

Universidad Central de Venezuela  
Facultad de Ciencias  
Escuela de Química  
Departamento de Geoquímica



#### TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**Evaluación de la homogeneidad química de algunos elementos mayoritarios, minoritarios y traza, en la Muestra Compuesta de Arcillitas de Falcón MCAF, propuesta como material de referencia**

Trabajo Especial de Grado  
presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de Venezuela,  
por el **Br. César Alexander  
Gómez Ramírez**, para optar al  
Título de Licenciado en  
Geoquímica.

**Caracas, Octubre, 2009**

## ACTA

Los abajo firmantes, designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: "Evaluación de la homogeneidad química de algunos elementos mayoritarios, minoritarios y traza, en la Muestra Compuesta de Arcillitas de Falcón MCAF, propuesta como material de referencia", presentado por el Br. César Alexander G ámez Ramírez, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por esta Magna Casa de Estudios para optar al título de Licenciado en Geoquímica.

---

Prof. José Vicente Gutiérrez  
Tutor

---

Prof. Manuel Martínez  
Tutor

---

Prof. Jhonny Tapia  
Jurado

---

Prof. Santiago Marrero  
Jurado

*...DEDICADO A MIS PADRES*

## Agradecimientos

A Dios por estar en todo momento a mi lado, protegiéndome y dándome fuerzas para seguir adelante en todas mis metas propuestas..

A la Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias e Instituto de Ciencias de La Tierra por abrirme sus puertas y permitir de alguna manera que aprovechara la oportunidad de crecer en mi aprendizaje; también al proyecto del CDC# PG.03-005751-2004, por financiar dicho proyecto.

A los profesores José V. Gutiérrez por siempre prestarme todo su apoyo incondicional, dedicación y atención en todo momento; también al profesor Manuel Martínez, Jhonny Tapia, Santiago Marrero, Williams Meléndez y Roschman González.

Especialmente al R. de Luis, amigo incondicional en todo el tiempo que estuve estudiando en esta carrera. Agradezco su apoyo de siempre, atención, constancia y sus palabras que permitieron que siguiera adelante.

A todos mis compañeros de geoquímica que siempre de alguna u otra manera me han apoyado a lo largo de la carrera, especialmente al Geo, al Micky, al Potter, el Gordo, al Urrutia y Emmely, también a mis compañeros de laboratorio: María E., Edwin, Jos, Kissy y, a Luis Vilchez por su ayuda en la laboratorio de plasma.

De manera especial, a Andrea Luna (mi gorda que adoro), Cachón, tía Elizabeth, Maister, abuela Norma y hermana, las cuales estuvieron siempre pendientes de mis estudios y me fueron apoyando a lo largo de la carrera, esperando con ansias éste momento.

A mi (ahora) amiga Amada Ávila, persona con la estuve desde el bachillerato observando como ambos nos fuimos esforzando e íbamos avanzando en los estudios y trabajos que se nos presentaron. Gracias por tus palabras, apoyo, querer y atención que siempre me distes.

A todos... Gracias.

## RESUMEN

En el presente proyecto se realizó la evaluación de la homogeneidad de distintos elementos químicos en la Muestra Compuesta de Arcillitas de Falcón (MCAF), a partir de la caracterización composicional de la misma, la cual es candidata a ser un material de referencia intralaboratorio para su uso por el Instituto de Ciencias de La Tierra -UCV. Dicha evaluación fue realizada a 15 submuestras es cogidas aleatoriamente de un total de 216, analizando cada una por duplicado. Mediante la técnica de Espectrometría de Emisión Óptica Inductivamente Acoplado a Plasma (EEO -IAP) se determinaron las concentraciones de las variables en estudio Al, Mg, Mn, P, Co, Cu, V, Zn, Zr, U y Th, y Espectrometría de Emisión Atómica-Llama (EEA) para Na. Al conjunto de datos resultantes, se les realizó un análisis exploratorio de datos, pruebas de normalidad y pruebas estadísticas para datos anómalos. Posteriormente se aplicó el análisis de varianza que permitió verificar la homogeneidad de las variables en el material mediante la aplicación del ANOVA de un factor y mediante la *prueba de homogeneidad* suficiente de un material. Los resultados obtenidos de estas pruebas de homogeneidad mostraron que esta característica se cumple en el material para las variables Al, Mg, Mn, Na, P, Cr, Cu, V y Zr, mientras que las variables Co y Zn, mostraron no ser homogéneas en el material. Las variables U y Th, no fueron determinadas mediante el análisis químico, por lo cual no se reporta ningún dato de las mismas. Las variables fueron reportadas como datos provisionales para aquellas en las que se obtuvo buena precisión y exactitud en el análisis, mientras que las que presentaron poca exactitud y precisión fueron reportadas como datos provisionales no recomendados. Como información adicional en esta investigación, se determinaron las fases minerales presentes en la muestra a fin de establecer una relación entre la data química y la mineralógica. Los minerales que presentes en la muestra fueron: Cuarzo, anatasa, yeso y arcillas. A partir de los resultados químicos se propone el uso de dicha muestra como material intralaboratorio para las variables reportadas con un límite de confianza del 95 % por el Instituto de Ciencias de La Tierra -UCV.



## ÍNDICE

<u>Contenido</u>	Pág.:
<b>Introducción</b>	1
Objetivos	3
Importancia de la investigación	5
<b>Fundamento teórico</b>	6
Rocas sedimentarias y su clasificación	6
Las arcillitas	9
Origen de las arcillitas	10
Mineralogía de las arcillitas	10
Composición química de las arcillitas	12
Relleno de una cuenca sedimentaria y aplicaciones	13
Geoquímica de las rocas sedimentarias	14
Material de referencia (MR)	16
Muestras compuestas	20
Trazabilidad de las mediciones	22
Criterios de calidad	22
Análisis exploratorio de datos	25
Medidas numéricas	27
Análisis de la varianza	27
Hipótesis estadísticas (hipótesis nula y alternativa)	28
Tipos de errores	29
La distribución normal de los datos	29
Límites de confianza para muestras pequeñas	30

<b>Marco geológico</b>	31
Ubicación y fisiografía del estado Falcón y la Cuenca Central	31
Cuenca de Falcón	32
Formaciones geológicas	33
<b>Antecedentes</b>	37
Nacionales	37
Internacionales	39
<b>Metodología experimental</b>	43
Etapas de laboratorio	43
Tratamiento químico	47
Preparación del metaborato de litio	47
Fusión de las muestras	48
Determinaciones analíticas de las concentraciones elementales	49
Determinación de la mineralogía	51
Tratamiento estadístico de los datos	52
Análisis exploratorio de datos (AED)	52
Evaluación de datos anómalos	53
Pruebas de homogeneidad suficiente	54
Análisis de varianzas (ANOVA) de un factor	56
<b>Presentación y análisis de resultados</b>	58
Porcentaje de humedad	58
Análisis elemental	60
Determinación de mineralogía mediante DRX	64
Análisis exploratorio de datos (AED)	65
Prueba de Shapiro & Wilk	67

Evaluación de datos anómalos	69
Contraste de Dixon	69
Contraste de Grubbs	71
Prueba de Cochran	73
Pruebas de homogeneidad	74
Análisis de varianza (ANOVA)	75
<b>Conclusiones</b>	78
<b>Recomendaciones</b>	80
<b>Bibliografía</b>	81
<b>Apéndice</b>	85
<b>A- 1</b> Determinación de la mineralogía de la muestra MCAF por DRX	85
Espectros de difracción obtenidos mediante rayos X para las cuatro	
Submuestras	85
<b>A-2</b> Análisis exploratorio de datos (AED)	89
Histograma de cada variable empleados para el AED	89
Gráfico de caja y bigotes para cada elemento químico empleado en el AED	91
<b>B-1</b> Tablas de datos y algunos parámetros estadísticos empleados	93
Tabla 1. Condiciones del equipo de EEO -IAP empleado (características y	
determinación elemental)	93
Tabla 2. Longitudes de onda utilizada para la determinación de los	
elementos analizados por EEO-IAP.	93
Tabla 3. Valores de BEC y límite de determinación (L.D.) para cada variable	94
Tabla 4. Parámetros estadísticos para cada analito	94
Tabla 5. Factores y valores empleados para la prueba de S & W.	95

Tabla 6. Valores de concentración en solución (mg/l) para los elementos mayoritarios y minoritarios	95
Tabla 7. Concentración en solución (mg/L) para las variables traza.	96
Tabla 8. Valores de concentraciones obtenidos para los materiales de Referencia	97
Tabla 9. Valores de la precisión interfrasco e intrafrasco para elementos mayoritarios y minoritarios	99
Tabla 10. Valores de la precisión interfrasco e intrafrasco para elementos traza.	100
Tabla 11. Resultados de ANOVA de un factor mediante Statistic 7.0	101
Tabla 12. Datos empleados para la prueba de homogeneidad	101
<b>B-2</b> Procedimiento llevado a cabo para la prueba de normalidad de Shapiro & Wilk.	102
<b>B-3</b> Procedimiento realizado para la evaluación de datos anómalos según el contraste de Dixon y Grubbs respectivamente.	103
<b>B-4</b> Procedimiento llevado a cabo para la realización de la prueba de homogeneidad suficiente según Fearn y Thompson	104
<b>B-5</b> Procedimiento empleado para el análisis de varianzas (ANOVA)	106
<b>B-6</b> Curvas de calibración para cada variable analizada	108

## Índice de figuras y gráfico

	Pág.
Figura 1. Ubicación geográfica del Estado Falcón	32
Figura 2. Cuadro de correlaciones de la Cuenca de Falcón	36
Figura 3. Esquema experimental	44
Figura 4. Cuarteo y asignación del nombre de la muestra MCAF	45
Figura 5. Procedimiento realizado para el muestreo	46
Figura 6. Equipo de EEO-IAP, Horiba Jobín – Ybon Modelo ULTIMA 2	49
Figura 7. Equipo de EEA, Perkin Elmer, modelo 200	50
Figura 8. Equipo de DRX, marca Siemens, modelo AXS Bruker D8 advance	52
Gráfico 1. Histogramas para las variables Mg y Cr	66

## Índice de tablas

	Pág.
Tabla 1. Composición química promedios de las rocas sedimentarias en comparación con las rocas ígneas	9
Tabla 2. Porcentaje promedio de composición mineral de arcillitas de distintas edades	11
Tabla 3. Composición química promedio de arcillitas seleccionadas reportadas en la literatura	13
Tabla 4. Muestras tomadas y enumeración dada para el análisis de EEO- IAP y EEA (Na).	47
Tabla 5. Valores promedio de porcentaje de humedad	59
Tabla 6. Datos empleados para la aplicación de la prueba de S & W a la data de porcentaje de humedad	59
Tabla 7. Valores promedio de concentración de elementos mayoritarios y minoritarios en la muestra	61
Tabla 8. Valores de concentración de elementos traza en la muestra	62
Tabla 9. Fase mineral y su relación con los elementos mayoritarios de interés	65
Tabla 10. Resultados de normalidad para elementos mayoritarios según S & W, a un $P=0,05$ y $0,01$ , respectivamente	67
Tabla 11. Resultados de normalidad para elementos traza según S & W	68
Tabla 12. Datos empleados en la prueba de normalidad (S & W) para el Al, a $P=0,05$	69
Tabla 13. Evaluación de datos anómalos según el contraste de Dixon	70
Tabla 14. Resultados de la evaluación de datos anómalos por el contraste	

de Grubbs	71
Tabla 15. Evaluación de dato anómalo para el Na mediante el contraste de Grubbs	72
Tabla 16. Nuevos estadísticos para la prueba a partir de 14 datos	72
Tabla 17. Tabla resumen de los resultados de la prueba de Cochran ( $P=0,05$ )	73
Tabla 18. Resultados de ANOVA	76
Tabla 19. Resultados definitivos de la homogeneidad (a un límite de confianza del 95 %) de los elementos químicos evaluados	77



## INTRODUCCIÓN

El análisis químicos de muestras geológicas permite obtener una serie de datos que son útiles para realizar interpretaciones de procedencia, clima, ambientes tectónicos y condiciones fisicoquímicas de formación, entre otros, de dichas muestras. Las muestras geológicas son materiales provenientes de un determinado contexto geológico con una metodología específica que, dependiendo del muestreo y de si éste es efectivo y válido desde el punto de vista de la representatividad, pueden ser características de dichos lugares. De este modo, es importante obtener la información que caracteriza a las muestras geológicas, los cuales incluyen datos químicos y físicos principalmente.

Las rocas sedimentarias son las muestras geológicas de mayor importancia y uso para estos fines considerando la amplia distribución de éstas en la corteza terrestre, que llega a alcanzar hasta el 75 % de las rocas expuestas en superficie (Méndez, 2006). Este tipo de muestras reflejan tipos y condiciones de ambientes en las cuales se formaron, eventos geológicos importantes, tectónica, etc., en un tiempo dado.

Estas rocas, de acuerdo a su origen y procesos de formación, se clasifican en rocas clásticas o detríticas (derivadas de rocas preexistentes formando sedimentos de tamaños variables como gravas, arenas, limos y arcillas; siendo equivalente ya litificados a conglomerados, areniscas, limolitas y lutitas respectivamente), químicas (por precipitaciones o evaporaciones de aguas que se encuentran sobresaturadas de determinados minerales) y bioquímicas (formadas por sedimentos originados de organismos calcáreos o silíceos). En esta clasificación se consideran procesos como la sedimentación, depositación, diagénesis y litificación, el origen de los sedimentos y en la medida posible, la fuente de éstos.

Dentro de las rocas clásticas, también se encuentran las arcillitas, que geológicamente están definidas como una roca compacta derivada de una roca tipo lutita pero más altamente endurecida que aquellas. Las arcillitas carecen de la fisilidad de las lutitas o de la foliación de las pizarras, (*Bates et al, 1983*).

Las arcillitas son rocas con una granulometría entre limo y arcilla , con predominancia de éstas últimas, que tienen una gran importancia desde el punto de vista del registro que

guardan sobre los procesos geológicos y geoquímicos que ocurren en el ambiente de sedimentación. La caracterización de este tipo de rocas, tanto física como química, puede constituir un material representativo de un ambiente específico. Dicha representatividad se puede hacer a partir de muestras de tipo compuestas; no obstante, la caracterización química y física va interdependiente una de la otra; es decir, una buena caracterización y homogeneidad física puede verse reflejada en el resultado de los análisis químicos que se realicen de las muestras.

Por su parte, la caracterización química es fundamental desde la óptica de la aplicabilidad de estos datos en la interpretación geológica y geoquímica del ambiente al cual pertenecen. Estos rasgos, juntos con la evaluación de la homogeneidad y determinación de las concentraciones de ciertos elementos químicos, pueden ser empleados para la generación de un material de referencia que sea característico de una determinada localidad, pero que debe contener datos que desde el punto de vista de la adquisición sean confiables; es decir, la obtención de los datos químicos a partir de distintas técnicas de análisis deben estar acompañada de los datos de incertidumbre asociados al análisis y del uso de materiales de referencia certificados en principio.

Actualmente, se presenta la situación de que en Venezuela no se cuenta con un material de referencia que sea representativo de los procesos geológicos específicos de determinadas regiones del país que permitan ser usados en la interpretación de datos geoquímicos obtenidos de investigaciones relacionadas, lo cual obliga al uso de materiales de referencia y estándares generados en otros países que guardan una relación de los sistemas geológicos y geoquímicos presentes en dichas localidades, y que pueden diferir mucho de los sistemas que se estudian en el país.

En este ámbito, se está buscando caracterizar químicamente, una muestra de arcillitas (de homogeneidad física evaluada por Escorcía L. en el 2009, y algunos atributos químicos como carbono, nitrógeno, fósforo y pérdida al rojo) representativa de la sección Terciaria del Edo. Falcón que comprende desde el Oligoceno Medio a Mioceno Tardío, con la determinación de concentraciones de algunos elementos mayoritarios, minoritarios y traza, y la evaluación de homogeneidad química para obtener información que sea empleada para generar un material de referencia geológico de ésta localidad

(Cuenca Central del Edo. Falcón) de uso interno (material intralaboratorio) por el Instituto de Ciencias de La Tierra - UCV.

La investigación estará fundamentalmente basada en el análisis químico. En tanto, la homogeneidad química debe reflejar una composición constante de toda la muestra en general y, en consecuencia, reflejar así una medida de la homogeneidad física.

