

# DETERMINACION DE ESTRONCIO E ITRIO EN FOSFORITAS UTILIZANDO EL ANALISIS POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X

J. Estévez, P. Oropesa, M. Valdés, D. López  
Centro de Estudios Aplicados al Desarrollo Nuclear  
La Habana, Cuba  
J. Borroto, S. Olivares  
Instituto Superior de Ciencias y Tecnología Nucleares  
La Habana, Cuba

## Resumen

Este trabajo describe las técnicas de FRX utilizadas para la determinación de Sr e Y en fosforitas, empleando una instalación que consta de una fuente radioisotópica anular de Cd-109, detector semiconductor de Si(Li) y microcomputadora APPLE II con tarjeta ADC acoplada. Los resultados del análisis de 9 muestras sintéticas de referencia y 11 muestras naturales reflejan que los procedimientos establecidos son satisfactorios.

## X-RAY FLUORESCENCE TECHNIQUES FOR THE DETERMINATION OF STRONTIUM AND YTTRIUM

## Abstract

X-ray fluorescence techniques for the determination of Sr and Y in phosphorites are described in this paper. The measurements are performed using a Cd-109 annular radioisotopic source, a Si(Li) semiconductor detector, and an APPLE II microcomputer with a coupled ADC board. The results of the analysis of 9 synthetic reference samples and 11 natural samples are satisfactory.

## INTRODUCCION

La espectroscopía de fluorescencia de rayos X (FRX), en los momentos actuales, desempeña un importante papel en las investigaciones geológicas, debido a que es un método de análisis rápido, confiable y multi-elemental, el cual, por lo general, requiere de la preparación de una sola prueba de la muestra que se evalúa, y donde las concentraciones elementales pueden variar en un intervalo amplio [1].

Los resultados obtenidos por esta técnica se caracterizan por su alta reproducibilidad, sin embargo, su exactitud no siempre es comparable con esta buena precisión del método [2]. En este sentido, algunas de las principales limitaciones son los llamados efectos de heterogeneidad de la muestra, de matriz (absorción y reforzamiento) y del tamaño de las partículas [3,4].

El efecto de matriz es el elemento más importante en el análisis por FRX. Diversos procedimientos se emplean para corregir los efectos interelementales, entre los que se encuentran los métodos matemáticos

y comparativos; estos últimos se dividen en tres grandes grupos: métodos de compensación (estándar externo, estándar interno y de adición), de atenuación y de corrección de la absorción. Existe un procedimiento que se aplica al análisis de elementos en matrices variables, el cual tiene en cuenta el pico de dispersión inelástica o de Compton [5-10].

Las fosforitas constituyen una de las posibles fuentes de elementos raros, y en nuestro país existen diferentes yacimientos; por tal razón dirigimos nuestra atención hacia este tipo de material. Estos elementos no forman minerales independientes, pero pueden superar en varias veces al *clark* y, por tanto, tener importancia desde el punto de vista de su recuperación. Entre dichos elementos se encuentran el Sc, V, Sr, Zr, Y, etcétera.

El objetivo del presente trabajo es el desarrollo de técnicas de análisis de Sr e Y en fosforitas por fluorescencia de rayos X; se emplean el método del estándar externo (con y sin corrección del Compton) y el de las adiciones; ambos se seleccionan por su simplicidad experimental y de cálculo.

## MATERIALES Y METODOS

El análisis fue realizado utilizando un sistema híbrido de fluorescencia de rayos X dispersivo de energía que consta de las partes siguientes:

- Detector semiconductor de Si (Li) modelo ENERTEC, de 8 mm de diámetro, que posee una ventana de Be de 12 micrones de espesor; la resolución energética es de 190 eV para la línea  $K\alpha$  del Mn.
- Fuente suministradora de alto voltaje modelo CANNBERA 3102.
- Amplificador espectroscópico modelo SILENA 7611.
- Convertor análogo-digital (versión 1024 canales) modelo NUCLEUS 811 ADC Card.
- Microcomputadora APPLE II.
- Fuente anular de excitación de Cd-109 con una actividad nominal de 20 mCi (1985).

