, representada en gráficas %Rad $_{i0}$ vs. %Rad $_i$ (Figuras 2a y Figuras A2b, A4b, A6b, A8b, A10b, A12b y A14b en el suplemento electrónico), seguida por un análisis de tipo ANOVA.

Para BX-N, la prueba ANOVA (a un 99% de confianza) reveló que el 38.8% de los elementos presentan diferencias significativas en el porcentaje de desviación estándar relativa generado por el método basado en pruebas de discordancia y el propuesto por el CRPG. Los valores de media obtenidos por DODESYS se caracterizan generalmente por mostrar valores del %Rad $_i$ (Tabla 2) menores que aquellos obtenidos por métodos de tendencia central, de acuerdo al parámetro %Rad $_{i0}$ (Tabla 1). Un cambio significativo en el porcentaje de desviación estándar relativa (que puede expresarse también con el parámetro $\Delta\%Rad = 100 \cdot [(\%Rad_i - \%Rad_{i0}) / \%Rad_{i0}]$) fue observado en algunos elementos traza (Figura 2a; $\Delta\%Rad$: Co, 673; Pb, 653; Rb, 730; Sb, 1396 e Y, 705). En pocos casos ocurre un comportamiento opuesto (%Rad $_i > \%Rad_{i0}$), como es el caso de Cs ($\Delta\%Rad = 43$).

Por otra parte, el 18.4% de los elementos estudiados para BX-N mostró diferencias significativas de concentración en relación con las propuestas con anterioridad por el CRPG (Tabla 1). Estas diferencias fueron expresadas por medio del parámetro $\Delta x = 100 \cdot [(x_i - x_{i0}) / x_{i0}]$. Como se aprecia en la Figura 2b, las medias generadas por DODESYS (Tabla 2) para BX-N contrastan hasta en un 50% con respecto a las sugeridas en la literatura (Tabla 1), con excepción de FeO (+58%), Na $_2$ O (+100%), Rb (+156%) y Cs (+325%).

En relación con el resto de los MRG estudiados, la prueba estadística ANOVA (a un 99% de nivel de confianza) detectó diferencias significativas entre la varianza generada por DODESYS y la reportada en la literatura en el 38% (distena DT-N) al 70% (serpentina UB-N) de los casos. En estos casos discordantes, el parámetro $\Delta\%Rad$ varía entre 25 y 100%, aunque un contraste más extremo fue observado en Cd para GS-N ($\Delta\%Rad = 144$) y en Zn para WS-E ($\Delta\%Rad = 3137$).

Por otra parte, el análisis de ANOVA no detectó diferencias significativas en valores de concentración para el microgabro PM-S generados por DODESYS y aquellos recomendados por el CRPG. Para el resto de los MRG, una discordancia en composición se observó en el 2% (granito GS-N) al 11% (faldepató FK-N) de los elementos estudiados. De acuerdo con el parámetro Δx , la diferencia en magnitud de concentración en estos MRG fue, en general, <18.6%, aunque en 11% de los elementos se observaron mayores diferencias. Casos extremos de contraste de composición ($\Delta x \geq 100\%$) se observaron en: (a) Sn (+140) para diorita DR-N (Figura A2b), (b) MgO (+110), CaO (+250) y Cl (+100) para distena DT-N (Figura