Puesto que los datos serán empleados como aporte a la generación de un estándar de referencia, éstos requieren de una buena medida de la exactitud y precisión para que sean confiables y útiles.

Para ello, se proponen los siguientes objetivos:

### **Objetivo General**

Evaluar la homogeneidad química de la muestra compuesta de arcillitas MCAF – Sección Terciaria, Cuenca Central de Falcón, mediante la determinación de la concentración de elementos mayoritarios, minoritarios y traza, para ser utilizada como material de referencia intralaboratorio.

### **Objetivos Específicos**

- Determinar las concentraciones de los siguientes elementos mayoritarios y minoritarios (Al, Mg, Mn y P); y traza (Co, Cu, V, Th, U, Zn y Zr), empleando la técnica de espectrometría de emisión óptica de plasma (EEO-IAP) y espectrometría de emisión atómica de llama (EEA) para el Na.
- Evaluar la homogeneidad química de la muestra compuesta mediante el análisis de los datos, aplicando prueba de homogeneidad y análisis de varianza (ANOVA) de un factor.
- Reportar los datos composicionales indicando el grado de precisión de los mismos así como la repetitividad y reproducibilidad del método analítico.

- Identificar las fases minerales presentes en la muestra compuesta de arcillitas MCAF mediante la técnica de difracción de rayos-X como información complementaria.
- Proponer el uso de los datos composicionales obtenidos, de acuerdo a las pruebas de homogeneidad, para la generación de un material de referencia intralaboratorio por el Instituto de Ciencias de La Tierra - UCV.

## **Importancia de la investigación**

La evaluación de la homogeneidad química de este material geológico servirá como inicio a una nueva línea de investigación en este ámbito en el país, que permitirá llevar a cabo la caracterización de muestras geológicas que a futuro constituyan materiales de referencia representativos de determinadas localidades de nuestro país, tomando en consideración que actualmente no se cuenta con éstos y por lo tanto son usados estándares internacionales. Estos materiales pueden ser muy útiles en investigaciones y servir de referencia para los análisis químicos que se lleven a cabo de muestras geológicas y que requieran de estos datos para hacer comparaciones y estimaciones en y sobre los ambientes que sean objeto de estudio, y que por corresponder a una muestra de una zona de nuestro país, podría ser incluso más representativa de los sistemas geológicos y su implicación geoquímica, que dichos estándares actualmente usados. De este modo, la evaluación química de este tipo de muestra permitirá generar la información composicional pertinente con la cual se caracterizará a la muestra compuesta MCAF y que podrá ser utilizado, en principio, por el Instituto de Ciencias de La Tierra - UCV y sus laboratorios cuando así lo requieran.

## FUNDAMENTO TEÓRICO

En este trabajo de investigación, de manera general, se enfatizaran aspectos de gran importancia y de utilidad para el entendimiento del mismo; es por esto, que se tocaran términos como las rocas sedimentarias (principalmente las arcillitas), ramas de la geoquímica relacionadas con el área de investigación (como la geoquímica sedimentaria), materiales de referencias, técnica analítica a emplear (ICP –OES y EES) y algunas herramientas estadísticas como el ANOVA y pruebas de homogeneidad, entre otras.

### **Rocas sedimentarias y su clasificación**

A pesar del pequeño volumen que ocupan las rocas sedimentarias dentro de la corteza terrestre, el 75 % de éstas afloran en superficie de la Tierra (Méndez, 2006) ; lo cual indica lo importante que son los estudios de estos materiales (sedimentos y rocas sedimentarias). Los fragmentos y partículas originados por procesos de meteorización y erosión de rocas preexistentes (ya sean ígneas, metamórficas o sedimentarias) constituyen lo que se conoce con el nombre de sedimento. Los sedimentos una vez que son transportados y continuamente modificados hasta llegar a los ambientes de sedimentación, son compactados o litificados en el tiempo hasta constituir una roca sedimentaria.

Los sedimentos y rocas sedimentarias constituyen los grandes reservorios de hidrocarburos y agua, así como de numerosos minerales utilizados con propósitos industriales. Principalmente, las rocas carbonáticas como calizas y dolomitas proveen un registro detallado de la edad y cambios ocurridos en la superficie de la Tierra. Estos cambios están relacionados con la evolución de organismos, variaciones en los niveles del mar, temperatura superficial, cambios en las características fisicoquímicas de las aguas marinas y terrestres, períodos de glaciaciones, etc., (Méndez, 2006).

El estudio de los ambientes modernos y sedimentos, como también, el entendimiento de los procesos geoquímicos que ocurrieron, contribuyen al entendimiento de sus

paleoambientes equivalentes hoy en día. Hay algunos tipos de rocas sedimentarias, sin embargo, para los cuales no existe un análogo moderno conocido o ambiente depositacionales inferidos que están pobremente representados en la actualidad, (Tucker, 1991).

Hay muchas razones para el estudio de las rocas sedimentarias, debido a la riqueza económica de los minerales y los materiales contenidos en ellos, entre otras. Los combustibles fósiles como el petróleo y el gas se derivan de la maduración de la materia orgánica en los sedimentos, migrando luego a zonas de acumulación o depósito de rocas, en su mayoría rocas sedimentarias con carácter poroso. Otros combustibles fósiles, como el carbón, también figuran dentro de las secuencias sedimentarias. Las técnicas sedimentológicas y petrológicas se utilizan cada vez más en la búsqueda de nuevas reservas de estos combustibles y otros recursos naturales. Las rocas sedimentarias suministran a gran parte del mundo de hierro, potasio, sal, materiales de construcción y muchas otras materias primas esenciales, (Tucker, 1991).

En los análisis de muestras sedimentarias, desde el punto de vista geoquímico, son importantes ciertos aspectos que pueden suministrar información valiosa para la interpretación de su génesis. Los elementos y sus concentraciones se miden con diferentes técnicas de análisis químico, como espectrofotometría de llama, fluorescencia de rayos X y absorción atómica de llama, entre otras, que miden los contenidos de diferentes elementos como Sr, Mn, Mg, Ba, etc., (Vera, 1994).

Es importante mencionar que en términos generales las rocas sedimentarias se pueden clasificar en dos grandes grupos:

- a. Las rocas detríticas o clásticas, formadas por gravas, arenas y partículas más finas tamaño limo y arcilla; siendo el equivalente en roca a conglomerados, areniscas, limolitas y lutitas, respectivamente.
- b. Las rocas químicas formadas por sedimentos derivados de aguas sobresaturadas en determinados minerales, bien sea por precipitación o evaporación, las rocas bioquímicas formadas por sedimentos originados por organismos calcáreos o silicios y las rocas derivadas de restos de vegetales

alterados (carbón). Este conjunto de rocas se originan de sedimentos autóctonos, formados in situ, ya que no son transportados, (Méndez, 2006).

Dentro de la clasificación de rocas sedimentarias de carácter detrítico también son conocidas las *arcillitas*. Las arcillitas son rocas sedimentarias conformadas por un tamaño de sedimento que va de limo a arcilla (tamaño de las partículas menor a 62  $\mu\text{m}$ ) con predominio de arcillas. El color de estas rocas puede variar de acuerdo a la composición química y mineralógica, y además, su composición puede variar igualmente en función de su ambiente y condiciones de formación.

En una roca, se llaman componentes mayoritarios a los que se encuentran en cantidades mayores al 1 % (por ejemplo,  $\text{SiO}_2$  en rocas silíceas o el  $\text{CaCO}_3$  en rocas carbonáticas) o suman el 99 % del material, mientras que se llaman componentes minoritarios a aquellos que están en pequeñas proporciones (1 - 0,1 %). Los elementos traza, son en los que la abundancia usualmente se mide en partes por millón (ppm), específicamente en proporciones menores al 0,1 % ó 1000 ppm, ( Vera, 1994).

A continuación se muestra una tabla que representa un promedio de los porcentajes de elementos químicos expresados en óxidos de manera general en muestras sedimentarias (lutitas, areniscas y calizas) en comparación de muestras ígneas, haciendo énfasis entre la lutita y la ígnea, a fin de establecer a groso modo, similitudes o diferencias en cuanto a los porcentajes de elementos entre las sedimentarias, considerando a las lutitas como arcillitas, y otro tipo de roca (ígneas).

Tabla 1. Composición química promedios la de las rocas sedimentarias en comparación con las rocas ígneas, (Tomado y modificado de Lo Mónaco, 2008).

Óxido	Rocas ígneas	Lutitas	Areniscas	Calizas
SiO <sub>2</sub>	59,14	58,10	78,33	5,19
TiO <sub>2</sub>	1,05	0,65	0,25	0,06
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,34	15,40	4,77	0,81
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,08	4,02	1,07	0,50
FeO	3,80	2,45	0,30	----
MgO	3,49	2,44	1,16	7,89
CaO	5,08	3,11	5,50	42,57
Na <sub>2</sub> O	3,84	1,30	0,45	0,05
K <sub>2</sub> O	3,13	3,42	1,31	0,33
H <sub>2</sub> O	1,15	5,00	1,63	0,77
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,30	0,17	0,08	0,04
CO <sub>2</sub>	0,10	2,63	5,03	41,54
SO <sub>3</sub>	----	0,64	0,07	0,05
BaO	0,06	0,05	0,05	----
C	----	0,80	---	----
<b>Total</b>	99,56	100,00	100,00	99,84

### **Las arcillitas**

Según Boggs (1992), las arcillitas corresponden a rocas sedimentarias de grano fino, siliciclásticas, compuestas principalmente de partículas más pequeñas que 62 µm y que constituyen aproximadamente el 50 % de todas las rocas sedimentarias en el registro estratigráfico.

Las lutitas son históricamente aceptadas como rocas sedimentarias de grano fino (limo – arcilla); sin embargo, algunos autores prefieren restringir el uso de la arcillita para rocas de grano fino que muestran laminación y predominancia de arcillas. Ellos usan el término mudrock para rocas de grano fino no laminadas.

El término *arcillitas* compuestas más aceptado, es usado para todas las rocas sedimentarias con predominancia de partículas con tamaño menor a 62 µm, (Boggs, 1995).

### Origen de las arcillitas

Las arcillitas se forman en ambientes sedimentarios de abundante granulometría fina y con una energía hidráulica lo suficientemente baja como para que se depositen, siendo los ambientes más comunes con estas condiciones los marinos de bordes continentales, donde el piso oceánico esté por debajo de la influencia del oleaje y las tormentas, por lo que tienden a ser extensas horizontalmente. Sin embargo, también se encuentran en aguas someras de ríos, lagunas, pantanos y deltas, normalmente intercalados con areniscas con dimensiones en espesor de milímetros a metros, (Boggs, 1992).

Muchos estudios de composición elemental de areniscas, arcillitas, sedimentos y suelos no tan antiguos, se han llevado a cabo con el objeto de determinar la proveniencia de las rocas sedimentarias. Cullers (2000), expresó que la proveniencia de las areniscas ha sido tradicionalmente determinada por técnicas petrográficas, mientras que en algunos casos, las rocas con una fracción granulométrica más fina significativa (como la de arcillitas), pueden incluir elementos químicos traza que aporten información sobre la proveniencia.

### Mineralogía de las arcillitas

Mineralógicamente están compuestas principalmente por arcillas generadas de una fuerte meteorización y procesos diagenéticos de minerales preexistentes que son alterados por procesos exógenos. El segundo mineral en abundancia es el cuarzo, especialmente para la fracción limo; y por último los feldespatos, óxidos, sulfuros, minerales pesados y carbonatos que son también minerales accesorios comunes, (Boggs, 1992, 1995). Normalmente comprenden una mezcla de materiales detríticos, minerales autigénicos y minerales alterados, con al menos 30 a 40 % de minerales de arcilla, (Fairbridge y Bourgeois, 1978).

Muchos factores afectan la composición de las arcillitas, incluyendo el marco tectónico y proveniencia (fuente), ambientes de posicionales, tamaño de grano y procesos diagenéticos. Boggs hace referencia a que muchos minerales, como minerales carbonáticos y sulfuros, se forman en las lutitas durante el soterramiento, cementación y

sustitución de minerales. El cuarzo, feldespatos y minerales de arcillas principalmente son minerales detríticos (terrígenos), aunque algunas fracciones de estos minerales pueden también ser sometidos a procesos diagenéticos durante el soterramiento. A continuación, se muestra una tabla donde se refleja la mineralogía promedio de arcillitas para los períodos de interés correspondientes a la muestra que fue estudiada en este trabajo:

Tabla 2. Porcentaje promedio de composición mineral de arcillitas de distintas edades, (Tomado y modificado de Boggs, 1995).

Período	Número de análisis	Minerales de arcillas	Cuarzo	Feldespato potásico	Plagioclasa	Calcita	Dolomita	Siderita	Pirita	Otros minerales	Carbono orgánico
Mioceno	9	25,3	34,1	7,4	11,7	14,6	1,2	-	1,9	2,4	1,4
Oligoceno	4	33,7	53,5	3,0	-	5,5	-	-		4,0	0,4

Fuente: O'Brien, N. y SALT, R. 1990.

Nota: Valores ajustados al 100 % para arcillitas de cada edad .

La mineralogía es una propiedad particular e importante para estudiar el origen de las rocas sedimentarias siliciclásticas, ya que proporcionan, en su mayoría, la fuente y origen de los sedimentos. Los tipos de minerales siliciclásticos y fragmentos de roca preservados en las rocas sedimentarias aportan evidencias importantes de la litología de las rocas fuentes. Sin embargo, fragmentos de rocas y feldespatos son la prueba litológica y mineral más directa e indicadores de la fuente, (Boggs, 1995).

Desde el punto de vista geoquímico, la composición promedio de las arcillitas y origen principalmente, son importante en cuanto a los elementos químicos traza presentes, como lo son: el B, Cr, Cu, F, Ga, Li, Hg, Ni, Se, Ti, U, Y y Zn, (Brownlow, 1996), ya que son tomados como producto de la alta capacidad de sorción en la superficie de las arcillas y a la materia orgánica presente en el ambiente deposicional, también mediante procesos de reciclaje de minerales de materiales detríticos, sustituciones en

elementos mayoritarios de fases minerales estables, concentraciones por condiciones redox y pedogénesis de la materia orgánica, (Fairbridge y Bourgeois, 1978).

### Composición química de las arcillitas

En su mayoría, la composición química de las arcillitas es una función directa de la composición mineralógica. A continuación se presenta una tabla donde se refleja la composición química promedio de algunas arcillitas que se han reportado en la literatura, esto con la finalidad de establecer y conocer la composición promedio de la muestra compuesta que fue objeto de estudio en este trabajo de investigación y corroborar así (si fuese el caso) la similitud química pertinente.

Nota: En esta tabla no son mostradas las columnas correspondientes a los datos de Ronov y Migdisov, 1971; Clarke, 1924; y Shaw, 1956; sin embargo, dichos datos sí fueron considerados para los valores promedios mostrados en la columna 5.

Tabla 3. Composición química promedio de arcillitas seleccionadas reportadas en la literatura, (Tomado y modificado de Boggs, 1995).

	1	2	3	4	5
SiO <sub>2</sub>	60,65	64,80	66,90	63,04	63,31
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,53	16,90	16,67	18,63	17,22
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,11	-	-	-	0,82
FeO	-	5,66	5,87	7,66	5,45
MgO	2,04	2,86	2,59	2,60	3,00
CaO	0,52	3,63	0,53	1,31	3,52
Na <sub>2</sub> O	1,47	1,14	1,50	1,02	1,48
K <sub>2</sub> O	3,28	3,97	4,97	4,57	3,64
TiO <sub>2</sub>	0,97	0,70	0,78	0,94	0,81
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,13	0,13	0,14	0,10	0,10
MnO	0,10	0,06	0,06	0,12	0,06

1 Moore, 1978 (Arcillita de Pensilvania, Cuenca de Illinois)

2 Gromet et al., 1984 (Arcillitas compuestas de Norteamérica)

3 Cameron y Garrels, 1980 (Promedio de arcillitas de Canadá del Proterozoico)

4 Cameron y Garrels, 1980 (Promedio de arcillitas del Arco canadiense)

5 Promedio de los valores de las columnas 1 a 4 más otros datos menos recientes

Debido a la dificultad de estudios de las rocas sedimentarias de grano fino como las arcillitas, sus clasificaciones están basadas en el contenido relativo de limo y arcilla que poseen, en la dureza o grado de litificación y en la presencia o no de una laminación físil, con datos agregados como color, fósiles, materia orgánica, etc., (Boggs, 1992).