Para el almacenamiento y procesamiento de las líneas analíticas, se utilizó un software profesional denominado SPECTROPLUS.

La evaluación de las áreas bajo pico en los espectros de FRX se realizó con ayuda del programa INTENSIDADES (ver anexo 1).

En la figura 1 se muestra un diagrama de la instalación utilizada para la excitación y registro de las radiaciones características de los elementos en la muestra.

La geometría óptima fue diseñada con anterioridad para alcanzar la mayor velocidad de conteo y a su vez la mejor relación señal pico/fondo. Esto fue logrado a partir de un portamuestras de geometría variable que permite cambiar uniformemente la distancia fuente-muestra-detector. Las dimensiones definitivas fueron:

- distancia fuente-muestra: 12 mm,
- distancia muestra-detector: 24 mm,
- diámetro del colimador: 8 mm.

La medición del espectro de cada muestra se realizó en todos los casos en idénticas condiciones de geometría, ganancia de amplificación y tiempo de formación de pulsos.

Cada muestra por duplicado se midió dos veces como mínimo ( $t = 767$  s) y el área de los picos característicos de cada elemento (línea  $K\alpha$ ) se tomó como la media entre dichas mediciones.

Para calcular el contenido de los elementos de interés se emplearon dos métodos:

- de la adición de cantidades conocidas y
- de comparación directa con curvas de calibración (estándar externo).

Se utilizó además la línea de Compton para hacer corrección de matriz.

Con el objetivo de emplear el método del estándar externo se prepararon muestras de fosforitas sintéticas, las cuales se enviaron a diferentes laboratorios para su caracterización química. El contenido de Sr e Y en las muestras fue determinado por FRX dispersiva de  $\lambda$  en la India (método del estándar externo) y por el método de las adiciones en nuestra instalación. Con posterioridad, estas muestras fueron empleadas para el análisis de un grupo de fosforitas naturales.

## PREPARACION Y CARACTERIZACION DE LAS MUESTRAS

### 1. Fosforitas sintéticas

Para la preparación de las fosforitas sintéticas se tuvo en cuenta los intervalos de concentraciones en que pueden encontrarse los elementos en las muestras naturales, para lo cual se partió de resultados obtenidos en algunas de estas fosforitas en investigaciones realizadas en la URSS. De esta forma, se prepararon 9 muestras sintéticas, mezclando un conjunto de reactivos (de marca SPECPURE y PURO PARA ANALISIS) en diferentes proporciones.

La trituration se realizó en un molino de bolas con recipiente de ágata, marca FRITSCH Pulverisette, durante 24 horas, con el objetivo de obtener una mezcla

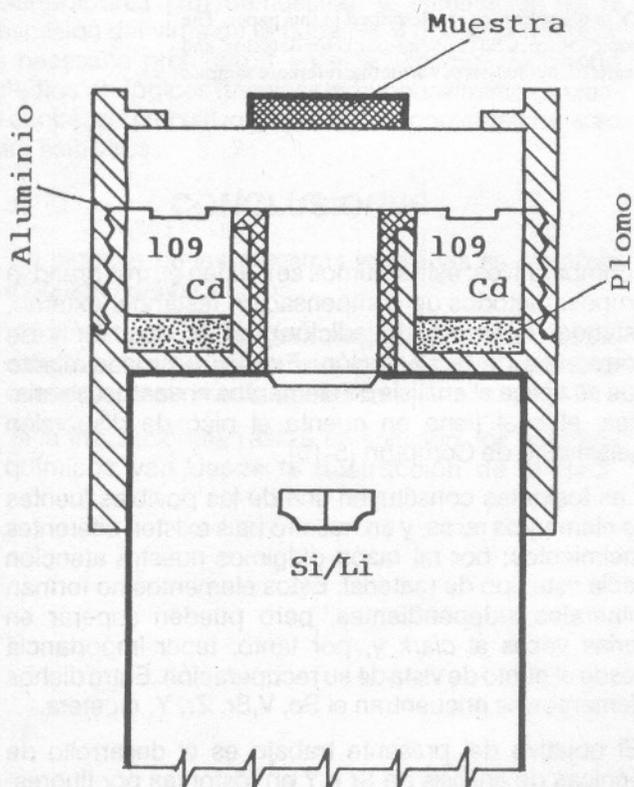


Figura 1  
Esquema del sistema fuente-muestra-detector.

homogénea y fina. Al tamizar se comprueba en todos los casos, que el tamaño de las partículas es menor de 200 mesh.