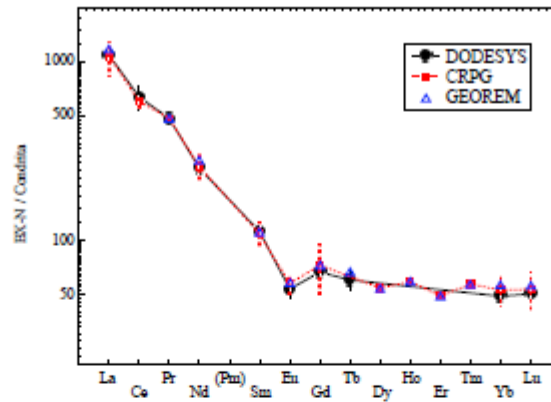


Figura 1. Diagrama de lanteridos normalizado a condrita para la basaltita BX-N, considerando la composición generada a partir de la evaluación estadística del presente trabajo (DODESYS) y la propuesta en la literatura (fuentes: CRPG y GEOREM). Valores de normalización de lanteridos tomadas de Nakamura (1974) y Haskin *et al.* (1968): La = 0.329, Ce = 0.865, Pr = 0.112, Nd = 0.63, Sm = 0.203, Eu = 0.077, Gd = 0.276, Tb = 0.047, Dy = 0.343, Ho = 0.07, Er = 0.225, Tm = 0.03, Yb = 0.22 y Lu = 0.0339. Las líneas verticales indican el intervalo de concentración de $\pm 1s$, que para varios de los datos generados por DODESYS son más pequeñas que el tamaño del símbolo. En el caso de los datos de GEOREM, no estuvo disponible la desviación estándar.

A4b); (c) Fe₂O₃ (+150), Th (+233) y F (+367) para feldespato FK-N (Figura A6b) y (d) Ge (+105) para serpentina UB-N (Figura A12b).

La importancia del presente estudio radica en la generación de valores más probables de concentración de elementos mayores y traza, incluyendo su incertidumbre asociada, para cada MRG aplicando una metodología estadística estricta. Esta información es indispensable para desarrollar procesos de calibración, estadísticamente consistentes y con evidencia de trazabilidad (Kane y Potts, 2002), para diferentes métodos analíticos.

Este tipo de calibración analítica, aunque no es una práctica común en los procesos analíticos, es una alternativa estadísticamente más adecuada para ajustar mediciones experimentales, debido a que involucra la construcción de modelos de regresión lineal ponderada ($Y = b_{0w} + b_{1w}X + e$), a partir de valores de concentración de MRG y de una señal analítica, así como las incertidumbres de estos parámetros, con el fin de asignar diferentes factores de ponderación a los pares de datos, dependiendo de sus incertidumbres, que por lo general, son heteroscedásticas (Zorn *et al.*, 1997; Bevington y Robinson, 2003; Sayago *et al.*, 2004; Santoyo *et al.*, 2006; Verma *et al.*, 2006, 2009; Verma y Santoyo, 2007). A partir de estos modelos de regresión ponderada, en combinación con un manejo adecuado de muestras desconocidas (representativas de una unidad geológica, sin evidencia de alteración y finamente molidas) y el seguimiento de un protocolo estricto de análisis de laboratorio, es posible obtener datos analíticos confiables y su incertidumbre asociada.

Esta es una información imprescindible, ya que la validez de un modelo geológico, que involucra datos geoquímicos (por ejemplo, problemas ambientales, Lalor y Zhang, 2001; procesos magmáticos, Verma, 1998b; prospección de yacimientos, Ali *et al.*, 2006; procedencia de sedimentos clásticos, Armstrong-Altrin *et al.*, 2004), dependerá de la calidad de los datos analíticos en los que se basa (De Bièvre, 1997). Finalmente, es importante destacar que para cada valor de concentración propuesto existen disponibles sus límites de confianza al 99%. Estos parámetros pueden ser utilizados como una prueba para detectar errores sistemáticos durante procesos de calibración analítica (Miller y Miller, 2002).

CONCLUSIONES

Los valores de composición química de MRG generados por el sistema DODESYS se caracterizan por mostrar, en general, valores de desviación estándar relativa más pequeños que los asociados a las concentraciones reportadas en la literatura. Por medio de la prueba de hipótesis ANOVA, aplicada a un nivel estricto de confianza de 99%, se encontró que existen diferencias significativas entre las varianzas obtenidas por el método basado en pruebas de discordancia y aquellas reportadas previamente por el CRPG. En algunos casos, los valores de concentración de elementos mayores y traza, también difieren significativamente de los sugeridos por el CRPG. Estas diferencias pueden afectar los procesos de calibración y la evaluación de metodologías analíticas.