### Relleno de una cuenca sedimentaria y aplicaciones del análisis de la misma

Existen factores que afectan el control de los procesos de depositación y las características del sedimento, entre estos se tienen los siguientes es:

a. La litología en el área fuente de los sedimentos, que controla la composición de los sedimentos derivados de estas rocas.

b. La pendiente y el clima del área fuente, controlan la tasa de denudación de sedimentos y, por tanto, la tasa de sedimentos aportada a las cuencas.

c. La tasa de subsidencia de la cuenca (debido al tectonismo y carga de sedimentos) junto con las tasas de ascensos y descensos del nivel del mar.

El propósito de analizar una cuenca es interpretar el relleno para así entender la proveniencia del sedimento (fuente), paleogeografía, ambiente depositacional, geología histórica y evaluar el potencial económico del sedimento de la cuenca. Según lo sugerido por Klein (1987), la interpretación del relleno de las cuencas ha evolucionado con mayor auge desde 1960. Los análisis de cuencas incorporan las bases interpretativas de sedimentología, estratigrafía, facies y sistemas de depositación, paleoceanografía, paleogeografía, paleoclimatología, análisis del nivel del mar y mineralogía petrográfica. Las investigaciones recientes en geología sedimentaria y análisis de cuencas se han enfocado particularmente en el análisis de facies sedimentarias, eventos de subsidencia cíclicas, cambios en el nivel del mar, patrones de circulación de los océanos, vida e historia. Algunos de los procesos tectónicos que puede causar la subsidencia de la cuenca son el peso de los sedimentos depositados en la cuenca (carga de sedimentos) y el hundimiento de la cuenca. Estos dos factores (según Boggs, 1995), junto con el nivel del mar, controlan la disponibilidad del espacio en el que los sedimentos se pueden acumular, así como el transporte y deposición de los sedimentos.

### *Geoquímica de las rocas sedimentarias*

Debido a que este trabajo tiene como finalidad evaluar de manera general la homogeneidad química de una muestra compuesta de arcillitas de la Cuenca de Falcón y por ende, determinar su composición química, es importante indagar el estudio de las rocas sedimentarias con un enfoque geoquímico. Para ello, es importante hablar de la *Geoquímica de una roca sedimentaria*. Esta disciplina se ocupa del estudio de los cambios químicos involucrados en la meteorización, transporte, depositación, diagénesis y litificación de los sedimentos, contribuyendo de igual forma al

entendimiento de las rocas sedimentarias tanto clásticas como químicas , (Brownlow, 1996).

La geoquímica de las arcillitas es un área de estudio que ha ido desarrollándose en distintas áreas con mucho énfasis y esfuerzos en el tiempo. Los estudios de geoquímica inorgánica están orientados mayormente a elementos traza, correlación de los elementos con los minerales y distintas fases dentro de las rocas, proveniencia e historia depositacional. Por su parte, los estudios en geoquímica orgánica se enfocan básicamente al entendimiento del desarrollo y formación de los combustibles fósiles, investigaciones sobre los fósiles bioquímicos y otras orientadas a la distribución estratigráfica de los componentes orgánicos en las arcillitas.

En la naturaleza un elemento puede presentarse con diversos estados de oxidación, y esto influirá es su movilidad dentro del medio sedimentario. En ambientes sedimentarios modernos, los elementos traza susceptibles a cambios redox son los más utilizados como indicadores de estas condiciones, ya que éstos exhiben un enriquecimiento considerable en facies laminadas y ricas en materia orgánica, especialmente aquellas depositadas bajo condiciones euxínicas. Esto se debe a que muchos elementos traza tienen múltiples estados de valencia y la forma reducida que existe en condiciones de poco oxígeno se acompleja fácilmente con ácidos orgánicos y por otra parte, todos los elementos traza están afectados por procesos que operan fuertemente bajo condiciones reductoras, (Fragiel, 2006).

Los factores que controlan la geoquímica de una roca sedimentaria pueden incluir la composición de la roca fuente, la meteorización química, el coeficiente hidráulico de los minerales, la diagénesis, el metamorfismo y la alteración hidrotermal, (Fralick y Kronberg, 1997).

Los estudios de geoquímica sedimentaria permiten realizar correlaciones con los ambientes de proveniencia de las rocas sedimentarias. En este sentido, Asiedu (2000) realizó una investigación en la que comparó elementos de una muestra de una localidad específica de Japón con una muestra ya certificada, indicando que si el patrón de distribución elemental de la muestra problema es similar a la distribución del material de referencia se puede interpretar que fue sedimentada o afectada en s ituciones

similares o equivalentes. La realización de gráficas de concentración de dos materiales permite estimar sobre la proveniencia de determinadas muestras a partir de los resultados de la composición química y determinar o inferir el origen al comparar los resultados con muestras de referencias de dichos ambientes geológicos.

Como consecuencia de la revisión teórica se menciona a continuación información relacionada con los materiales de referencia, homogeneidad, métodos analíticos, etc., tomando en consideración que los datos analíticos de composición química de la Muestra Compuesta de Arcillitas de Falcón (MCAF) pueden ser propuestos para la futura creación de un material de referencia representativo de la Cuenca, que estará disponible para uso intralaboratorio en el ICT-UCV.

#### Material de referencia (MR)

Según Varcárcel y Ríos (1995), un método analítico se caracteriza por cuatro cualidades básicas: exactitud, precisión, sensibilidad y selectividad. Con respecto a la exactitud, esta se consigue a partir de los siguientes pasos:

- a) Por comparación de otro método que se considera como de referencia,
- b) Por comparación de otros laboratorios como ejercicios de intercomparación, y
- c) Empleando materiales de referencia certificados.

El empleo de materiales de referencia certificados constituye la opción más simple para estimar la exactitud de un método analítico y detectar fácilmente fuentes de errores sistemáticos. Muchos procedimientos de análisis consisten esencialmente en la comparación de la muestra con un patrón cuya composición sea tan parecida a la de la muestra como sea posible. Debe recurrirse a materiales de referencia con una matriz similar a dicha muestra, (Varcárcel y Ríos, 1995).

Según Kane J. (2001), los materiales de referencia son, por definición, materiales o sustancias que presentan una o más propiedades y cuyos valores son lo suficientemente homogéneos y bien establecidos para ser usados en la calibración de un aparato, para validar un método analítico o para asignar valores a un material o sistema. La exactitud en un material de referencia es más valioso entre laboratorios

cuando la incertidumbre del valor de referencia es lo suficientemente pequeño para que pueda ser ignorado en la propagación de errores para un proceso de medidas totales.

En la actualidad existe un buen número de materiales de referencia y materiales de referencia certificados, que serán definidos más adelante, para contrastar y validar el funcionamiento de aparatos, instrumentos y métodos analíticos. En el campo de la química analítica los materiales de referencia son análogos al sistema de pesas y medidas. Además, uno de los requisitos básicos de estos materiales es asegurar la trazabilidad con el Sistema Internacional de unidades (concretamente con el Kg patrón a través de la escala de peso atómico), (Varcárcel y Ríos, 1995).

Existen en el comercio productos químicos de diversos grados de purezas, la mayor parte de ellos utilizados como sustancias patrón en las estandarizaciones volumétricas. La pureza es difícil de describir cuantitativamente y se recurre a términos como “extremadamente puros”, “cromatográficamente puros”, “triplemente destilados”, etc. Es por esto, que en todo material de referencia se debe ser consciente en que la pureza absoluta es inasequible experimentalmente. La descripción cuantitativa del grado de pureza se puede lograr mediante , (Varcárcel y Ríos, 1995):

- a) La determinación de la concentración de cada uno de los componentes extraños presentes
- b) La determinación de la suma de todas las impurezas

Los materiales de referencia juegan un papel importante en la geoquímica analítica y en las investigaciones ambientales. Al presente, muchos materiales de referencia han sido producidos para apoyar el análisis químico de muestras geológicas y ambientales. Estos son usados como muestras para la calibración y control de calidad, para evaluar y comparar la calidad de manera intralaboratorio, datos de concentraciones e informaciones isotópicas mayormente, (Jochum y Uwe, 2008). Los materiales de referencia se preparan en general, en lotes en los que los valores de sus propiedades se determinan, dentro de los límites de incertidumbre indicados, por medio de mediciones sobre muestras representativas del lote entero , (López, 2008).

La nomenclatura (términos y definiciones) relacionada con los materiales de referencia (MsR) así como sus recomendaciones han sido objeto de consideración por el Comité

de Materiales de Referencia de la Organización Internacional de Estandarización (ISO - REMCO, sus siglas en inglés) y aceptadas por las cuatro organizaciones internacionales implicadas en metrología, (Varcárcel y Ríos, 1995):

- La Comisión Electroquímica Internacional (IEC, sigla en inglés).
- La Organización Internacional de Pesos y Medidas (BIPM, siglas en inglés).
- La Organización Internacional para la Metrología Legal (OIML, siglas en inglés).
- La Organización Internacional para la Estandarización (ISO, siglas en inglés)

Los *materiales de referencia certificados* (MRC) corresponden a un material de referencia acompañado por un certificado, con uno o más valores de propiedades que están validados por un procedimiento técnicamente válido llevado a cabo por un organismo competente, el cual establece la trazabilidad a una realización exacta de la unidad, en la cual los valores de la propiedad están expresados y certificados acompañados por una incertidumbre en un nivel de confianza determinado, (Kane, 2001; Varcárcel y Ríos, 1995).

La Organización Internacional de Estandarización (ISO, por sus siglas en inglés) tiene como misión promover las actividades relacionadas con la normalización a fin de facilitar el intercambio internacional de bienes y servicios, como también, desarrollar la cooperación entre sus miembros en los ámbitos de la propiedad intelectual, científicos, tecnológicos y la actividad económica, (Kane y Potts, 1997). Debido a esto, el presente trabajo tiene como finalidad emplear los datos adquiridos de manera intralaboratorio, considerando a la misma (muestra MCAF) por el Instituto de Ciencias de La Tierra – UCV.

Para el caso de la validación de métodos de mediciones se realizan repetidas mediciones sobre un material de referencia para establecer no sólo la veracidad de los resultados de las mediciones, sino también los límites de repetibilidad y reproducibilidad del método. En el caso de la asignación de valores para un material o propiedad de l mismo, a los efectos de la validación del método, es más significativa sobre la base de la veracidad de los resultados de varios materiales de referencia de una matriz variada

en el lugar de un solo material de referencia. Una medida estándar puede ser considerada en el contexto de esta investigación como un material de referencia destinado a definir las concentraciones de una muestra geoquímica determinada para servir como un valor de referencia, (Kane, 2001).

Un MRC representa un estándar de medición metrológico más alto que un material de referencia, ya que un MRC debe ser caracterizado por técnicas de precisión demostrables (que cumplan con el principio de la trazabilidad) y deben ser acompañados por un certificado que indique la incertidumbre en valores certificados (a un determinado límite de confianza), (Kane y Potts, 1997). Actualmente hay un incremento en la necesidad de caracterizar materiales de referencia y materiales de referencia certificados para el análisis de elementos con el fin de satisfacer los requerimientos para nuevas aplicaciones y técnicas analíticas, (Jochum, 2008).

Si bien la Guía ISO 30:1992 reconoce que no todos los materiales de referencia son materiales de referencia certificados, mientras que la Guía ISO 33-35 se centra casi exclusivamente en materiales de referencia certificados, legalmente producidos por organismos certificadores reconocidos. De hecho, muchos de los materiales de referencia utilizados ampliamente en los laboratorios de analítica no son producidos por organizaciones que están formalmente constituidos como organismos de certificación, (Kane y Potts, 1997), es por esto, que para que un material de referencia certificado pueda o sea comercializado debe cumplir con ciertos requisitos que están agrupados en dos categorías; estas son:

Requisitos básicos:

- a) Estabilidad
- b) Exactitud
- c) Homogeneidad
- d) Trazabilidad

Requisitos adicionales:

- a) Precisión
- b) Similitud con la matriz de las muestras

En la presente investigación se evaluará la homogeneidad química de una muestra compuesta de arcillitas (MCAF) con el propósito de crear en un futuro un material de referencia; sin embargo, dicho material podrá ser empleado por los laboratorios del Instituto de Ciencias de La Tierra – UCV cuando así lo requieran. Cuando esta muestra sea utilizada de esa manera es considerada entonces como un material de referencia de uso intralaboratorio.

Un *material de referencia intralaboratorio* (MRI) no es más que un material preparado por un laboratorio para su exclusivo uso interno, (Varcárcel y Ríos, 1995).

### Muestras compuestas

En la actualidad, las muestras compuestas de sedimentos representativos de sistemas geológicos son una excelente herramienta para la distinción entre un sistema y otro. La facilidad de transporte de las arcillitas, su baja tasa de sedimentación y una granulometría reducida le permiten recolectar toda la información de los procesos sedimentarios (geología y la litología que las afectan), permitiendo que los estudios de sistemas complejos sean más útiles y diferenciables, (Boggs, 1992).

Una muestra compuesta es aquella que resulta de la suma de un conjunto de muestras puntuales para constituir una muestra única. Un ejemplo es el muestreo de varios fragmentos calcáreos tomados en varios puntos de un afloramiento para constituir una muestra compuesta con el fin de determinar el contenido de CaO, MgO, u otros , (Goso, 2008).

Conviene recordar que del muestreo (tipo y cantidad de muestras) dependerá la representatividad de un conjunto de rocas que se pretende conocer, y que una selección no apropiada del tipo de muestreo no podrá ser corregido por ningún procedimiento analítico posterior, por más sofisticado o exacto que sea , (Goso, 2008).

Las muestras de arcillitas de las formaciones geológicas que serán objeto del análisis químico y que conforman a su vez a la Muestra Compuesta de Arcillitas de Falcón (MCAF) y a la cual se le evaluará la homogeneidad química en esta investigación fueron las siguientes: Paraíso, Pedregoso, Pecaya, Agua Clara, Cerro Pelado,

Querales, Socorro y Urumaco; correspondientes a la sección del Oligoceno medio a Mioceno tardío.

Por otro lado, el **DR-N** (diorita), el **UB-N** (serpentinita), el **GA** (granito) y el **ZW-C** (zinwaldita), son los materiales geológicos estándares internacionales que serán empleados como referencia para la representatividad y validación de la metodología a emplear. Estos materiales se encuentran en el Instituto de Ciencias de La Tierra - UCV.

En el presente trabajo se evaluará la homogeneidad química de la muestra compuesta de arcillitas, para ello, es importante delimitar el concepto de esta *propiedad química* que poseen o no la muestra. *La homogeneidad* significa que para un mismo material, no existen diferencias en el valor determinado entre n i dentro de diferentes envases, ampollas, frascos, etc. De tal modo que la homogeneidad resulta un requisito absolutamente indispensable siendo necesario llevar un estudio exhaustivo previo sobre esta característica, (Varcárcel y Ríos, 1995).

Las pruebas de homogeneidad dependerán de la naturaleza del material y de los componentes que se van a certificar, (Varcárcel y Ríos, 1995). Debido al objetivo principal en el presente trabajo, evaluar la homogeneidad química de la muestra MCAF, se definirá el término de homogeneidad en relación a la química.

*La homogeneidad química* se define como el grado en el cual una propiedad (como la concentración elemental, por ejemplo) o constituyente está uniformemente distribuido a lo largo de una cantidad de material. Un material puede ser homogéneo con respecto a un analito o a una propiedad pero heterogéneo con respecto a otra. El grado de heterogeneidad (lo opuesto a homogeneidad) es el factor determinante del error de muestreo, (IUPAC, 2008).

Según la IUPAC, el error total de muestreo (diferencia entre la estimación a partir de una muestra y el valor de la población) es asociado al uso de sólo una fracción de la población y la extrapolación al conjunto a diferencia de los análisis o prueba de errores. Se debe a una falta de homogeneidad en la población de las muestras iniciales.