Una vez molida toda la muestra se procedió a la homogeneización por el método del cono y el anillo [11], realizando esta operación tres veces. Posteriormente la muestra fue cuarteada y se obtuvieron cuatro fracciones de aproximadamente 50 gramos cada una, las cuales fueron conservadas separadamente.

## 2. Fosforitas naturales

Las fosforitas utilizadas en este trabajo corresponden a muestras compósitas tomadas de las menas de los yacimientos de interés. Desde el punto de vista litológico hay dos tipos: las fosforitas granulares y las calcarenitas fosfatadas. La selección de las muestras fue aleatoria y se conformaron a partir de los duplicados de las muestras básicas. Se molieron bajo 200 mesh, se homogeneizaron y por el método del cono y el anillo se procedió al cuarteo.

Para el análisis por FRX por el método de la curva de calibración, las fosforitas se prepararon en forma de tabletas mediante el siguiente procedimiento: se pesaron 0,9 gramos de la muestra y 0,1 gramo de ácido bórico (P.A.) en calidad de aglutinante; se mezclaron ambos productos en un molino de bolas de acero marca VIBRATOR (RDA) durante 1 hora y finalmente se prensaron 0,8 gramos de la muestra obtenida en una prensa hidráulica modelo SPECAC 25.011 a una presión de 5 t/cm<sup>2</sup>, para obtener finalmente tabletas de 12 mm de diámetro.

Para el análisis por el método de adición de cantidades conocidas del elemento analítico se procedió de forma análoga a como se describe en el párrafo anterior, aunque incluyendo esta vez el aditivo (SrCO<sub>3</sub> y Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> respectivamente), el cual constituyó el 1 % en peso de la muestra prensada.

El grosor de las pastillas en todos los casos garantiza ampliamente la capa de saturación (1 mm para la línea Y(K $\alpha$ )).

La determinación del contenido de Sr e Y por el método del estándar externo se efectuó comparando las intensidades (o las relaciones intensidad/Compton) de las radiaciones características emitidas por dichos elementos en la muestra problema y en la curva de calibración (obtenida con la ayuda de los patrones de referencia); esta se traza previamente, mediante el método estadístico de regresión lineal por mínimos cuadrados, en el intervalo de concentraciones de interés.

Desde el punto de vista experimental, las mediciones se realizaron intercalando las muestras problemas y de referencia, repitiendo este ciclo 2 veces al día. Posteriormente se toman los valores medios de las intensidades. Este proceso se prolongó durante 3 días, con lo cual puede evaluarse la estabilidad de la instalación.

Análogamente, como en el método del estándar externo, en el de las adiciones, las muestras, con y sin

adición, se midieron consecutivamente, repitiéndose el ciclo como mínimo en dos ocasiones. Luego se tomaron los valores medios de estas mediciones.

Los resultados medios independientes de cada laboratorio se sometieron a una prueba estadística para evaluar el posible rechazo de alguna determinación; esto se realizó mediante un programa que utiliza el criterio de  $\tau_{crit}$  [13]. Solamente un valor se rechazó y fue en el caso del Fe; en todos los demás se refleja la homogeneidad de los resultados.