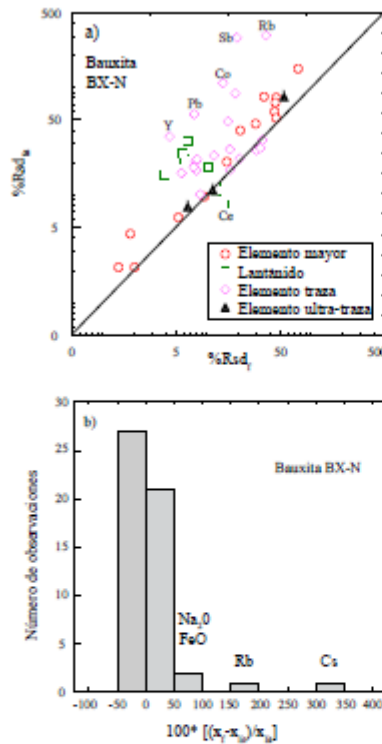


Figura 2. (a) Comparación $\%Rad_0$ (desviación estándar relativa en %) obtenido en el presente trabajo para elementos mayores y traza en la bauxita BX-N (Tabla 2) con el $\%Rad_0$ reportado por el CRPO (Tabla 1; <<http://heliam.org.crs-nancy.fr/SARM/geostandards/geostandards.htm>>). La línea diagonal corresponde a un valor igual de $\%Rad$. (b) Histograma del % de la diferencia de concentración promedio (x_0) normalizada obtenida en este trabajo para elementos mayores y traza en la bauxita BX-N con respecto al valor reportado por el CRPO (x_1).

AGRADECIMIENTOS

El primer autor (SGMG) agradece al CONACYT por la asignación de una beca para realizar estudios de Maestría en Ciencias en la Facultad de Ciencias de la Tierra, UANL, bajo la asesoría del segundo autor (FVT). Los autores agradecen a los árbitros de la revista –Juan Pablo Bernal Uruchurn, Mirna Guevara García y uno anónimo– quienes proporcionaron comentarios que permitieron

una mejora sustancial del documento original. Finalmente, se agradece a Surendra P. Varma por sus observaciones y sugerencias durante el proceso de evaluación y corrección del manuscrito.

APÉNDICE. SUPLEMENTO ELECTRÓNICO

Información adicional a este artículo se encuentra disponible en el sitio web de la revista <<http://rmcg.unam.mx/>>, en la tabla de contenido de este número (suplemento electrónico 26-2-04).

REFERENCIAS

- Abbey, S., 1981, The search for "best values" – A study of three Canadian rocks: *Geostandards Newsletter*, 5, 13-26.
- Abbey, S., 1992, Evaluation and application of reference materials – a "five-mode" approach: *Chemical Geology*, 95, 123-130.
- Abbey, S., Rousseau, R.M., 1985, Pragmatism vs. rigor: a debate on the resolution of dispersive analytical data on four Canadian iron formation reference samples: *Geostandards Newsletter*, 9, 1-16.
- Abbey, S., Meade, R.A., Belanger, P.O., 1979, Reference samples of rocks – The search for "best values": *Geostandards Newsletter*, 3, 121-133.
- Ali, K., Cheng, K., Li, W., Chen, Y., 2006, Multi-element association analysis of stream sediment geochemistry data for predicting gold deposits in south-central Yunnan Province, China: *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 6, 341-348.
- Ando, A., Kamioka, H., Itoh, S., 1987, 1986 values for fifteen GSI rock reference samples: *Geostandards Newsletter*, 11, 159-166.
- Armstrong-Altrin, J.S., Lee, Y.I., Verma, S.P., Ramasamy, S., 2004, Geochemistry of sandstones from the Upper Miocene Kudankulam formation, southern India: Implications for provenance, weathering, and tectonic setting: *Journal of Sedimentary Research*, 74, 285-297.
- Barnett, V., Lewis, T., 1994, *Outliers in statistical data*. Chichester, Wiley, 384 p.
- Baumann, K., 1997, Regression and calibration for analytical separation techniques. Part II: Validation, weighted and robust regression: *Process Control and Quality*, 10, 75-112.
- Bevington, P.R., Robinson D.K., 2003, *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*. New York, McGraw-Hill, 328 pp.
- Boras, G., Zervou, M., Papaioannou, T., Leon, M., 2003, "SoftCRM": a new software for the Certification of Reference Materials: *Accreditation and Quality Assurance*, 8, 101-107.
- Christie, O.H.J., Alfson, K.N., 1977, Data transformation as a means to obtain reliable consensus values for reference materials: *Geostandards Newsletter*, 1, 47-49.
- De Bièvre, P., 1997, Measurement results without statements of reliability (uncertainty) should not be taken seriously: *Accreditation and Quality Assurance*, 2, 269.
- Díaz-González, I., 2008, Desarrollo de nuevas herramientas estadísticas y geométricas para la industria geotécnica. Universidad Nacional Autónoma de México, Posgrado en Ingeniería (Energía), Tesis de Doctorado, 180 pp.
- Ellis, P.J., 1981, Confidence limit for the Gastwith median: *Geostandards Newsletter*, 5, 161-166.
- Ellis, P.J., Copelowitz, I., Stanley, T.W., 1977, Estimation of the mode by the dominant cluster method: *Geostandards Newsletter*, 1, 123-130.
- Flanagan, F.J., 1986, Reference samples in geology and geochemistry: *Geostandards Newsletter*, 10, 191-264.
- Gladney, E.S., Jones, E.A., Nickell, E.J., Roelandts, I., 1991, 1988 compilation of elemental concentration data for USGS DTS-1, G-1,