En el análisis químico (según la IUPAC), el resultado de la prueba final refleja el valor únicamente como existe en la porción de ensayo. Usualmente se supone que ningún error de muestreo se presenta en la preparación de la muestra de laboratorio, por lo

tanto, el error de muestreo está generalmente asociado exclusivamente con la variabilidad de la muestra de laboratorio. El error de muestreo está determinado por la reproducción de las muestras de laboratorio, de sus múltiples análisis y lo asociado con el error analítico el cual debe ser aislado por el procedimiento estadístico del análisis de la varianza.

### Trazabilidad de las mediciones

La trazabilidad es la propiedad del resultado de una medida o el valor de un estándar que puede estar relacionado a referencias establecidas, usualmente nacionales o internacionales, a través de una cadena ininterrumpida de comparaciones, teniendo también todas sus incertidumbres establecidas. La trazabilidad, en principio, permite que la repetitividad de una medición se transfiera de los laboratorios de metrología de primera a todos los demás. Un material de referencia debe utilizarse en primer lugar, cuando se establezca la trazabilidad mediante un material de referencia certificado, ya que es probable que exista un menor número de comparaciones necesarias en las medidas de trazabilidad, siendo allí cuando se demuestra a través de un material de referencia. De hecho, una de las principales dificultades es que la trazabilidad de muchas medidas analíticas depende de la selectividad del procedimiento analítico, (Kane y Potts, 1997).

Futuros trabajos serán requeridos para determinar exactamente como la trazabilidad de valores de composición química certificados pueden ser demostrados a las unidades base del Sistema Internacional (SI), o incluso si ello es apropiado en todos los casos. La declaración de incertidumbre para cada medición debe incluir una estimación del error sistemático en los resultados analíticos, así como la forma rutinaria de reportar la reproducibilidad de componentes e incertidumbres, (Kane y Potts, 1997).

### Criterios de calidad

Con la finalidad de realizar un aporte para la generación de un material de referencia a partir de la Muestra Compuesta de Arcillitas de la Cuenca de Falcón mediante la

caracterización química (determinando elementos mayoritarios, minoritarios y traza, y evaluando de la homogeneidad química), la cual será de uso interno por el Instituto de Ciencias de La Tierra, se establecen algunos parámetros y herramientas estadísticas para el tratamiento de los resultados de los análisis obtenidos en esta investigación. De esta manera, se espera obtener una medida de la veracidad y confiabilidad de los datos composicionales reportados.

Entre los criterios validos y manejados como herramientas estadísticas que ayudan a certificar resultados analíticos considerando la calidad de ellos, se tienen:

- *Exactitud*: Por tanto, la exactitud se expresa como suma de dos términos: la precisión (que tiene en cuenta la variabilidad de los resultados) y la veracidad (es decir, que los resultados no tengan un error sistemático), (Harris, 1991). En la práctica, la veracidad de los resultados se comprueba utilizando referencias adecuadas: materiales de referencia certificados (CRM), métodos de referencia, etc., (Riu, 2000). El término exactitud implica una combinación de componentes aleatorios y un error sistemático o sesgo, (Harris, 1991).

Este término también denota la proximidad de una medida al valor verdadero o aceptado; no obstante, esta relacionado con la apreciación del instrumento de medida y los errores sistemáticos, (Miller y Miller, 2001). La exactitud es calculada así:

$$E = [X_i - X_t]$$

Donde,  $X_i$ : Valor calculado, y  $X_t$ : Valor teórico

Para el cálculo de un determinado método analítico es:

$$\text{Sesgo} = [X_{\text{prom}} - X_t]$$

$$\text{Veracidad relativa} = [\mu' - X_{\text{teórico}}]$$

Donde,  $\mu'$  es para un N mayor a 30

- *Precisión*: Indica la repetibilidad de las medidas dentro de un conjunto, es decir, la dispersión de los resultados respecto al valor central. Los mejores indicadores de dispersión y los más usados como medidas de precisión son la desviación estándar y la desviación estándar relativa, (Minkkinen, 1986).

$$D_x = [X_i - \bar{X}]$$

La precisión se refiere a la similitud entre los valores medidos entre sí, esta relacionada con los errores indeterminados o casuales. La exactitud implica la comparación con relación a un valor verdadero o aceptado, en contraste con la precisión que compara un resultado con el mejor valor de varias medidas hechas de la misma manera, (Skoog, 2007).

- *Sesgo*: El error sistemático total (sabiendo que pueden existir varias fuentes de errores sistemáticos, algunos positivos y otros negativos) es el denominado *sesgo*. Por otro lado, el error cometido al analizar varias veces una muestra con un método analítico no es siempre el mismo ya que los errores aleatorios hacen que el error cometido en cada uno de los análisis sea diferente, (Maroto A. *et al.*).

- *Incertidumbre*: La incertidumbre de un resultado es un parámetro que describe un intervalo dentro del cual se espera que se encuentre la cantidad medida, teniendo en cuenta todas las fuentes de error. El concepto se encuentra muy asentado en las medidas físicas, (Miller y Miller, 2002).

Maroto y colaboradores (1993), definen la incertidumbre como un parámetro, asociado al resultado de una medida, que caracteriza el intervalo de valores que puede ser razonablemente atribuidos al mensurando. En esta definición el mensurando indica: la propiedad sujeta a medida.

Los datos analíticos que presentan errores aleatorios y sistemáticos pueden tener su origen en el instrumento, en el método y/o en causas personales. Los errores debidos al muestreo son únicos en el sentido de que no se controlan con el uso de estándares, blancos o mediante un control estricto de las variables experimentales de acuerdo a los objetivos del estudio a realizar. Por esta razón los errores de muestreo se tratan normalmente por separado de otras incertidumbres asociadas con un análisis, (Skoog, 2007).

- *Errores*: En general se supone que si se pudiera tener una medida perfecta, la cantidad o valor del mensurado caracterizaría a la magnitud particular que se quiere medir. Esta cantidad difiere del resultado de la medición por una cantidad que será el

error de medición. Entre los errores más usuales se tienen los instrumentales, los errores del método, los debidos a agentes externos y los debidos al observador, (Llatas, 2004). Según Skoog (2007), los errores que se producen al medir una magnitud determinada pueden provenir de de :

- \* La magnitud que se mide
- \* El equipo utilizado
- \* El operados que realiza la medida

Los errores inherentes a una medida se pueden clasificar, según su origen como *errores determinados e indeterminados*. Un error determinado es aquel que puede calcularse, mientras que el error indeterminado es debido a acciones fortuitas. El efecto de un error indeterminado sobre una serie de valores puede, a menudo, ser reducido a límites aceptables, pero nunca puede ser enteramente evitado, (Goncalves, 2000).

Un error determinado o sistemático son los producidos por imperfecciones en el instrumento de medidas o por deficiencias en el método experimental. Este tipo de error puede ser constante o variar de forma regular, tendiendo también, a dar valores reproducibles. Por otro lado, los errores indeterminados son aquellos de observación producidos por descuidos momentáneos del experimentador o por pequeñas variaciones en las condiciones de experimentación, (Skoog, 2007).

### Análisis exploratorio de datos

El estudio de los patrones y distintos comportamientos de datos obtenidos con el objeto de proponer modelos estadísticos que nos ayuden a interpretar los datos mediante un conjunto de técnicas gráficas y numéricas, se conoce como *análisis exploratorio de datos*. Para la investigación a desarrollar se manejarán datos continuos puesto que corresponden a concentraciones de analitos. Los datos continuos son el producto de mediciones de variables que toman valores en un intervalo de números , (Llatas I., 2004).

Técnicas sencillas de representar datos cuando se estudian muestras grandes o pequeñas en cuanto al número de medidas y frecuencia de los mismos, son los

histogramas y *gráfico de cajas y bigotes*; siendo este último (según Miller y Miller, 2002), el gráfico consta de un rectángulo (la caja) con dos líneas (los bigotes) que se extienden desde los bordes opuestos de la caja, y otra línea adicional dentro de la caja, cruzándola en paralelo a los mismos bordes. Los extremos de los bigotes indican el recorrido de los datos, los bordes de la caja a partir de los cuales salen fuera los trazos representan los cuartiles superior e inferior, y la línea que cruza la caja representa la mediana de los datos. Por otro lado, los histogramas, de manera sencilla, no es más que un gráfico de barras en el que los resultados de medidas repetidas se agrupan por intervalos de magnitud a lo largo del eje horizontal, y por frecuencia, en eje vertical, (Skoog, 2007).

El manejo y construcción generalmente dependen y se relacionan con parámetros estadísticos como: la desviación estándar, la desviación estándar relativa, varianza y media principalmente; definidos a continuación, (Skoog, 2007):

- *Media*: Sinónimo de media aritmética o promedio. Se utiliza para informar de lo que se considera el valor más representativo de un conjunto de medidas.

$$\mu = 1 / N \quad X_i$$

- *Varianza*: ( $s^2$ ), Estimador de la precisión que consiste en el cuadrado de la desviación estándar.

$$\sigma_t^2 = \sum_{i=1}^N \sigma_i^2$$

- *Desviación estándar*: a) absoluta: Estimador de la precisión de un valor que se basa en la desviación entre cada uno de los elementos de un conjunto y la media de ese conjunto; b) de la muestra (desviación estándar): Estima la precisión que se basa en las desviaciones de los datos individuales con respecto a la media,  $X_{media}$ , de una muestra finita; y c) de la población, ( ): parámetro de precisión que, en principio, se basa en una población que contiene un número infinito de medidas. Las siguientes ecuaciones muestran el estadístico para cuando N es menor o igual a 30 y cuando mayor que 30.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \mu)^2}{N}}$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}{N-1}}$$

- *Desviación estándar relativa (DER)*: Desviación estándar dividida entre el valor de la media de un conjunto de datos. Cuando la DER se expresa como porcentaje, se conoce como el coeficiente de variación.

$$CV = S / X_{\text{promedio}} * 100$$

### Medidas numéricas

Un gráfico puede ser sumamente informativo pero a veces es necesario resumir los datos de manera numérica de manera que se pierda la mínima información. Llatas, (2004), indica que estas pueden pensarse como el resultado de una función evaluada en el conjunto de datos. Para un conjunto de datos lo que se plantea en primer lugar es la localización del rango de esos posibles valores, y en segundo lugar, cuán grande es ese rango de posibles valores y como se dispersan los valores alrededor de un valor central.

Dentro de las medidas numéricas, en el análisis exploratorio de datos se tienen las medidas de localización (teniendo entre las más comunes la media muestral, la moda, la mediana y la media truncada), las medidas de dispersión, utilizadas para cuantificar el tamaño del intervalo en donde los datos obtenidos de la observación de un fenómeno se encontrarían (el rango, el rango intercuartil, la desviación estándar y la varianza muestral vienen siendo las más comunes) y la desviación estándar relativa, (Llatas, 2004).

### Análisis de la varianza

El análisis de la varianza (abreviado con frecuencia como: ANOVA) es una técnica estadística muy potente que se utiliza para separar y estimar las diferentes causas de variación. Para separar la desviación debida al error aleatorio de cualquier otra

variación que venga provocada al cambiar el factor de control. De este modo se puede contrastar si una alteración del factor de control conduce a diferencias significativas entre los valores medios obtenidos, (Miller y Miller, 2002).

De acuerdo con el método para comprobar dos medias y contrastar si diferían significativamente, Miller y Miller (2002), establecen que en el trabajo analítico se suelen presentar a menudo comparaciones en las que intervienen más de dos medias. En cualquier ejemplo de comparación de resultados de análisis utilizando un mismo método, a condiciones distintas y por operadores distintos, se tiene que en cualquiera de los casos hay dos posibles fuentes de variación. La primera, que siempre está presente, es debida al error aleatorio en la medida ; mientras que la segunda fuente de variación posible, se debe a lo que se conoce como *factor controlado o de efecto fijo*.

En otras palabras, este procedimiento tiene el objetivo de identificar variables independientes importantes en un experimento y determinar cómo actúan entre sí y afectan a la respuesta, (Chou, 1977). Considerando en muchas ocasiones la distribución de la población y la obtención de muestras al azar junto con la información propia que se tenga de la muestra o población, se hará énfasis en lo que son las hipótesis estadísticas.

#### Hipótesis estadísticas (hipótesis nula y alternativa)

Se puede especificar una *hipótesis* dando el tipo de distribución y el valor (es) del parámetro (s) que la definen. En términos generales, es un supuesto acerca de la distribución de una variable aleatoria. Una forma cómoda de especificar lo que se requiere de un procedimiento de prueba es concentrar la atención en dos conjuntos posibles de valores del parámetro, o dos hipótesis estadísticas (*hipótesis nula*, designada por  $H_0$ , e *hipótesis alternativa*, designada por  $H_1$ , respectivamente), (Chou, 1975). La  $H_0$  es la que se adopta mediante la cual un método analítico no está sujeto a errores sistemáticos. El término *nulo* se emplea para indicar que no hay otra diferencia entre el valor observado y el conocido que la atribuye a la variación aleatoria, (Miller y Miller, 2002). Aquí  $H_0$  es el conjunto de hipótesis simples que, si cualquiera de ellas es

cierta (aceptando  $H_0$  y actuando de acuerdo con ello) un acto mejor;  $H_1$  es el conjunto de hipótesis simples que, si cualquiera de ellas es cierta, (Chou, 1977).

Suponiendo que esta hipótesis nula es verdadera, la teoría estadística se puede emplear para calcular la probabilidad de que la diferencia observada (o una superior a ella) entre la media muestral y el verdadero valor,  $\mu$ , se deba solamente a errores aleatorios, (Miller y Miller, 2002). En otras palabras, una hipótesis nula “nulifica” el efecto de un tratamiento y corresponde a la ausencia de efectos de la variable que se investiga, (Chou, 1977).

### Tipos de errores

El error que existe cuando aparece un porcentaje determinado de riesgo (a un nivel de confiabilidad determinado) de que se rechazará la hipótesis nula *incluso aunque sea verdadera*, se conoce como *error de Tipo I*. Ahora, cuando el error se mantiene (así se aplique reducción del nivel de confiabilidad), y además, con este error se puede mantener una hipótesis nula aún cuando sea falsa, se denomina *error Tipo II*. Para conocer los tipos de errores se tienen que considerar las pruebas de hipótesis y el contraste de significación, siendo este último, no más que una aproximación que contrasta si son significativas las diferencias entre los dos resultados, o si se pueden justificar sólo por variaciones aleatorias, (Miller y Miller, 2002).

### La distribución normal de los datos

Los datos de un estudio determinado son representados básicamente mediante una gráfica que consiste en una curva simétrica acampanada que se extiende indefinidamente en ambas direcciones, positiva y negativa. La frecuencia relativa con que una variable tomará valores entre dos puntos es el área bajo la curva comprendida entre los dos puntos del eje horizontal; también se considerará que no todas las distribuciones acampanadas simétricas son distribuciones normales, (Dixon, 1965).

Una distribución normal tiene como parámetro  $\mu$  y  $\sigma$  en el sentido que el área bajo su curva de densidad (probabilidad normal) es definida completamente por los valores de

$\mu$  y  $\sigma$ , (Chou, 1975). Dentro de las pruebas de normalidad de una distribución de datos se tienen: la prueba de Anderson-Darling, Darling-Pearson, Kolmogorov-Smirnov y Shapiro & Wilk; siendo esta última la empleada en el presente proyecto, la cual será discutida en la parte de metodología experimental.

### Límites de confianza para muestras pequeñas

Una vez que se conoce la forma de la distribución muestral se puede ahora volver al problema de utilizar una muestra para definir el intervalo dentro del cual se pueda suponer de manera razonable que se encuentra el valor verdadero (suponiendo que no existen errores sistemáticos). Tal intervalo es conocido como el *intervalo de confianza* y los valores extremos de dicho intervalo se llaman *límites de confianza*. El término *intervalo de confianza* implica que podemos afirmar con un grado de confianza dado, es decir, con una cierta probabilidad, que el intervalo de confianza sí incluye el valor verdadero, (Miller y Miller, 2002). Para muestras pequeñas, los límites de confianza de la media vienen dados por:

$$\bar{x} \pm t_{n-1} s / \sqrt{n}$$

Donde:  $t_{n-1}$ : t de student; S: desviación estándar y, n: número de datos

## **MARCO GEOLÓGICO**

Con el fin de conocer más a detalle el origen, proveniencia y margo geológico asociado a las muestras que conforman la Muestra Compuesta de Arcillitas de Falcón, objeto de estudio en el presente trabajo, se incluirá en esta sección una breve descripción de las formaciones geológicas que fueron muestreadas en investigaciones previas y así establecer relación con los resultados experimentales .