Tabla 1  
Caracterización química de las fosforitas sintéticas.\*

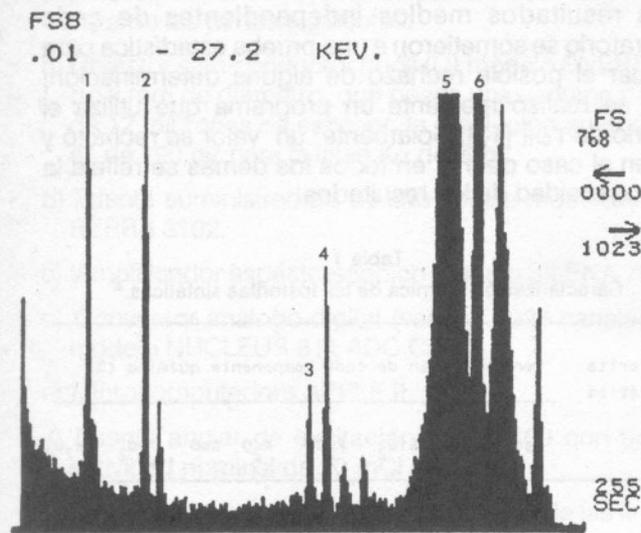
| Fosforita sintética | Concentración de cada componente químico (%) |                                |                  |                               |                  |               |                  |                                |
|---------------------|--|--------------------------------|------------------|-------------------------------|------------------|---------------|------------------|--------------------------------|
|                     | HgO  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | K <sub>2</sub> O | CaO           | TiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| I                   | 0,55<br>0,12                                 | 1,95<br>0,06                   | 6,02<br>0,80     | 4,39<br>0,09                  | 0,408<br>0,004   | 46,81<br>1,41 | 0,110<br>0,018   | 1,98<br>0,04                   |
| III                 | --   | 1,50<br>0,39                   | 4,97<br>0,76     | 4,35<br>0,30                  | 0,847<br>0,082   | 47,66<br>0,85 | 0,095<br>0,020   | 3,55<br>0,02                   |
| IV                  | --   | 1,35<br>0,13                   | 2,80<br>0,33     | 3,65<br>0,29                  | 0,741<br>0,102   | 48,32<br>1,12 | 0,139<br>0,026   | 3,05<br>0,12                   |
| V                   | --   | 0,90<br>0,08                   | 2,00<br>0,42     | 5,30<br>0,23                  | 0,255<br>0,032   | 50,05<br>1,20 | 0,076<br>---     | 1,53<br>0,04                   |
| VI                  | --   | 2,16<br>0,04                   | 6,34<br>0,92     | 7,79<br>0,29                  | 0,435<br>0,068   | 44,25<br>1,47 | 0,130<br>---     | 4,51<br>0,11                   |
| VII                 | --   | 1,87<br>--                     | 7,12<br>0,92     | 8,67<br>0,38                  | 0,462<br>0,054   | 42,50<br>0,65 | 0,159<br>---     | 5,57<br>0,11                   |
| VIII                | --   | 1,41<br>0,48                   | 7,23<br>0,70     | 9,69<br>0,58                  | 0,985<br>0,139   | 40,81<br>2,04 | 0,135<br>0,031   | 6,68<br>0,23                   |
| IX                  | --   | 0,988<br>0,093                 | 6,23<br>1,14     | 8,74<br>0,75                  | 0,675<br>0,192   | 44,02<br>1,95 | 0,200<br>0       | 5,25<br>0,43                   |
| X                   | --   | 1,05<br>0,01                   | 6,36<br>1,12     | 7,09<br>0,47                  | 0,558<br>0,107   | 45,77<br>1,28 | 0,074<br>0,015   | 4,03<br>0,23                   |

\* Debajo de cada valor está escrita la desviación típica (s) calculada según [12].

Posteriormente se calculó la media aritmética y la desviación típica para cada componente químico en cada muestra, lo cual se refleja en la tabla 1.

Durante este trabajo se emplearon las líneas más intensas de cada elemento (K $\alpha$ ), cuyas energías son 14,1 y

14,9 keV para Sr e Y, respectivamente [14]. En la figura 2 aparece un espectro de FRX obtenido con fuente de Cd-109 para la fosforita sintética VIII ( $t_{med} = 767$  s).



- 1: Ca ( $K\alpha$ )
- 2: Fe ( $K\alpha$ )
- 3: Sr ( $K\alpha$ )
- 4: Y ( $K\alpha$ )
- 5: Dispersión inelástica (Compton) de la línea Ag ( $K\alpha$ )
- 6: Dispersión elástica de la línea Ag ( $K\alpha$ )

Figura 2

Espectro de FRX de la fosforita sintética VIII, obtenido con fuente de Cd-109.