- PCC-1 and W-1. *Geochemical Newsletters*, 15, 199-196.
- González-Ramírez, R., Díaz-González, L., Verma, S.P., 2009, Eficiencia relativa de los 33 pruebas de discordancia para valores desviados basada en datos geopiréticos de materiales de referencia. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 26(2), 501-515.
- Govindaraju, K., 1982, Report (1967-1981) on four ANRT rock reference samples: diorite DB-N, serpentine UB-N, basaltic BX-N and diorite DT-N. *Geochemical Newsletters*, 6, 91-159.
- Govindaraju, K., 1984, Report (1973-1984) on two ANRT Geochemical Reference Samples: granite GS-N and potash feldspar FK-N. *Geochemical Newsletters*, 8, 173-206.
- Govindaraju, K., 1987, 1987 compilation on Ailsa Craig granite AC-E with the participation of 128 GFT-TWO laboratories. *Geochemical Newsletters*, 11, 203-255.
- Govindaraju, K., 1993, *Geochemicals: preparation, sources, and evaluation*, in Ruddle, C. (ed.), *Analysis of geological materials*. New York, Marcel Dekker, 303-342.
- Govindaraju, K., 1994, 1994 compilation of working values and sample description for 383 geochemicals. *Geochemical Newsletters*, 18 (Special Issue), 1-158.
- Govindaraju, K., Roelandts, I., 1989, 1988 Compilation report on trace elements in six ANRT rock reference samples: diorite DB-N, serpentine UB-N, basaltic BX-N, diorite DT-N, granite GS-N and potash feldspar FK-N. *Geochemical Newsletters*, 13, 5-67.
- Govindaraju, K., Potts, P.J., Webb, P.C., Wilson, J.S., 1994, 1994 report on Whin Sill dolerite WS-E and Pitscarrie microgabro PM-S from Scotland: assessment by one hundred and four international laboratories. *Geochemical Newsletters*, 18, 211-300.
- Guevara, M., Verma, S.P., Velasco-Tapia, F., Lozano-Santia Cruz, R., Girón, P., 2005, Comparison of linear regression models for quantitative geochemical analysis: an example using X-ray fluorescence spectrometry. *Geochemicals and Geoanalytical Research*, 29, 271-284.
- Haskin, L.A., Haskin, M.A., Frey, F.A., Wilderman, T.R., 1968, Relative and absolute terrestrial abundances of the rare-earth, in Henderson, P. (ed.), *Rare Earth Geochemistry*. London, Elsevier, p. 115-151.
- Hayes, K., Kinsella, A., Coffey, N., 2007, A note on the use of outlier criteria in Ontario laboratory quality control schemes. *Clinical Biochemistry*, 40, 147-152.
- Huber, P.J., 1981, *Robust statistics*. New York, Wiley, 308 p.
- Imai, N., Terashima, S., Itoh, S., Ando, A., 1995, 1994 compilation of analytical data for minor and trace elements in seventeen QJ geochemical reference samples, "igneous rock series". *Geochemical Newsletters*, 19, 135-213.
- ISO (International Organization of Standardization), 1989, *Guide 35: Certification of reference materials - General and statistical principles* (2da edición). Ginebra, International Organization of Standardization, 32 p.
- ISO (International Organization of Standardization), 2000, *Guide 31: Uses of certified reference materials* (2da edición). Ginebra, International Organization of Standardization, 23 p.
- ISO (International Organization of Standardization), 2006, *Guide 35: Certification of reference materials - General and statistical principles* (3ra edición). Ginebra, International Organization of Standardization, 64 p.
- Jensen, J.L., Lake, L.W., Corbett, P.W., Oggins, D.J., 1997, *Statistics for petroleum engineers and geoscientists*. Upper Saddle River, Prentice Hall, 390 p.
- Jochum, K.P., 2007, *Geochemicals and Geoanalytical Research Bibliographic Review 2006*. *Geochemicals and Geoanalytical Research*, 31, 411-448.
- Jochum, K.P., Nohl, U., Herwig, K., Lammer, E., Stoll, B., Hofmann, A.W., 2005, GEOREM. A new geochemical database for reference materials and isotopic standards. *Geochemicals and Geoanalytical Research*, 29, 333-338.
- Jochum, K.P., Brueckner, S.M., Nohl, U., Stoll, B., Weis, U., 2008, *Geochemicals and Geoanalytical Research Bibliographic Review 2007*. *Geochemicals and Geoanalytical Research*, 32, 509-514.