### **Ubicación y fisiografía del estado Falcón y la Cuenca Central**

El estado Falcón se ubica al occidente de Venezuela (ver figura 1), este limita al norte con el Mar Caribe y las Islas de Aruba y Curazao; al sur con los estados Lara y Yaracuy, mientras que, al este tiene al Mar Caribe y al oeste el Estado Zulia. Según Díaz de Gamero (1976), la región falconiana, exceptuando a la península de Paraguaná, se subdivide fisiográficamente en cuatro fajas longitudinales, aproximadamente paralelas a la costa norte y que son, de norte a sur: la llanura costera, la serranía de San Luis y sierras asociadas al oeste, la llanura central o depresión de Pecaya y la cordillera de Churuguara. La región objeto de este estudio (cuenca central) se encuentra en la llanura central y limita al norte y al sur con las sierras de San Luis y Churuguara, respectivamente.



Figura 1. Ubicación geográfica del Estado Falcón.

### **Cuenca de Falcón**

De acuerdo con las teorías más recientes sobre la evolución tectónica de la Cordillera del Caribe, el relleno de la Cuenca de Falcón durante el ciclo Terciario Superior (según González de J. en 1980) representa la sedimentación para -autóctona desarrollada de modo preferente durante el Oligoceno y Mioceno (sobre un alóctono emplazado en el borde septentrional de la plataforma epicontinental), cerca na al extremo noreste de Los Andes venezolanos. En Venezuela occidental y en la región de Falcón el Eoceno superior representa un período de erosión. En Falcón no afloran litologías más antiguas que el Oligoceno. Únicamente en el extremo oriental de esta cuenca se conoce un intervalo de lutitas marinas del Eoceno superior.

Una de las teorías más reconocida es la de un modelo tectónico que incluye el evento Jurásico de rifting, el evento metamórfico y de levantamiento del Cretácico, en el cual los cinturones tectónicos del norte de Venezuela son alóctonos, siendo a su vez deformados como producto de la colisión de un microcontinente y un arco de isla (Placa del Caribe) contra el oeste-noroeste de Suramérica, pero que por el ángulo de oblicuidad en la dirección de choque fueron transportados transpresionalmente hacia el noreste, hasta el momento en el cual ocurre la colisión con la Plataforma de las

Bahamas variando el transporte hacia el este, dando lugar a la máxima deformación en Venezuela, que puede evidenciarse por un desarrollo de cuencas sedimentarias Oligocenas (pull-apart) y un adosamiento de territorios hacia la región norte de Venezuela de carácter alóctono, (Ostos, 1990).

La Cuenca de Falcón del Oligoceno-Mioceno es una cuenca sedimentaria insaculada, individualizada después del período orogénico del Eoceno superior, la cual comenzó a recibir sedimentos marinos probablemente en el Oligoceno inferior, alcanzó su mejor desarrollo durante el Oligoceno medio y superior y el comienzo del Mioceno inferior y se relleno durante el lapso subsiguiente, de forma que vino a perder sus características peculiares hacia el comienzo del Mioceno medio, (González de J., 1980).

A continuación se presenta una descripción general de las formaciones que constituyeron parte de las unidades geológicas muestreadas para generar la muestra compuesta MCAF, de la más antigua a la más joven, se tienen:

### **Formaciones geológicas**

- *Formación El Paraíso*: Esta está constituida por lutitas negras con intercalación de capas de carbón y areniscas cuarzosas. La localidad tipo se encuentra en El Paraíso, quebrada El Paraíso, distrito Bolívar. La formación, se divide en dos miembros, uno inferior y otro superior. El miembro inferior se caracteriza por areniscas, ligeramente calcáreas y moderadamente endurecidas. Por su parte, el miembro superior se caracteriza de areniscas cuarzosas bien endurecidas y silicificadas, (Díaz de Gamero, 1976). La litología típica incluye, además de las areniscas, conglomerados más o menos endurecidos, formados mayormente por guijarros de ftanita negra y otros tipos de rocas, cementados por material calcáreo, (Díaz de Gamero, 1976).

- *Formación Pecaya*: Comprende el espeso cuerpo de lutitas oscuras que ocupa la parte central de la cuenca de Falcón y suprayace a la formación el Paraíso. También está descrita como una unidad de lutita oscura comprendida entre las areniscas de San Juan de la Vega y las calizas de Pedregoso. Consiste esencialmente de lutitas gris oscuro, generalmente físilas y limolíticas, a veces calcáreas, con ocasionales interstratificaciones de areniscas y calizas bioclásticas, y capas delgadas. La parte

más inferior de la formación es calcárea en toda su extensión, pero esta característica es especialmente marcada en la región central, al sur de las colinas de El Paraíso, (Díaz de Gamero, 1976).

- *Formación Pedregoso*: La localidad tipo se encuentra a orillas de río Mitare, a la desembocadura de la quebrada Horqueta. La litología consiste en lutitas con intercalaciones rítmicas de calizas y, en menor proporción, de areniscas y limonitas. Las lutitas son duras, de color gris oscuro, limosas y muy calcáreas. En la parte basal de algunas capas, los clastos son de tamaño conglomerático y pueden observarse los fragmentos de corales y de foraminíferos grandes, además de gruesos granos de cuarzo y ftanita negra, (Díaz de Gamero, 1976).

- *Formación Agua Clara*: Está caracterizada por lutitas de carácter muy uniforme, rara vez calcárea de color gris a marrón con manchas rojas y violáceas, con ocasionales intercalaciones delgadas de areniscas de grano fino y calizas arcillosas fosilíferas, (Díaz de Gamero, 1976). Consiste predominantemente en arcillitas grises oscuras, ligeramente calcáreas, pobremente laminadas con delgados niveles de limonitas, (Hambaleck et al, 1993). Las areniscas son de color canela a gris verdoso, limosas, compactas y calcáreas. Las calizas son delgadas, arcillosas, fosilíferas, de color gris oscuro que meteoriza a marrón. En las cercanías del poblado de Agua Clara, en el río Mitare, distrito Democracia, estado Falcón, (Léxico PDVSA).

- *Formación Cerro Pelado*: Está caracterizada por la presencia de potentes estratos arenosos intercalados con limolitas, arcillitas y lechos carbonosos, (Hambaleck, et al, 1993). La Formación Cerro Pelado en su área tipo está compuesta de areniscas intercaladas con lutitas y algunos lignitos, especialmente abundantes en su parte superior. Las areniscas son ferruginosas, de grano fino a grueso y moderadamente duras. Las lutitas son de color gris azul a gris oscuro, arenosas, yesíferas, micáceas, ferruginosas y carbonosas, (Léxico PDVSA; Guerra E., 2002).

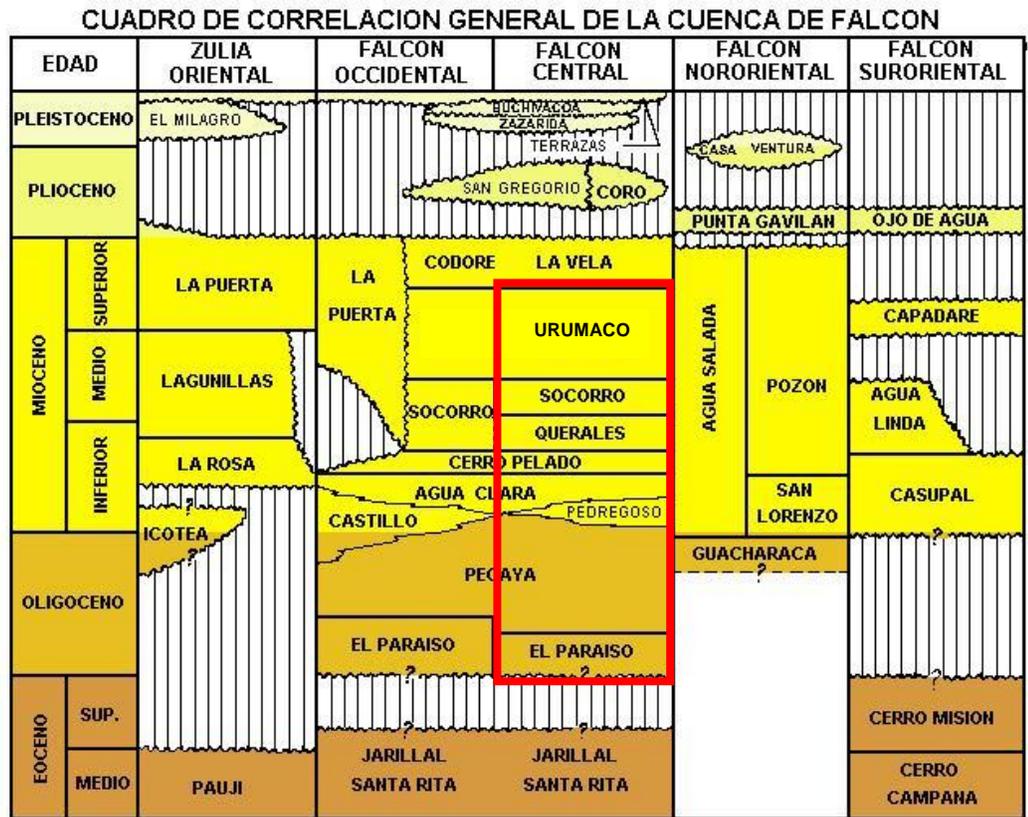
- *Formación Querales*: Consiste básicamente en un intervalo lutítico situado entre las formaciones Cerro Pelado y Socorro, transicional entre ambas formaciones, cuya afinidad con Cerro Pelado está mostrada por la presencia de algunas arenas delgadas con marcas de oleaje, costras ferruginosas y delgados intervalos ligníticos, (Díaz de

Gamero, 1976). La localidad tipo está en la quebrada Querales, afluente occidental del río Mitare, distrito Miranda del estado Falcón. Las lutitas son de mayores espesores individuales hacia la parte superior de la Formación, tienen concreciones y nódulos ferruginosos y son micro y macrofósilíferas. Las areniscas son de grano fino; son localmente limosas y ocasionalmente calcáreas, (Léxico PDVSA).

- *Formación Socorro*: La localidad tipo se localiza en los alrededores del caserío El Socorro, al sur de Urumaco, distrito Democracia, estado Falcón, (Léxico PDVSA). Se caracteriza por ser una secuencia de alternancia de areniscas generalmente espesas, arcillitas, limolitas, calizas delgadas y niveles carbonosos. Se presentan 3 miembros informalmente definidos. El inferior consiste en una alternancia de areniscas, limolitas y arcillitas; el miembro medio es de litología alternante de calizas, areniscas, arcillitas, limolitas y niveles carbonosos y el miembro superior presenta características similares al miembro inferior pero contiene escasos niveles calcáreos, (Hambaleck et al, 1993, Fragiol S., 2006).

- *Formación Urumaco*: Esta formación está dividida en tres miembros: uno superior, uno intermedio y uno inferior. El miembro inferior es lutítico limoso. El litotipo más abundante es el de las lutitas, de las cuales se presentan dos tipos, que ocurren igualmente en toda la formación. El miembro intermedio es lutítico arenoso calcáreo. Las lutitas son semejantes a las del miembro inferior. Las lutitas del miembro inferior son de color gris son microfósilíferas, bioturbadas, con concreciones ferruginosas y un mayor contenido carbonoso que las correspondientes del miembro anterior, concentrado en delgados niveles o lentes. El miembro intermedio varía de areniscas conchíferas hasta calizas coquinoideas consolidadas arenosas, frecuentemente bioturbadas, con concreciones ferruginosas y costras ferruginosas en el tope de las capas. Por su parte, el miembro superior es lutítico arenoso, siendo estas generalmente de color gris, frecuentemente limosas, intercaladas con delgadas areniscas con costras de oxidación y niveles carbonosos, (Léxico PDVSA; Villaroel V., 2007).

A continuación se muestra en la figura siguiente el cuadro de correlación general de la cuenca de Falcón, con énfasis de la parte central (considerando en dicha figura las edades del Oligoceno – Mioceno medio-tardío).



Tomado de: M. L. DIAZ DE GAMERO (1977)

Figura 2. Cuadro de correlaciones de la Cuenca de Falcón (tomado de Díaz de Gamero, 1977)

## ANTECEDENTES

Gracias a los numerosos estudios realizados en la Cuenca de Falcón, se cuenta actualmente con una gran cantidad de información inherente a sus características geológicas, geoquímicas, quimioestratigráficas e incluso de geoquímica orgánica para algunas de las formaciones presentes en esta. Específicamente los estudios se han orientado muy particularmente a la cuenca para el período geológico Oligoceno – Mioceno. En este sentido, se pretende caracterizar químicamente una muestra geológica compuesta de arcillitas de la cuenca central del estado, con el objeto de obtener datos composicionales que sean propuestos como una caracterización preliminar para un material de referencia geológico del tipo intralaboratorio.

Dentro de los antecedentes nacionales o locales previas al ámbito de este trabajo de investigación, solamente se contó con la actual caracterización de esta misma muestra (MCAF) que se llevó a cabo en el Instituto de Ciencias de La Tierra - UCV por Escorcía (2009). Adicional a esto, se contó con algunos antecedentes relativos a quimioestratigrafía y otros internacionales sobre materiales de referencia de muestras geológicas.

### **Nacionales**

**Escorcía L.** en el 2009, realizó la preparación y caracterización mediante la determinación de fósforo, carbono total, análisis de pérdida al rojo, humedad y evaluación de la homogeneidad física de las “Muestras Compuestas de Arcillitas de la cuenca Central de Falcón” (MCAF); obteniendo como resultados que la homogenización física es confiable a un 95 %, estableciendo de igual manera, que los resultados son indistinguibles entre sí. Los resultados fueron obtenidos mediante herramientas estadísticas como prueba de normalidad y la F de una cola Kolmogorov - Smirnov y Shapiro-Wilks, obteniendo que la hipótesis nula se cumpliera, y por lo tanto, la muestra fuese homogénea.

**Savier F.** en el 2006, llevó a cabo una caracterización quimioestratigráfica de los litotipos de grano fino (lutitas) de la Formación Socorro, Cuenca Central de Falcón, con el propósito de determinar las condiciones redox y paleoclimáticas que prevalecieron durante la depositación de esta secuencia sedimentaria. Utilizó métodos como la fusión alcalina, técnicas como la espectroscopia de absorción atómica (EAA), fluorescencia de rayos X (FDRX) y un analizador coulombimétrico de carbono. Delimitó y caracterizó geoquímicamente cuatro quimiofacies. Los resultados sugirieron que la unidad sedimentaria en estudio se depositó en períodos alternos entre condiciones óxicas y disóxicas-subóxicas, diferenciados estos litotipos finos por quimiofacies; expresando también que las concentraciones elementales son similares a las lutitas a nivel mundial.

**Salas M.** en el 2006 realizó la caracterización quimioestratigráfica de la Formación Pecaya (Oligoceno), en la Cuenca Central de Falcón, con la finalidad de establecer las condiciones redox y sus variaciones redox a lo largo de la secuencia. Mediante técnicas de fusión y EEO-IAP, define e identifica un total de tres asociaciones: redox-carbonática, clástico-arcillosa y clástico-arenosa. También concluyó que la mayoría de los elementos en los sedimentos determinados de la formación se comportan como inmóviles; y que la concentración de elementos mayoritarios, minoritarios y traza en las lutitas de la formación son similares a los reportados para las lutitas provenientes a nivel mundial.

**Ávila Y.** (2006), realizó un estudio quimioestratigráfico de los litotipos de grano grueso de la Formación Socorro en la Cuenca Central de Falcón con el fin de conocer la composición de la roca fuente de los sedimentos y las condiciones ambientales que prevalecieron durante la depositación de los mismos. Con el estudio determinó que la Formación Socorro corresponde a un ambiente tectónico de margen continental activo y con una fuente mixta de sedimentos cercana a la cuenca, mientras que para el tope de la unidad, las areniscas se depositaron en medios cada vez más alejados del mar, yendo desde arenas de playas y anteplayas, barras litorales y submarinas hasta arenas de plataforma interna y media.