Como se puede observar los picos de Sr ( $K\alpha$ ) e Y ( $K\alpha$ ) no presentan solapamientos con otros picos, lo que facilita el cálculo de las áreas bajo los mismos.

## RESULTADOS Y DISCUSION

En el análisis químico de los componentes de las muestras de fosforitas sintéticas participaron 4 laboratorios (Isaac del Corral, CIPIMM, CIQ y CEADEN), los cuales trabajaron con duplicado de cada una de ellas.

Como se dijo anteriormente, los contenidos de Sr e Y en las fosforitas sintéticas fueron determinados por dos métodos de FRX. En las tablas 2 y 3 se exponen los resultados. El análisis de varianza convencional [15] y el análisis de varianza de una clasificación por rangos de Kruskal-Wallis [16] demostró que, para un 95 % de confiabilidad, no existen diferencias significativas entre los valores obtenidos por ambos métodos.

Con las medias aritméticas fueron construidas las curvas de calibración (utilizando el valor de la intensidad de cada pico y la relación de estos valores con los del pico de Compton) correspondientes a tres días consecutivos de mediciones. En las figuras 3-6 se presentan estos resultados, aunque solo para el primer día.

Tabla 2

Evaluación del contenido de SrO (ppm) en las fosforitas sintéticas utilizando el método del estándar externo y el de las adiciones.

| Fosforita sintética | Estándar externo | Adiciones | Valor medio |
|---------------------|------------------|-----------|-------------|
| I                   | 1859             | 2208      | 2033        |
| III                 | 881              | 978       | 930         |
| IV                  | 894              | 1078      | 986         |
| V                   | 771              | 637       | 704         |
| VI                  | 688              | 762       | 725         |
| VII                 | 511              | 460       | 487         |
| VIII                | ---              | 370       | 370         |
| IX                  | ---              | 1069      | 1069        |
| X                   | ---              | 1385      | 1385        |

\* El análisis fue realizado en la "Atomic Mineral Division" de Hyderabad (India) en un equipo dispersivo de  $\lambda$  de la marca Philips PW 1410, utilizando patrones naturales certificados.

Tabla 3

Evaluación del contenido de  $Y_2O_3$  (ppm) en las fosforitas sintéticas utilizando el método del estándar externo y el de las adiciones.

| Fosforita sintética | Estándar externo | Adiciones | Valor medido |
|---------------------|------------------|-----------|--------------|
| III                 | 991              | 920       | 956          |
| IV                  | 720              | 692       | 706          |
| V                   | 560              | 547       | 554          |
| VI                  | 599              | 645       | 622          |
| VII                 | 882              | 871       | 877          |
| VIII                | ---              | 802       | 802          |
| IX                  | ---              | 396       | 396          |
| X                   | ---              | 242       | 242          |

\* El análisis fue realizado en la "Atomic Mineral Division" de Hyderabad (India) en un equipo dispersivo de  $\lambda$  de la marca Philips PW 1410, utilizando patrones naturales certificados.

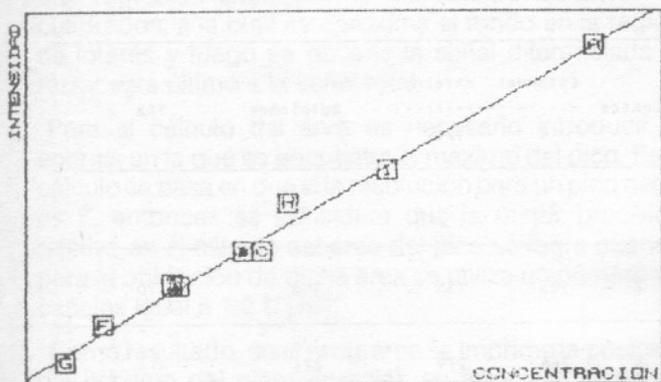


Figura 3

Curva de calibración. Sr...I...Cd-109...T = 767 s...D = 12 mm.