- Kane, J.S., 1992, Reference samples for use in analytical geochemistry: their availability, preparation, and appropriate use. *Journal of Geochemical Exploration*, 44, 37-82.
- Kane, J.S., 2001, The use of Reference Materials: a tutorial. *Geochemicals Newsletters: The Journal of Geochemicals and Geoanalytical Research*, 25, 7-22.
- Kane, J.S., 2004, Report of the International Association of Geoanalysts on the certification of Penryn Slate OU-6. *Geochemicals and Geoanalytical Research*, 28, 53-80.
- Kane, J.S., 2005, Correction to "Report of the International Association of Geoanalysts on the certification of Penryn Slate OU-6". *Geochemicals and Geoanalytical Research*, 29, 237-239.
- Kane, J.S., Potts, P.J., 2002, Traceability in Geochemical Analysis. *Geochemicals Newsletters: The Journal of Geochemicals and Geoanalytical Research*, 26, 171-180.
- Kane, J.S., Potts, P.J., Wiedenbeck, M., Carignan, J., Wilson, S., 2003, International Association of Geoanalysts' Protocol for the certification of geological and environmental reference materials. *Geochemicals Newsletters: The Journal of Geochemicals and Geoanalytical Research*, 27, 227-244.
- Kane, J.S., Potts, P.J., Meisel, T., Wiedenbeck, M., 2007, International Association of Geoanalysts' Protocol for the Certification of Geological and Environmental Reference Materials: A supplement. *Geochemicals Newsletters: The Journal of Geochemicals and Geoanalytical Research*, 31, 285-288.
- Lake, G.C., Zhang, C., 2001, Multivariate outlier detection and remediation in geochemical databases: The Science of the Total Environment, 281, 99-109.
- Lister, B., 1982, Evaluation of analytical data: a practical guide for geoanalysts. *Geochemical Newsletters*, 6, 175-205.
- Miller, J.N., Miller, J.C., 2002, *Estadística y química para Química Analítica*. Madrid, Pearson - Prentice Hall, 278 pp.
- Moriberg, I.E., Stanley, C.J., Gorman, K., 2001, Mineralogy and geochemistry of trace elements in basaltic: the Devonian Schagssenk deposit, Russia. *Mineralogical Magazine*, 65, 81-101.
- Nakamura, Y., 1974, Determination of REE, Ba, Mg, Na, and K in carbonaceous and ordinary chondrites. *Geochemicals et Cosmochimica Acta*, 38, 757-775.
- Potts, P.J., 1995, *A Handbook of Silicate Rock Analysis*. Glasgow, Blackie, 610 p.
- Rock, N.M.S., 1987, The need for standardization of normalized multi-element diagrams in geochemistry: a comment. *Geochemical Journal*, 21, 75-84.
- Roelandts, I., 1990, Geochemical Reference Sample Bibliography for 1989. *Geochemical Newsletters*, 14, 485-486.
- Roelandts, I., 1991, Geochemical Reference Sample Bibliography for 1990. *Geochemical Newsletters*, 15, 401-416.
- Roelandts, I., 1992, Geochemical Reference Sample Bibliography for 1991. *Geochemical Newsletters*, 16, 345-362.
- Roelandts, I., 1991, *Geochemical Reference Sample Bibliography for 1992*. *Geochemical Newsletters*, 17, 295-316.
- Roelandts, I., 1994, *Geochemical Reference Sample Bibliography for 1993*. *Geochemical Newsletters*, 18, 301-325.
- Roelandts, I., 1995, *Geochemical Reference Sample Bibliography for 1994*. *Geochemical Newsletters*, 19, 231-253.
- Roelandts, I., 1996, *Geochemical Reference Sample Bibliography for 1995*. *Geochemical Newsletters*, 20, 327-357.
- Roelandts, I., 1997, *Geochemical Reference Sample Bibliography for 1996*. *Geochemical Newsletters*, 21, 321-339.
- Roelandts, I., 1998, *Geochemical Reference Sample Bibliography for 1997*. *Geochemical Newsletters*, 22, 257-284.
- Roelandts, I., 1999, *Geochemical Reference Sample Bibliography for 1998*. *Geochemical Newsletters*, 23, 261-281.
- Roelandts, I., 2000, *Geochemical Reference Sample Bibliography for 1999*. *Geochemical Newsletters*, 24, 281-302.
- Roubault, M., de la Roche, H., Govindaraju, K., 1964, L'analyse des roches silicatées par spectrométrie photo-électrique au quartz-mètre A.R.L. et son contrôle par des roches étalon. *Science de la Terre*, 9, 339-371.
- Sankar Das, M., 1979, Geometric means as probable values for compiled data on geochemical reference samples. *Geochemical Newsletters*, 3, 199-205.