En el 2002, **Guerra E.** en su trabajo especial de grado tuvo como objetivo principal caracterizar quimioestratigráficamente la sección inferior del Mioceno de la formación

Cerro Pelado mediante la determinación de las concentraciones elementales (mayoritarios, minoritarios y traza) haciendo uso de la técnica del EEO -IAP principalmente. La identificación y caracterización de las quimiofacies fueron realizadas a través de estadística multivariada y estadística descriptiva clásica, así como relaciones interelementales y criterios geoquímicos. Obtuvo que la Formación Cerro Pelado se compone de una sola quimiofacies; la composición de la fuente de sedimentos es básicamente metamórfica de origen félsico, manteniéndose constante a lo largo de toda la sección, y las condiciones de depositación fueron óxicas, aunque con algún control redox.

### **Internacionales**

**Jochum K. y Nohl Uwe** (2008), realizaron una investigación titulada “Reference materials in geochemistry and environmental research and the GeoReM database”, en la cual destacan que en todos los campos de los análisis de muestras geoquímicas y ambientales, los materiales de referencia desempeñan un papel cada vez más importante, por estos, que todo investigador o proveedor de un resultado analítico debe documentar el proceso de medición utilizado a fin de establecer vínculos de trazabilidad. Para la mayoría de las técnicas analíticas, como la fluorescencia de rayos X (FRX), espectrometría de masas de iones secundarios, etc., la exactitud de las mediciones depende de la calibración contra materiales de referencia para garantizar la comparabilidad en el tiempo y entre los laboratorios. Es por esto que existe la necesidad de caracterizar materiales de referencia para los elementos isótopos, a fin de satisfacer las necesidades de nuevas aplicaciones y nuevas técnicas analíticas.

**Potts Ph.** (2005), realizó la certificación de un material de referencia denominado OU-6 constituido por arcillas que fueron depositadas como lodos y recristalizadas. Mediante un análisis de varianza determinó que el material es homogéneo para la mayoría de los elementos de la muestra analizadas por laboratorios que realizaron al menos 3 réplicas de cada medida; certificándose la trazabilidad por el Centro Geológico de Japón. Este material puede ser certificado porque fue evaluado por al menos 10 laboratorios y analizados por 2 o más métodos. El autor sugiere ciertas recomendaciones que

optimizan su uso, tales como que la certificación expira en el 2013, que la temperatura máxima de secado debe ser  $105 \pm 5$  °C y que en el proceso de preparación de la muestra para el análisis deben tomarse como medidas de cuidados la pérdida de volátiles, entre otras.

**Fearn y Thompson** (2001), realizaron un estudio metodológico para corroborar la homogeneidad química en una muestra a partir de la comprobación de una hipótesis que establece que la varianza del muestreo es menor a la varianza permitida (permisible) mediante la determinación de un estadístico llamado  $c$ , que involucra estos aspectos mencionados. La prueba es llamada “homogeneidad suficiente” y consistió en un análisis formal y comparativo entre el estadístico  $c$  y la varianza del muestreo, lo cual, al cumplirse, estableció la homogeneidad en la muestra para un  $P=0,05$ . Los autores precisan utilizar el análisis de varianza mediante la prueba estadística conocida como ANOVA como herramienta alternativa.

**Günther** y colaboradores (2001), realizaron un análisis multielemental de muestras geológicas fundidas con  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , empleando la técnica de Ablación Láser inductivamente acoplada a espectrometría de masas para su caracterización; como también, la aplicación de diferentes técnicas de calibración usando distintos materiales de referencia. Los valores obtenidos para el análisis de materiales de referencia geológicos fueron comparados con valores de la literatura y se encontró una concordancia satisfactoria entre los mismos. Los autores determinaron que el uso del Li como estándar interno ofrece la posibilidad de realizar determinaciones multielementales en muestras geológicas de las cuales se desconoce la composición cuando se llevan a cabo análisis de ablación láser.

**Kane** (2001), realizó una revisión bibliográfica donde destacó la importancia de los materiales de referencia y el uso que tienen a nivel mundial que no siguen las normas ISO. Mencionó que los materiales de referencia son ampliamente utilizados por los analistas para la calibración de muchos instrumentos y equipos de análisis. Sobre la utilidad de los materiales de referencia para establecer la trazabilidad de las mediciones, está relacionada con los límites de reproducibilidad para medidas analíticas en términos de métodos estándares nacionales e internacionales. Sugiere que en la

práctica, se sigan las normas ISO (Guía 33) para un mejoramiento en la elaboración y uso de materiales de referencia. Un problema actual con el uso de estos materiales de referencia es que impide a los analistas la obtención de un completo beneficio en la transferencia de la medida de la exactitud entre laboratorios. Algunos problemas de análisis incluyen falta de materiales de referencia con suficientes valores de referencia bien definidos para muchos analitos importantes; el uso de un único punto de calibración usando un material de referencia en diversas aplicaciones y la falta de estándares para análisis generalmente del tipo geológico.

Para la Organización Internacional de Estandarización (ISO), según **Kane J. y Potts P.** (1997), la término de medición estándar es el material de medida, instrumento de medida, material de referencia o sistema de medida destinado a definir, realizar, conservar o reproducir una unidad, uno o más valores de una cantidad para que sirva de referencia. Un punto relevante para los valores de materiales de referencias desde el punto de vista geoquímico es que son materiales producidos con el fin de incentivar intereses en la guía e incrementar así la credibilidad y estatus del material de referencia aplicable a la comunidad geoanalítica. Muchos valores de materiales de referencias geoquímicas pueden ser considerados un estatus equivalente para valores certificados, mayormente en las áreas de elementos, metales, tierras raras, trazas etc., y así crear un punto importante en futuros trabajos relacionados al área de investigación geoquímica.

**Liberatore P.** (1993 y 1994), determinó elementos mayoritarios y traza en muestras geológicas, encontrando resultados bastante precisos al realizar comparaciones con materiales de referencia, concluyó que las técnicas utilizadas para las determinaciones en las muestras de rocas son adecuadas. Los óxidos reportados corresponden a mayoritarios (10 elementos), determinados o analizados mediante técnicas de fusión con mezcla de boratos y posterior análisis por espectrometría de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (ICP-AES, siglas en inglés). Liberatore (1994) indicó que para obtener exactitud en los resultados de determinación de elementos traza en muestras de rocas, es necesario utilizar varios métodos de fusión (como el procedimiento de doble digestión ácida y procedimiento de fusión) para llevar la

muestra a solución, dependiendo esto del elemento requerido y de acuerdo al tipo de roca.

Mediante una compilación de concentraciones elementales para varios materiales de referencia, **Gladney y Roelandts** (1988), dentro de esta compilación hicieron referencia a una lutita cuya proveniencia es del Green River, USA , (Shale Green River, SGR-1). Este material de referencia fue utilizado en la investigación para la estimación de los resultados analíticos. La compilación de la data química de materiales de referencia del trabajo en cuestión incluye: STM-1, BHVO-1, RGM-1, SCo-1, SDC-1, MAG-1, QLO-1 y SGR-1. La realización de una actualización de esta data; reporte de los datos químicos de forma resumida en consensos (medias) de valores con incertidumbre expresados como la desviación estándar y la comparación entre el consenso de valores y el método de las medias para cada elemento en estándares de rocas de la USGS , son los principales objetivos de dicha investigación . El consistente desacuerdo entre el usuario y un organismo de certificación deben alentar al productor del material cuidadosamente a volver a examinar sus medidas de certificación en el elemento(s) que están en disputa. Para cada uno de estos materiales de referencia se muestran las concentraciones de al menos 84 constituyentes individuales, que incluyeron elementos mayoritarios, minoritarios, traza, tierras raras y contenido de agua.

**Gromet P., et al.** (1984) realizaron en su trabajo una compilación de 40 lutitas. Las propiedades geoquímicas seleccionadas de esta compilación se han reportado, en particular para los elementos de tierras raras (REE). Desde entonces, la abundancia de REE de la llamada " Lutitas compuestas de América del Norte" (LCAN) se han utilizado, en efecto, como un estándar de comparación en una serie de estudios geoquímicos. El enriquecimiento relativo de REE en las rocas de la corteza ha sido atribuido a los procesos de diferenciación que modificaron y formaron la corteza terrestre . Los autores establecen que tales patrones han constituido unos modelos importantes de materiales de referencia basados en patrones sedimentarios de REE.

## METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La muestra compuesta esta conformada por muestras simples colectadas de las formaciones geológicas pertenecientes a la sección Terciaria de la Cuenca Central de Falcón (El Paraíso, Pecaya, Cerro Pelado, Pedregoso, Querales, Agua Clara, Socorro y Urumaco); las cuales fueron tomadas aplicando un muestreo sistemático establecido durante distintas investigaciones realizadas desde el año 2001 (por Guerra (2002), Fragiél (2006), Salas (2006), entre otros).

El tratamiento físico de la muestra (trituration, pulverización y tamizado a 230 mallas) fue llevado a acabo por Escorcía (2009), quien evaluó la homogeneidad física de la muestra y algunos atributos químicos.

La *metodología experimental* que se empleó para dar cumplimiento a los objetivos propuestos en la investigación estuvo constituida por: una etapa de laboratorio y una etapa de tratamiento de los datos. Un esquema simplificado de la metodología aplicada se muestra en la figura 3.

### **Etapa de laboratorio**

En la etapa de laboratorio se realizó el cuarteo de la muestra, la determinación del contenido de humedad, la determinación de la concentración de cada variable y el estudio mineralógico de la muestra. Las técnicas empleadas fueron la EEO -IAP, EEA (para Na) y DRX, respectivamente.

A continuación se describirá de manera detallada cada fase desarrollada en la parte experimental del proyecto.

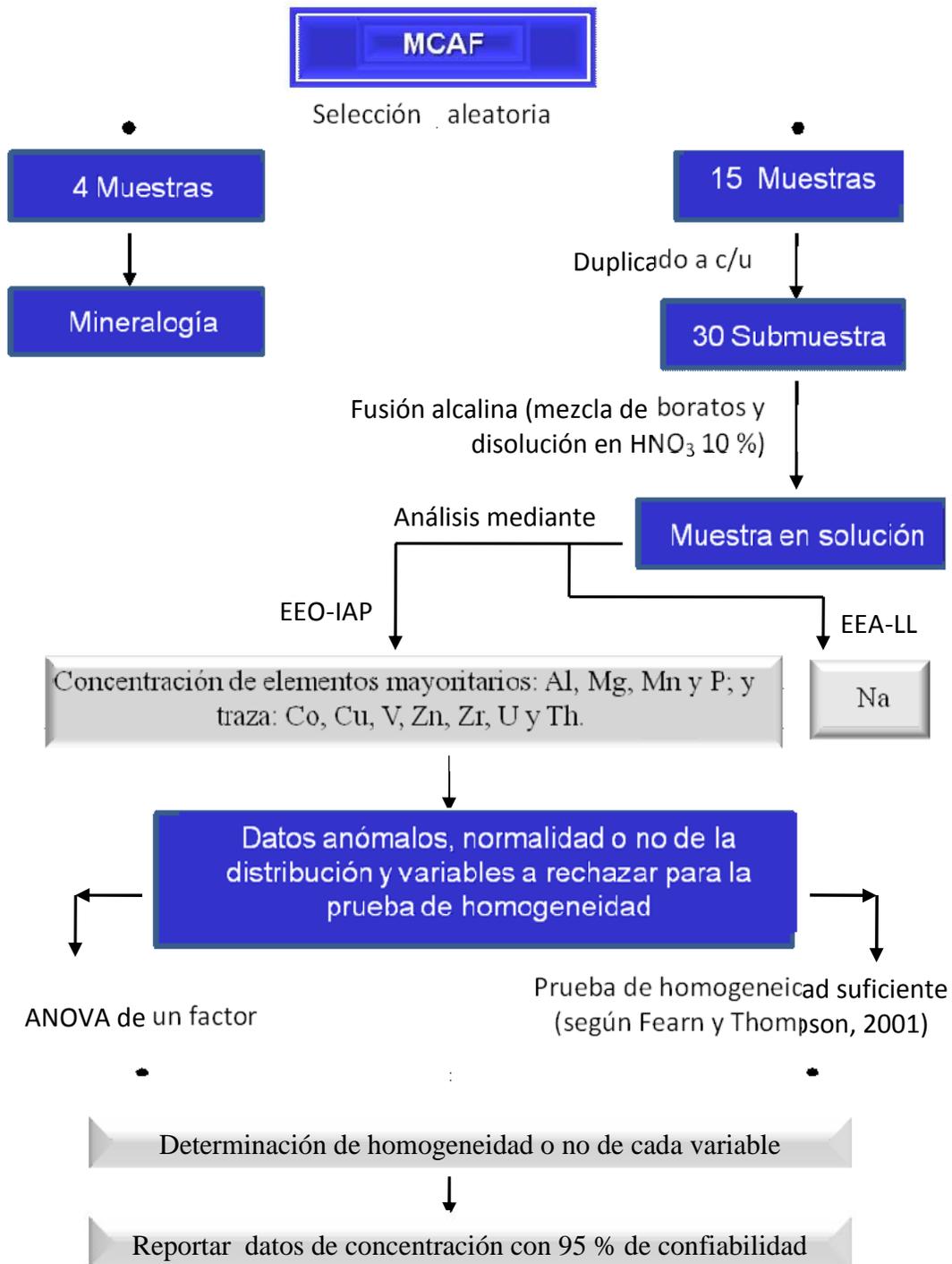


Figura 3. Esquema experimental

La muestra se encontró inicialmente almacenada en 48 envases de 500 g de capacidad cada uno, previamente tratada y homogeneizada desde el punto de vista físico por Escorcía L. (2009). En el presente proyecto se tomó la decisión de cuartear las 48 muestras iniciales mediante un cuarteador universal de Jones, obteniéndose ahora un total de 216 muestras de 100 g aproximadamente cada una en sus envases correspondientes de 125 g de capacidad. La figura 4 muestra el procedimiento seguido en el cuarteo de la muestra.

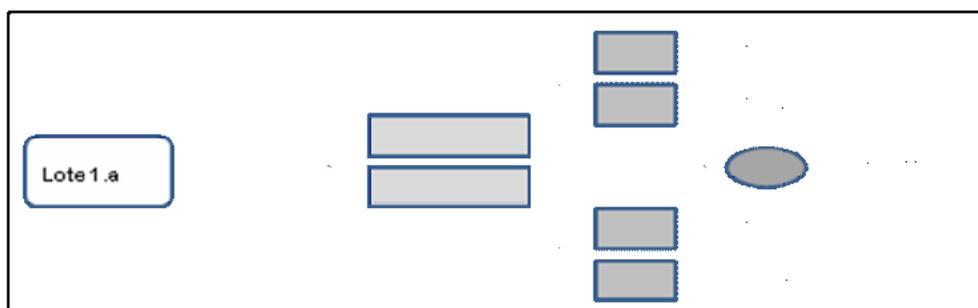


Figura 4. Cuarteo y asignación del nombre de la muestra MCAF

Dicho cuarteo fue realizado con la finalidad de obtener de alguna manera una mayor representatividad al momento de tomar la alícuota del envase, ya que la toma de 125 mg de un frasco de 450 – 500 g no es del todo representativo. Es por esto, que realizar el cuarteo de la muestra inicial (48 envases) para la obtención de “submuestras” de 80 – 100 g sería aún mejor desde el punto de vista analítico y representatividad.

De las 216 muestras se tomaron de manera aleatoria 15 muestras, las cuales serían estudiadas para llevar a cabo los objetivos planteados en este proyecto. La toma de las 15 muestras fue realizada mediante un programa de generación de números aleatorios, considerando un valor mínimo requerido, uno (1), y valor máximo, 216. A las muestras escogidas se les realizaron las determinaciones y evaluaciones planteadas en el proyecto, iniciando con la determinación del porcentaje de humedad.