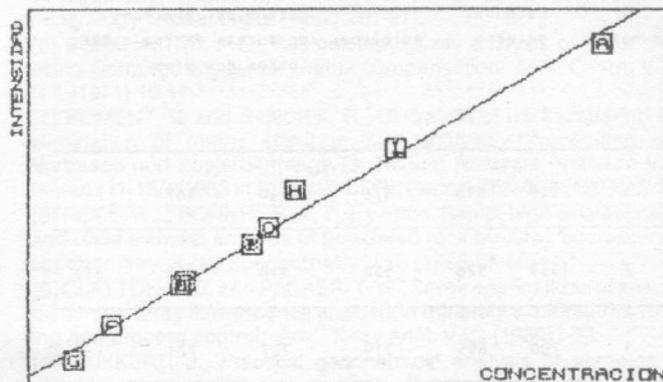


Figura 4

Curva de calibración. Sr...I/C...Cd-109...T = 767 s...D = 12 mm.

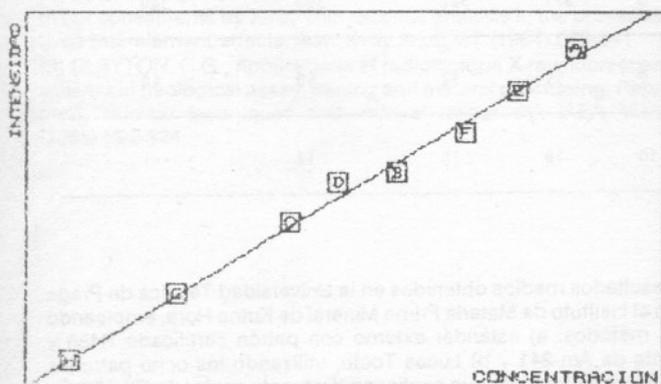


Figura 5

Curva de calibración. Y...I...Cd-109...T = 767 s...D = 12 mm.

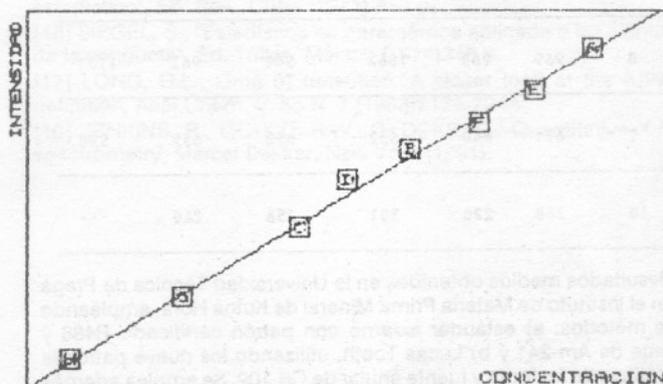


Figura 6

Curva de calibración. Y...I/C...Cd-109...T = 767 s...D = 12 mm.

La corrección por el pico de Compton no mejora el ajuste por mínimos cuadrados, lo cual es a su vez un índice de que la variación de las concentraciones de los componentes en las fosforitas utilizadas no provoca cambios sustanciales de la matriz. En general, los ajustes son satisfactorios y las desviaciones estándar, relativamente pequeñas.

En las tablas 4 y 5 se muestran los resultados del análisis efectuado en un grupo de fosforitas naturales, utilizando las curvas de calibración anteriores y el método de las adiciones. Además, se incluyen los valores obtenidos por FRX en cinco muestras en Checoslovaquia.

El análisis de varianza [15,16] demostró que, para un 95 % de confiabilidad, no existen diferencias significativas entre los resultados de los diferentes métodos. Utilizando curvas de calibración de otros días se obtienen valores, por ejemplo para Sr, cuyas diferencias máximas (ver columnas 2, 5 y 6 de la tabla 4) no sobrepasan el 10 %. Para el Y se obtiene un resultado análogo. Por esta razón, es posible plantear que no es necesario medir todos los patrones diariamente para el análisis de rutina.