- Santoyo, E., Verma, S.P., 2003, Determination of lanthanides in synthetic standards by reversed-phase high performance liquid chromatography with the aid of a weighted least-squares regression model: estimation of method sensitivity and detection limits. *Journal of Chromatography A*, 997, 171-182.
- Santoyo, E., Cuevas, M., Verma, S.P., 2006, Determination of lanthanides in international geochemical reference materials by reversed-phase high performance liquid chromatography: An application of error propagation theory to estimate total analysis uncertainty. *Journal of Chromatography A*, 1118, 75-81.
- Seyago, A., Boccia, M., Assaro, A.G., 2004, Fitting straight lines with replicated observations by linear regression: The least squares postulate. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 34, 39-50.
- StatSoft, Inc., 1984-2005, STATISTICA (data analysis software system), version 7.0, Tulsa, Oklahoma, <www.statsoft.com>.
- Stoch, H., Steele, T.W., 1978, Analyses, by several laboratories, of three ferromanganese slags: Johannesburg, South Africa, National Institute for Metallurgy, Report No. 1965, 34 pp.
- Stoppier, M., Wolf, W.R., Jenks, J.K., 2001, Reference Materials for Chemical Analysis: Certification, Availability, and Proper Usage: Weinheim, Wiley-VCH, 522 pp.
- Urbano, G.A., Gravatt, C.C., 1977, The role of reference materials and reference methods in chemical analysis: *CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 6, 361-411.
- Valderrad, M., Rios, A., 1999, Reliability of analytical information in the XXIst century. *Analytica Chimica Acta*, 400, 425-432.
- Valderrad, M., Rios, A., Maier, E., 1999, A practical approach to metrology in chemistry and biology: *Accreditation and Quality Assurance*, 4, 143-152.
- Valladen, M., 2002, *Geostandards and Geoanalysis 2001 Bibliographic Review: Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 26, 313-332.
- Valladen, M., 2003, *Geostandards and Geoanalytical Research Bibliographic Review 2002: Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 27, 273-299.
- Valladen, M., 2004, *Geostandards and Geoanalytical Research Bibliographic Review 2003: Geostandards and Geoanalytical Research*, 28, 449-476.
- Valladen, M., 2005, *Geostandards and Geoanalytical Research Bibliographic Review 2004: Geostandards and Geoanalytical Research*, 29, 359-371.
- Valladen, M., 2006, *Geostandards and Geoanalytical Research Bibliographic Review 2005: Geostandards and Geoanalytical Research*, 30, 273-305.
- Velasco, F., Verma, S.P., 1998, Importance of skewness and kurtosis statistical tests for outlier detection and elimination in evaluation of geochemical reference materials. *Mathematical Geology*, 30, 109-128.
- Velasco-Tapia, F., Cuevas, M., Verma, S.P., 2001, Evaluation of concentration data in Geochemical Reference Materials. *Chemie der Erde*, 61, 69-91.
- Verma, S.P., 1997, Sixteen statistical tests for outlier detection and rejection in evaluation of international geochemical reference materials: example of micrographite PM-5. *Geostandards Newsletter: Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 21, 59-75.
- Verma, S.P., 1998a, Improved concentration data in two international geochemical reference materials (USGS basal BR-1 and OSJ peridotite JP-1) by outlier rejection. *Geofísica Internacional*, 37, 215-250.