La realización del muestreo (toma de las alícuotas) fue efectuada de la manera más representativa posible, siendo este de la siguiente manera: En primer lugar, el envase fue agitado por un tiempo de dos minutos de manera horizontal y vertical dándosele rotación al mismo tiempo; posteriormente, la toma de la alícuota fue tomada colocando

el envase de forma diagonal (formando un ángulo de aproximadamente 30 a 45°) y, una espátula bien limpia se insertó dentro del envase tratando de tomar la muestra del centro del recipiente. En este paso, si la muestra salía del envase era colectada en la misma tapa (colocada debajo de la boca del recipiente), también se puede abrir un espacio en el centro de la muestra y tomar allí la alícuota a analizar, ver figura 5:

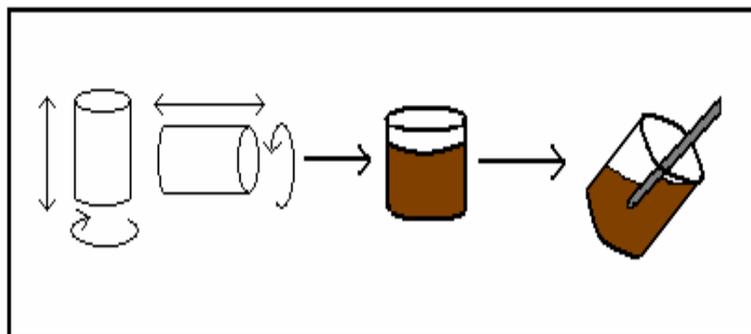


Figura 5. Procedimiento realizado para el muestreo

La determinación del porcentaje de humedad se realizó a las quince muestras tomadas al azar. Cada muestra fue analizada por duplicado (30 en total), donde, de cada muestra se tomó 1 g, anotando su peso exacto, y colocados en crisoles de porcelana pesados igualmente. Estos 30 crisoles de porcelana con sus respectivas muestras fueron colocadas en una mufla a 105 °C por un espacio de 25 minutos, posteriormente, se dejaron enfriar un poco y se colocaron en un desecador hasta alcanzar temperatura ambiente por 35 minutos, para luego ser pesadas y así conocer el porcentaje de agua que fue expulsado por evaporación por la diferencia de peso (procedimiento repetido cuatro veces). De esta manera se llevaron a peso constante todas las muestras a analizar.

Antes de mostrar y comenzar a discutir los resultados generales obtenidos, es importante, indicar cuales muestras fueron tomadas para ser analizadas, cómo fueron nombradas y su respectivo orden de análisis en equipo de EEO -IAP y EEA para el análisis de Na (ver tabla 4), en función de la técnica de aleatoriedad que fue aplicada para la selección (números aleatorios).

Tabla 4. Muestras tomadas y enumeración dada para el análisis de EEO- IAP y EEA (Na).

Muestra #	Submuestras analizada	Nro. de solución y duplicado (respectivamente)	Nro. de frasco (respectivamente)	Nro. Aleatorio en el análisis de EEO-IAP (respectivamente)
1	Lote 2.b - 4	1, 1'	1, 2	18 y 10
2	ME - C2	2, 2'	3, 4	20 y 28
3	ME - D3	3, 3'	5, 6	13 y 04
4	Lote 8.a - 3	4, 4	7, 8	23 y 26
5	Lote 9.a - 1	5, 5'	9, 10	16 y 21
6	Lote 7.a - 1	6, 6'	11, 12	12 y 09
7	Lote 4.f - 1	7, 7'	13, 14	24 y 22
8	Lote 2.b - 3	8, 8'	15, 16	03 y 07
9	Lote 10.d -3	9, 9'	17, 18	06 y 19
10	ME - C3	10, 10'	19, 20	27 y 11
11	Lote 10.d - 1	11, 11'	21, 22	15 y 02
12	Lote 6.c - 3	12, 12'	23, 24	25 y 05
13	Lote 5.c - 4	13, 13'	25, 26	17 y 29
14	Lote 5.c - 2	14, 14	27, 28	30 y 01
15	Lote 6.b - 4	15, 15'	29, 30	14 y 08

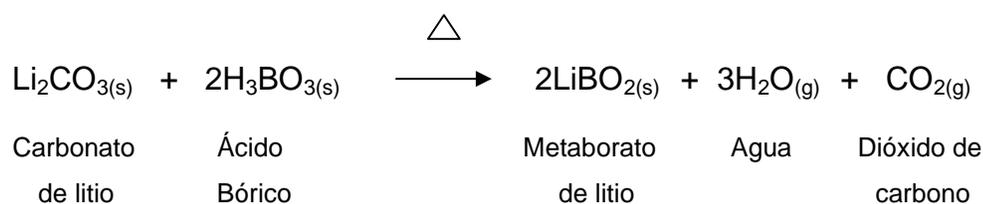
### **Tratamiento químico**

El procedimiento seguido para llevar a solución y posteriormente determinar las concentraciones de los elementos mayoritarios, minoritarios y traza de estas muestras geológicas fue el descrito en el manual del ICP -AES de la Varian Australia Pty Ltd de 1993 y 1994 por Liberatore, el cual consiste en lo siguiente:

#### **Preparación del metaborato de litio**

El método de *fusión alcalina* fue considerado en este paso referido según el manual del ICP-AES de la Varian Australia Pty Ltd de 1993 y 1994. Dicho método consistió en la preparación de una mezcla de boratos mezclando el metaborato de litio ( $\text{LiBO}_2$ ) y el tetraborato de litio ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) en una relación 1:1, ambos con un grado de pureza analítica (PA), asegurándose que la mezcla sea de un polvo muy fino. El metaborato de

litio por descomponerse en un tiempo corto, que preparado en el laboratorio al momento de ser utilizado.



En la preparación de este compuesto se utilizó carbonato de litio y ácido bórico, ambos con grado de pureza analítica (PA), pesándose aproximadamente 7,4 g de carbonato de litio y 12,3 g de ácido bórico en una cápsula de porcelana. La mezcla ya homogeneizada fué calentada en una mufla por espacio de 4 horas a una temperatura de 400 °C. Al retirar la capsula de la mufla se guardó en un desecador hasta enfriarse, posteriormente se transfirió a un mortero donde se trituraron y pulverizarán los agregados formados durante la fusión. Con respecto a la fusión de la muestra para su respectivo análisis en el EEO-IAP, se tiene:

### Fusión de las muestras

Considerando el tamaño de los crisoles de grafito que se utilizaron y siguiendo lo descrito en el manual, se pesaron 0,1250 g de muestra con 0,6250 g de la mezcla de boratos, mezclados y homogeneizados en el crisol de grafito de capacidad de 30 mL previamente pulido, sin poros u orificio. Cada crisol fue colocado en una mufla a 950 - 1000 °C por un tiempo de 40 a 45 minutos, hasta que se obtuvo la formación de una perla vítrea. En cuanto a la disolución de la muestra, cada perla se colocó en un beaker (sobre la plancha de agitación y un agitador magnético se calentaron a una temperatura entre 40 y 60 °C) para ser disuelta en 60 mL de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) al 10 %; la plancha de agitación y un agitador magnético se calentó a una temperatura entre 40 y 60 °C. Luego, cada solución se filtró haciendo uso de un papel de filtro y embudo de tallo largo para evitar los residuos del crisol de grafito se aforaron de manera cuantitativa con ácido nítrico 10 % a 100 mL en una solución final, que luego eran trasvasadas a envases plásticos de mayor capacidad (125 mL) para ser analizadas en

el equipo de Espectrometría de Emisión Óptica Inductivamente Acoplado a Plasma (EEO-IAP).

### **Determinaciones analíticas de las concentraciones elementales**

La determinación de las concentraciones de los elementos químicos como variables en el estudio (Al, Mg y Na, como mayoritarios; P y Mn como minoritarios y, Co, Cu, V, Zn, Zr, Th y U, como traza respectivamente) obtenidos por el equipo de EEO -IAP, modelo Horiba Jobin-Ybon modelo ULTIMA 2 (fig. 6) que utiliza argón como gas plasmógeno ; y el equipo de EEA, marca Perkin Elmer, modelo 200 (ver figura 7), se realizó a las 30 submuestras en solución.

Dicha técnica consta fundamentalmente (según Montaser y Strasheim) en introducir una muestra líquida hacia un plasma (de Ar, creado a través de un generador de radiofrecuencia) que excita a los electrones de los constituyente del analito o muestra donde la energía emitida por los electrones y la intensidad de dicha radiación, es directamente proporcional a la concentración del elemento en la muestra.



Figura 6. Equipo de EEO-IAP, Horiba Jobín – Ybon Modelo ULTIMA 2

Para la determinación de Na, se aplicó la técnica de EEA (Espectrometría de Emisión Atómica). La técnica tiene como fundamento la atomización del analito en la matriz

líquida utilizando comúnmente un nebulizador pre-quemador (o cámara de nebulización) para crear una niebla de la muestra y un quemador con forma de ranura que da una llama con una longitud de trayecto más larga. La niebla atómica es desolvatada y expuesta a una energía de determinada longitud de onda emitida por una Lámpara de Cátodo hueco constituida con el mismo analito a determinar o una con lámpara de descarga de electrones (EDL), (Skoog *et al*, 2001).

Cabe destacar que cada análisis, tanto en EEO -IAP como para EEA, se efectuó una secuencia de manera alterna entre las muestras y los materiales de referencia utilizados (ejemplo: muestra 1, MRC, muestra 2, MRC, etc); siendo estos MRC aplicados para la calibración de los equipos. Los materiales de referencia certificados fueron: GA (roca granito), ZW-C (Zinwaldita), UB-N (roca serpentinita) y UB-N (diorita).



Figura 7. Equipo de EEA, Perkin Elmer, modelo 200

Con el fin de evaluar la exactitud de los resultados se utilizaron cuatro materiales de referencia certificados internacionales que están disponibles en el ICT-UCV. La validación del método establecido y aplicado para la caracterización composicional de la MCAF, fue evaluada a partir del uso y análisis de estos materiales de referencia. Los MR utilizados fueron: Granito (GA), Zinwaldita (ZW-C), Diorita (DR-N) y Serpentinita (UB-N). Los valores de concentraciones experimentales e incertidumbres de estos materiales de referencia geológicos, son mostrados en la tabla 8 del apéndice B-1. El

proceso de análisis de las muestras en el equipo de plasma se desarrolló de la manera siguiente: Primero se colocó un blanco (matriz de boratos, específicamente una cantidad de 0,625 g de fundente sin la muestra), seguido de tres patrones preparados a partir de soluciones patrones certificadas para establecer la curva de calibración, y en segundo lugar, se colocaron de manera alterna las 30 submuestras con los materiales de referencia (por duplicado cada uno de los MR).

La determinación de la concentración del elemento químico Na se realizó mediante la técnica de *Espectrometría de Emisión Atómica-Llama* debido a variabilidades que presentó el equipo de plasma con respecto a intensidades de las señales. A causa de este percance, se decidió pasar las 30 submuestras de manera intercalada con las soluciones de tres materiales de referencia (ZW-C, GA y UB-N).

### **Determinación de la mineralogía**

De manera aleatoria, y a fin de relacionar y asociar (como información extra en el proyecto) la información química obtenida por EEO -IAP y EEA, se tomaron 4 muestras que fueron estudiadas mediante la técnica de Difracción de Rayos X (DRX), modelo AXS Bruker D8 advance, marca Siemens (figura 8). La DRX es uno de los fenómenos físicos que se producen al interaccionar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda ( $\lambda$ ), con una sustancia cristalina. Esta técnica se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia (se mantiene la  $\lambda$  de la radiación) y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio. El fenómeno de la difracción puede describirse con la *Ley de Bragg*, que predice la dirección en la que se da interferencia constructiva entre haces de rayos X dispersados coherentemente por un cristal, (Skoog y West, 2001). Dicha técnica permitió determinar las especies mineralógicas presentes en la muestra MCAF.



Figura 8. Equipo de DRX, marca Siemens, modelo AXS Bruker D8 advance

## **Tratamiento estadístico de los datos**

### **Análisis exploratorio de datos (AED)**

Se realizó el análisis exploratorio de datos de acuerdo a la data de concentraciones obtenida mediante las técnicas empleadas (EEO-IAP y EEA), utilizando paquetes estadísticos como STATISTIC 6.0 y NCSS 2000, para la construcción de histogramas y cajas gráficas. Para la realización de los tratamientos estadísticos y distintas pruebas a aplicar en la investigación, fueron calculados previamente los valores de promedio, desviación estándar, coeficiente de variación, mediana y límites de confianza para un 95 %, de cada variable.

Se aplicó el tratamiento estadístico apropiado a los datos que involucra, entre otros aspectos, la verificación de la distribución normal o no de cada variable, lo cual es un requerimiento necesario para llevar a cabo la prueba de homogeneidad. La prueba estadística utilizada para verificar estas características de las variables fue la prueba de normalidad de Shapiro & Wilk para un  $P=0,05$ . Esta prueba (según González B., 2006), esta basada en establecer una hipótesis que enuncie que el conjunto de datos provenientes de una muestra pequeña, presenta normalidad en cuanto a su

distribución. En esta prueba se realiza una comparación entre el valor crítico y el valor teórico a fin de evaluar el posible rechazo o no de la hipótesis planteada, donde ésta es aceptada si el valor calculado es mayor al valor crítico teórico.

En términos generales se debe determinar un  $W_{\text{calc}}$ , cuyo valor es el resultante del cociente entre  $b^2$  y la sumatoria del cuadrado de las diferencias (con  $j$  observaciones ordenados en forma ascendentes). Luego se realiza la comparación entre el valor de  $W_{\text{calc}}$  y el valor tabulado de  $W_{\text{teórico}}$  (para  $P=0,05$ ); donde, si  $W_{\text{calc}} > W_{\text{teórico}}$ , se acepta la hipótesis de normalidad en los datos. Los detalles de la aplicación de esta prueba se muestran con mayor detalle en el apéndice B-2.

### Evaluación de datos anómalos

Con el propósito de determinar la presencia de algún valor anómalo dentro de la data de los valores de concentraciones de cada variable, se emplearon dos contrastes: El contraste de Grubbs y el *contraste de Dixon*, ambos para un nivel de confiabilidad de  $P=0,05$ . El *contraste de Grubbs* se basa en comparar la desviación entre el valor sospechoso y la media muestral, con el valor de la desviación estándar de la muestra. La hipótesis planteada para ambos contrastes son la misma, tomando en cuenta el tamaño muestral, valores tabulados o críticos y valores de  $P$ , la cual establece que todas las medidas proceden de la misma población. No obstante, mediante el cálculo del estadístico  $Q$ , se puede aceptar la hipótesis establecida una vez que el valor crítico o tabulado se hace mayor al valor de  $Q$ . Para el caso del *contraste de Dixon*, se establece una comparación de una medida sospechosa con la diferencia entre ella y la medida más próxima con el intervalo de medidas, (Miller y Miller, 2002). El procedimiento estadístico para la realización de dicha evaluación, son mostrados en el apéndice B-3.

Es importante mencionar que la aplicación de estos contrastes se les efectuaron a los 15 pares de datos de cada variable, planteándose como valor máximo de rechazo, en caso de anomalía, sólo un dato (siempre y cuando la hipótesis fuese rechazada).

### Pruebas de homogeneidad suficiente

Las pruebas de homogeneidad fueron aplicadas a los valores de concentración obtenidos mediante la técnica de EEO-IAP y EEA (para el Na) a cada analito. Debido a que se realizaron duplicados de las 15 muestras iniciales, se dispuso de 30 valores de concentración para cada analito. La prueba de homogeneidad suficiente se efectuó considerando la metodología propuesta y descrita por Fearn y Thompson (2001). La misma abarca la estimación de la varianza analítica, la varianza intramuestra e intermuestra, el cálculo de la varianza permisible y de la varianza de la suma de pares de datos y evaluación de datos anómalos según la prueba de Cochran. A continuación se presenta en detalle el conjunto de estadísticos a calcular para cada variable:

Indicando que la prueba de “homogeneidad suficiente” establece la hipótesis de que la varianza del muestreo es menor que la varianza permisible ( $S^2_{\text{muestreo}} < S^2_{\text{permisible}}$ ), la cual es probada mediante el cumplimiento de que el valor crítico  $c$  de la prueba supera al valor calculado de la varianza del muestreo ( $c > S^2_{\text{muestreo}}$ ), (Fearn y Thompson, 2001).