Los límites de detección, calculados como  $3 \sqrt{I_f}$  ( $I_f$  - conteos de fondo) [17], resultaron 13 ppm para SrO y 15 ppm para Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Tabla 4

Contenido de SrO (ppm) calculado en un grupo de muestras de fosforita natural utilizando el método del estándar externo y el de las adiciones.

| Muestra | Estándar externo |      | Adiciones | Estánd. ext. empleando curvas de los otros dos días |      | FRX* |
|---------|------------------|------|-----------|---|------|------|
|         | I                | I/C  |           | I   | I    |      |
| 1       | 549              | 518  | 576       | 548   | 567  | ---  |
| 2       | 539              | 526  | 558       | 518   | 558  | 516  |
| 3       | 700              | 695  | 719       | 707   | 721  | ---  |
| 4       | 1000             | 1013 | 979       | 963   | 1006 | ---  |
| 5       | 550              | 532  | 490       | 532   | 530  | 569  |
| 6       | 1122             | 1165 | 1121      | 1091  | 1120 | 1162 |
| 7       | 1045             | 1052 | 910       | 1006  | 1049 | ---  |
| 8       | 969              | 963  | 1062      | 902   | 962  | 1101 |
| 9       | 671              | 640  | 632       | 650   | 655  | 598  |
| 10      | 268              | 226  | 301       | 258   | 240  | ---  |

\* Resultados medios obtenidos en la Universidad Técnica de Praga y en el Instituto de Materia Prima Mineral de Kutna Hora, empleando dos métodos: a) estándar externo con patrón certificado R486 y fuente de Am-241 y b) Lucas Tooth, utilizando los nueve patrones sintéticos de fosforita y fuente anular de Cd-109. Se emplea además la corrección con el pico de Compton.

La reproducibilidad de los métodos del estándar externo, evaluada para un grupo de muestras fue determinada, siendo igual a 2,85 % (para [SrO] = 725 ppm) y 2,81 % (para [Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] = 554 ppm).

## CONCLUSIONES

1) Se elaboraron procedimientos (estándar externo y de adición) por FRX para evaluar los contenidos de Sr e Y en fosforitas. Los resultados son satisfactorios.

2) La corrección con el pico de Compton no ofrece ventajas para ninguno de los elementos analizados, lo cual indica que la naturaleza de las muestras es semejante y que, por tanto, los cambios en la concentración de sus componentes no son apreciables.

Tabla 5

Contenido de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ppm) calculado en un grupo de muestras de fosforita natural utilizando el método del estándar externo y el de las adiciones.

| Muestra | Estándar externo |     | Adiciones | FRX* |
|---------|------------------|-----|-----------|------|
|         | I                | I/C |           |      |
| 1       | 27               | 21  | 25        | ---  |
| 2       | 125              | 138 | 140       | 170  |
| 4       | 266              | 279 | 274       | ---  |
| 5       | 211              | 206 | 202       | 239  |
| 6       | 653              | 665 | 654       | 629  |
| 7       | 181              | 193 | 192       | ---  |
| 8       | 377              | 382 | 399       | 340  |
| 9       | 59               | 52  | 50        | 40   |
| 10      | 18               | 18  | 17        | ---  |

\* Resultados medios obtenidos en la Universidad Técnica de Praga y en el Instituto de Materia Prima Mineral de Kutna Hora, empleando dos métodos: a) estándar externo con patrón certificado R486 y fuente de Am-241 y b) Lucas Tooth, utilizando los ocho patrones sintéticos de fosforita que contienen Y y fuente anular de Cd-109. Se emplea además la corrección con el pico de Compton.

3) Se sintetizó y caracterizó un grupo de fosforitas, en las cuales los intervalos de las concentraciones de sus componentes son similares a las de las fosforitas naturales estudiadas.

## ANEXO

### Programa Intensidades

El programa Intensidades permite el cálculo de áreas de picos. En los espectrómetros dispersivos de energía, el pico y el fondo se registran simultáneamente en el espectro, por lo que se hace necesario valorar este último y sustraerlo a la señal total. Esto se logra en el programa seleccionando dos regiones de fondo, una a cada lado del pico.

Estas regiones no tienen que estar simétricamente localizadas con respecto a la centroide del pico. Utilizando estos datos se calculan los coeficientes de una regresión lineal por el método de los mínimos cuadrados, a la cual se aproxima el fondo en la región de interés y luego se obtiene la señal diferenciada al restar este último a la señal total.