- Verma, S.P., 1998b, Error propagation in equations for geochemical modeling of trace elements in two-component mixing. *Geofísica Internacional*, 37, 327-338.
- Verma, S.P., 2003, Estadística básica para el manejo de datos experimentales: aplicación en la Geoquímica (Geoquímica). México, D.F., Universidad Nacional Autónoma de México, 186 pp.
- Verma, S.P., 2009, Evaluation of polynomial regression models for the Student and Fisher F critical values, the best interpolation equations from double and triple natural logarithm transformation of degrees of freedom up to 1000, and their applications to quality control in science and engineering. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 26, 79-92.
- Verma, S.P., Quirós-Ruiz, A., 2006a, Critical values for 22 discordancy test variants for outliers in normal samples up to size 100, and applications in science and engineering. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 23, 302-319.
- Verma, S.P., Quirós-Ruiz, A., 2006b, Critical values for six Dixon tests for outliers in normal samples up to sizes 100, and applications in science and engineering. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 23, 133-161.
- Verma, S.P., Quirós-Ruiz, A., 2008, Critical values for 33 discordancy test variants for outliers in normal samples for very large sizes of 1,000 to 30,000. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 25, 369-381.
- Verma, S.P., Santoyo, E., 2007, High-performance liquid and ion chromatography: separation and quantification analytical techniques for rare-earth elements. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 31, 161-184.
- Verma, S.P., Oedafa-Galván, L.J., Cuevas, M., 1998, SIPVADE: A new computer programme with seventeen statistical tests for outlier detection in evaluation of international geochemical reference materials and its application to Whin Sill dolerite WS-E from England and Soil-S from Peru. *Geostandards Newsletter: Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 22, 209-234.
- Verma, S.P., Díaz-González, L., Sánchez-Upton, P., Santoyo, E., 2006, OYNVL: A new Computer Program for Ordinary, York, and New York least-Squares linear regressions. *WSEAS Transactions on Environment and Development*, 2, 997-1002.
- Verma, S.P., Quirós-Ruiz, A., Díaz-González, L., 2008, Critical values for 33 discordancy test variants for outliers in normal samples up to size 1000, and applications in quality control in Earth Sciences. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 25, 82-96.
- Verma, S.P., Díaz-González, L., González-Ramírez, R., 2009, Relative efficiency of single-outlier discordancy tests for processing geochemical data on reference materials and application to instrumental calibrations by a weighted least-squares linear regression model. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 33, 25-49.
- Zorn, M.E., Gibbons, R.D., Sorongini W.C., 1997, Weighted least-squares approach to calculating limits of detection and quantification by modeling variability as a function of concentration. *Analytical Chemistry*, 69, 3069-3075.

Manuscrito recibido: Abril 18, 2008
 Manuscrito corregido recibido: Abril 20, 2009
 Manuscrito aceptado: Abril 24, 2009