Para el cálculo del área es necesario introducir la energía en la que se encuentra el máximo del pico. Este cálculo se basa en que si la resolución para un pico dado es  $\Gamma$ , entonces se considera que la mejor precisión relativa en el cálculo del área del pico se logra cuando para la obtención de dicha área se utiliza un número de canales igual a  $1,2 \Gamma$  [18].

Como resultado, en el programa se imprime la posición del máximo del pico (energía), su área y la suma de conteos de fondo en los canales empleados para el cálculo del área.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] TAGGART, J.E., The role of X-ray fluorescence in a modern geochemical laboratory, *Adv. X-ray Anal.* V. 28 (1985)17-24.
- [2] LUCAS-TOOTH, J. and PYNE, C., The accurate determination of major constituents by X-ray fluorescence analysis in the presence of large interelement effects, *Adv. X-ray Anal.* V.7 (1964) 523-541.
- [3] CLAYTON, C.G., Applications of radioisotope X-ray fluorescence analysis in geological assay, mining and mineral processing, Reprint from "Nuclear techniques and mineral resources", IAEA, Vienna (1968) 292-324.
- [4] ALVAREZ GONZALEZ, F., Interregional training course on uranium ore analysis. IAEA and Junta de Energía Nuclear of Spain, Madrid, 7 sept-27 nov (1970)18.
- [5] NORRISH, K., CHAPPELL, B.W., X-ray fluorescence spectrometry, Reprint from "Physical methods in determinative mineralogy", Acad. Press (1987) 201-272.
- [6] BURKHALTER, P.G., Radioisotopic X-ray analysis of silver ores using Compton scatter for matrix compensation, *Anal. Chem.* V.43 N.1 (1971) 10-17.
- [7] KLIMENT, V. and SANDRIK, R., Utilization of backscattering for elimination of matrix effect in XRF analysis, "Proceeding der Vortraege und Posterbeitraege (3. Tagung Nucleare Analysen Verfahren (11-15/4/1983 in Dresden,DDR). Report ZFK-524 (1984)12-14.
- [8] ROSE, W.I., BORNHORST, T. J. y otros, Rapid, high-quality major and trace element analysis of powdered rock by X-ray fluorescence spectrometry, *X-ray Spectrometry* V.15 (1986)55-60.
- [9] CLAYTON, C.G. and PACKER, T. W., Some applications of energy dispersive X-ray fluorescence analysis in minerals explorations, mining and process control, *Adv. X-ray Anal.* V.23 (1980)1-13.
- [10] KICKERT, J., Practical geochemical analysis of samples of variable composition using X-ray fluorescence spectrometry, *Spectrochimica Acta* V.38B N 5/6 (1983)809-820.
- [11] PEREZ, R. y PEREZ, M., Pasaporte de las muestras tecnológicas de la región Güines-Pipián. *Emp. Geol. Pinar del Río* (1985).
- [12] BONDARENKO, V.N., CHOLIAKAN, P.G. y otros., Métodos estadísticos durante las búsquedas geoquímicas de los yacimientos minerales, Ed. Oriente, Santiago de Cuba (1985)40-42.
- [13] CHARIKOV, A.K., Elaboración matemática de los resultados del análisis químico, *Khimiya* (1984)168.
- [14] STORM, E. and ISRAEL, H. I., *Nuclear Data Tables*, A7 (1970)565-681.
- [15] DIXON, W.J. y MASSEY, F.J., "Introducción al análisis estadístico", Ed. Rev., Cuba (1971) 489 p.
- [16] SIEGEL, S., "Estadística no paramétrica aplicada a las ciencias de la conducta", Ed. Trillas, México (1974)346 p.
- [17] LONG, G.L., Limit of detection. A closer look at the IUPAC definition, *Anal.Chem.* V. 55 N. 7 (1983)712A-724A.
- [18] JENKINS, R., GOULD, R.W., GEDCKE, D., *Quantitative X-ray spectrometry*, Marcel Dekker, New York (1981).