- a) Determinar la suma y diferencia para todos los pares de datos estudiados de cada variable;  $S_1$  y  $D_1$  respectivamente, así como la sumatoria de los cuadrados de la diferencia de todos los pares de datos ( $D_1^2$ ).
- b) Evaluación de los datos anómalos a partir de la determinación del estadístico  $C$  ( $C$ , *Contraste de Cochran*), mediante la utilización de los valores calculados de  $D_1^2$ . Es importante destacar la comparación que se realizó entre el valor  $C$  y el valor crítico (V.C.) tabulado a fin de establecer la aceptación o no de la hipótesis que sugiere la anomalía del dato. El valor crítico es un valor tabulado que depende del valor  $P$  (aplicándolo en el presente proyecto a un  $P=0,05$ ) y del número o tamaño de la muestra, (Dixon y Massey, 1965).

$$C = \frac{D_{\text{máx}}^2}{D_1^2}$$

- c) Calcular la varianza analítica ( $MS_w$ ) y varianza de la suma ( $V_s$ ) de la siguiente manera:

$$MS_w = \frac{D_1^2}{2m}$$

donde, m es número de análisis por duplicado realizados.

$$V_s = \frac{\sum (S_i - \bar{S})^2}{m - 1}, \quad \text{donde } \bar{S} = \frac{1}{m} \sum S_i$$

- d) Con el valor de  $V_s$ , se calcula:  $MS_B = V_B / 2$ , y posteriormente se procede a la estimación de la varianza analítica:  $S_{analítica}^2 = MS_w$

- e) Por su parte, se halla la varianza del muestreo:  $S_{muestreo}^2 = \frac{MS_B - MS_w}{2}$

- f) Calcular la varianza permisible: En esta ecuación,  $\rho$  (desviación estándar), se determina mediante una expresión propuesta por la IUPAC en el Protocolo Harmonizado para las pruebas de aptitud de Laboratorios de química Analítica.

$$s_{permisible}^2 = (0,3 X_a \rho), \quad \text{con } \rho = 0,02 X_a^{0,8495}$$

$X_a$  = promedio del analito. Ambos valores ( $X_a$  y  $\rho$ ) deben encontrarse como fracción de masa y expresados con las mismas unidades, (Thompson *et al.*, 2006).

- g) Por último, empleando factores F (a un determinado valor de P), se calcula para la prueba de homogeneidad de los materiales el parámetro estadístico  $c$  a partir de la formula siguiente:

$$c = F_1 \cdot \sigma_{\text{permisible}}^2 + F_2 \cdot S_{\text{analitica}}^2$$

- Valor de P = 0,05 para este caso .

Donde  $F_1$  y  $F_2$  corresponden a valores críticos o teóricos tabulados para un determinado valor de P, llamados factores, que se emplean al calcular el estadístico  $c$  para pruebas de homogeneidad de materiales.

### Análisis de varianzas (ANOVA) de un factor

Se llevó a cabo la evaluación de la homogeneidad química de la muestra a partir del ANOVA de un factor mediante el paquete estadístico STATISTIC 6.0. La idea central de aplicar esta metodología estuvo basada en realizar una comparación entre los resultados obtenidos con esta técnica y con la prueba de homogeneidad suficiente. Según Devore (2001), el análisis de varianza (ANOVA) se fundamenta en realizar la comparación de un mínimo de tres medias poblacionales ( $\mu_i$ ); donde generalmente se plantea como hipótesis nula  $H_0$ , la siguiente:  $H_0 : \mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_n$ , y para el caso contrario, la hipótesis alternativa  $H_1$  indica que al menos dos de las medias de tratamiento difieren. Los pasos seguidos con mayor detalle y explicados para llevar a cabo este análisis de varianzas son mostrados en el apéndice B -5.

El ANOVA es empleado para determinar la probabilidad de que la diferencias en las medias entre varias medidas o grupos sean debidas al error muestral. La lógica de un contraste ANOVA es bastante simple. Como indica el nombre “análisis de la varianza”, se comparan dos cálculos independientes de la varianza para la variable independiente: uno que refleja variabilidad general de las réplicas de una misma muestra ( $CM$  ó  $MSE$ ) y otro que representa las diferencias entre las distintas muestras analizadas que se atribuyen a los efectos del tratamiento, ( $CM_e$  ó  $MST$ ), (Hair *et al.*, 1999).

De manera general, el ANOVA de un factor empleado en esta investigación se basó en verificar o establecer si la hipótesis planteada como  $H_0 = \mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_n$ , se realizó la comparación del estadístico  $F_{\text{obs}}$  con un  $F_{\text{calc}}$ , donde, si  $F_{\text{obs}} > F_{\text{calc}}$  entonces  $H_1$  es rechazada.

El valor de  $F_{obs}$  se obtiene del cociente  $MST$  (varianza entre las muestras, valor del cociente de la suma de cuadrados de tratamientos o muestras,  $SST$ , entre  $m-1$ ) entre  $MSE$  (varianza dentro de las muestras, suma de errores al cuadrado,  $SSE$ , dividido entre  $N-m$ ). Por otro lado, el  $F_{tab} = gl_{numer} / gl_{denom} = (m-1) / (N-m)$ .

## PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

A continuación se mostraran los resultados generales obtenidos a partir de los distintos procedimientos químicos y estadísticos aplicados a la muestra compuesta de arcillitas de Falcón MCAF.

### **Porcentaje de humedad**

La determinación del contenido de humedad en la muestra MCAF se realizó con la finalidad de reportar los datos composicionales en base seca. Adicionalmente, es importante tomar en consideración este aspecto ya que se analizarían elementos traza cuya determinación de la concentración podría verse afectada debido al almacenaje de la muestra, tratamiento de la misma y humedad relativa en la atmósfera, disminuyendo aún en poca medida, la concentración de estos.

El porcentaje de humedad adsorbida por la muestra; está directamente relacionado con la presencia de fases minerales de las arcillas las cuales, son las arcillas del tipo 2:1 (o expansivas), las cuales adsorben humedad del ambiente. El valor promedio para el porcentaje de agua en la muestra MCAF obtenido en esta investigación, difiere en un 20 % menor al valor determinado por Escorcía en el 2009 (porcentaje de humedad: 3,05 %). Los valores de humedad, expresados como porcentaje de agua para cada muestra analizada, se presentan en la tabla 5:

Tabla 5. Valores promedio de porcentaje de humedad

Muestra #	Peso de la muestra $\pm 0,0001$ (g)	Perdida de agua $\pm 0,0001$ (g)	% de agua
1	1,0028	0,0273	2,72
2	1,0015	0,0271	2,71
3	1,0028	0,0324	3,23*
4	1,0085	0,0282	2,80
5	1,0056	0,0258	2,57
6	1,0012	0,0255	2,55
7	1,0034	0,0213	2,12
8	1,0053	0,0249	2,48
9	1,0037	0,0262	2,61
10	1,0041	0,0262	2,61
11	1,0011	0,0259	2,59
12	1,0099	0,0240	2,38
13	1,0032	0,0232	2,31
14	1,0018	0,0233	2,33
15	1,0009	0,0231	2,31
Promedio			2,51**
Desviación estándar			0, 19
Varianza			0,04

\* Evaluado como posible dato anómalo por el contraste de Grubbs. Resultado: se rechaza el dato.

\*\* Valor promedio obtenido sin el dato rechazado como anómalo.

Es importante destacar que el conjunto de datos obtenidos presenta una distribución no normal según la prueba de S & W a P=95 (ver tabla 6).

Tabla 6. Datos empleados para la aplicación de la prueba de S & W a la data de porcentaje de humedad

Promedio	$(X_i - X_{prom})^2$	Valor j y k	b	$W_{calc}$	$W_{teórico}$	Resultado
2,51	0,48	14 - 7	0,53	0,58	0,87	Dist. No normal

Con respecto al valor obtenido de porcentaje de humedad en esta investigación ( $2,51 \pm 0,19$  %) y el expresado por Escorcía L. (3,05 %), difieren debido al tipo de tratamiento que se le aplicó a la muestra al momento de realizar dicha determinación. El dato de Escorcía es en cierto grado mayor, probablemente a consecuencia de que este

parámetro fue determinado dejando la muestra por un espacio de tiempo mayor (cuatro horas) en la mufla; la muestra se encontraba envasada en potes de mayor capacidad, lo que aumenta la cantidad de humedad que pueda estar dentro y también, porque no llevó a peso constantes las muestras analizadas; por lo tanto, que el valor sea más bajo en este trabajo, es de algún modo esperado.

### **Análisis elemental**

Una vez que se llevaron a solución las muestras, a partir de las perlas obtenidas de la fusión, se pasaron por el equipo de EEO-IAP (ver condiciones de operaciones del equipo en la tabla1, apéndice B-1). Antes de comenzar el paso de las 30 muestras en solución por el equipo de plasma, se seleccionó una muestra al azar, con la finalidad de determinar cuales elementos químicos se encontraban por encima o presentaban una señal significativamente alta (por encima del valor de concentración de fondo). Esto mostró que los elementos U y Th se encontraban por debajo o muy cerca de la línea de fondo, por lo que estos analitos no fueron determinados en la investigación.

Los elementos propuestos inicialmente a evaluar fueron: Al, Mg y Na como mayoritarios, P y Mn como minoritarios y, Cu, Zn, V, Co, Th, U y Zr como elementos traza, de los cuales, pudieron ser determinados todos los elementos mayoritarios, minoritarios y la mayoría de los traza, a excepción de Th y U; sin embargo, con el análisis se logró detectar un elemento traza adicional, el Cr.

Algunos parámetros estadísticos, así como las gráficas de caja y bigotes obtenidas por variable, se emplearon a fin de evaluar posible valores anómalos dentro del conjunto de datos de cada una de éstas, la normalidad o no que presentaron y otros datos que serán discutidos en detalle más adelante. Con relación a los resultados obtenidos mediante la técnica de EEO-IAP para las 15 muestras y su respectivo duplicado, son mostrados, en el apéndice B-1 (tablas 6 y 7) los valores experimentales de concentración (en mg/L) que se obtuvieron para ambas soluciones. Es importante hacer mención que las llamadas “variables” en estudio, corresponden a los elementos químicos que fueron propuestos en los objetivos .

Las concentraciones en solución de los elementos mayoritarios y minoritarios (Al, Mg, Mn y P) y traza (Cu, Cr, Co, V, Zn y Zr), que se obtuvieron mediante el equipo de ICP (equipo de plasma empleado), al igual que los obtenidos por la técnica de Espectrometría de Emisión Atómica-Llama, para el caso de la variable Na, se muestran en la tabla 6 y 7 del apéndice B-1. Las curvas de calibración correspondientes a determinación de cada variable en estudio son mostradas en el apéndice B-6.

A partir de los valores de concentración en solución obtenidos por las técnicas empleadas, se procedió a calcular la concentración de cada analito en la muestra (en el caso de los mayoritarios y minoritarios expresados como óxidos), esto con el propósito de aplicar posteriormente las pruebas y contrastes estadísticos a los datos en muestra. Los valores promedios (de las determinaciones por duplicados) son mostrados en las tablas 7 y 8 con su respectivo valor de desviación estándar y se presentan a continuación:

Tabla 7. Valores promedio de concentración de elementos mayoritarios y minoritarios en la muestra.

Muestra #	Variable (% en muestra)				
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ± 0,2	MgO ± 0,02	MnO ± 0,001	Na <sub>2</sub> O ± 0,04	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ± 0,003
1	16,2	1,36	0,049	1,15	0,099
2	16,2	1,37	0,050	0,69	0,097
3	16,2	1,36	0,049	0,74	0,092
4	16,2	1,36	0,050	0,72	0,095
5	16,2	1,35	0,050	0,75	0,097
6	15,9	1,33	0,048	0,84	0,093
7	16,5	1,40	0,051	0,80	0,101
8	16,8	1,38	0,050	0,78	0,091
9	16,8	1,37	0,048	0,74	0,091
10	16,4	1,40	0,050	0,75	0,099
11	16,3	1,37	0,049	0,74	0,093
12	16,4	1,38	0,050	0,68	0,093
13	16,4	1,39	0,050	0,71	0,099
14	16,3	1,38	0,050	0,71	0,094
15	16,2	1,34	0,049	0,74	0,095
Promedio	16,4	1,37	0,050	0,77	0,840

Tabla 8. Valores promedio de concentración de elementos traza en la muestra.

Muestra #	Variable (ppm) en muestra					
	Co ± 56	Cr ± 3	Cu ± 13	V ± 5	Zn ± 901	Zr ± 7
1	33	89	22	196	171	191
2	31	93	20	197	54	197
3	87	92	40	205	1976	201
4	43	93	25	205	126	204
5	35	93	17	209	232	201
6	245	85	18	195	278	199
7	34	97	21	193	3250	197
8	112	90	18	202	130	211
9	42	91	17	205	149	215
10	51	90	15	203	170	204
11	33	87	16	197	230	195
12	34	91	15	205	85	202
13	68	93	17	205	102	207
14	33	90	22	199	110	211
15	35	90	19	203	115	193

Los datos obtenidos de concentración para los elementos traza resultaron en lo siguiente: Para Cu, Zn, V, Co, y Zr, las determinaciones se encuentran por encima del límite de determinación, mientras que para los traza U y Th ocurrió lo contrario (como se explicó anteriormente en la sección de análisis elemental). El valor de referencia del límite de determinación empleado para cada analito con la técnica de EEO-IAP fue 3 veces el valor del BEC (*Background Equivalent Concentration*) que reporta el equipo de plasma. Los valores del BEC y límites de detección experimentales para cada analito se muestran en la tabla 3, del apéndice B-1.

El análisis de los datos generados por la técnica de EEO-IAP y EEA, muestran en general, una desviación estándar significativamente baja de los datos para los elementos mayoritarios y minoritarios determinados y los elementos traza Cu, Cr, V y Zr. El resto de los elementos traza refleja una desviación considerable especialmente para el caso del Zn y Co.

En lo correspondiente a la precisión obtenida para el conjunto de datos de concentración en los elementos mayoritarios, minoritarios y traza ( ver tabla 9 y 10 del apéndice B-1), es importante hacer referencia con respecto a la clasificación generada que fue mostrada en este trabajo para los términos de exactitud y precisión como buena, moderada o mala. Fueron determinados de la siguiente manera: buena, para incertidumbre menor al 5 %; moderada, menores al 25 – 30 % y, mala (imprecisa o inexacta), mayores al 30 % de incertidumbre, (establecidos por el autor).

La exactitud del método analítico se estableció mediante el análisis de cuatro materiales de referencia certificados (GA, UB-N, ZW-C y el DR-N). Este parámetro de calidad fue evaluado a partir de la obtención de cuatro valores experimentales para cada elemento químico de interés contra un dato teórico de concentración para cada MR. Para los elementos mayoritarios y minoritarios la exactitud se presentó de manera general a un 95 % aproximadamente (a excepción del P, incertidumbres mayores al 30 %). La sensibilidad de los traza al ser analizados mediante el equipo de EEO -IAP ocasionó de alguna manera, dispersiones un tanto considerables a causa de sus niveles de concentración, influyendo que los valores promedios para los materiales de referencia contra el reportado, presentaran cierta discrepancia. De manera general, los resultados fueron (en la tabla 8 y 9 del apéndice B-1 son mostrados los valores de porcentaje de exactitud para cada variable con respecto a cada MR con mayor detalle):

- Exactitud buena (con incertidumbre menor al 5 %): Al, Mg y Mn; para los materiales de referencia GA, DR-N y ZW-C.
- Exactitud moderadamente buena (valores de incertidumbre entre 5 y 30 %): Cr, Cu, Na y V.
- Inexactos (valores de incertidumbres mayores al 30 %): P, Co y Zn.

La precisión del método analítico se estableció comparando los datos de los cuatro valores experimentales para cada variable de interés en cada material de referencia (ver tabla número 8 con valores de las diferencias entre el dato y la media del conjunto, apéndice B-1). Los resultados fueron los siguientes:

- Existe buena precisión (con incertidumbres menores al 5 %) para las variables Al, Mg, Mn, Na, P, Cr, Co, V y Zr.

- Para el traza Zn (con incertidumbre mayor al 25 %) y con una precisión moderadamente buena (mayor al 80 %) para el Cu.

Con respecto a la precisión obtenida en los datos se tiene lo siguiente:

Para los mayoritarios la precisión resultó buena (valores de incertidumbre menores al 3 %); para los traza Cr, V y Zr buena (precisión mayor al 95 %), para el Cu resultó moderadamente precisa (precisión mayor al 85 %) y, para Co y Zn, los valores de incertidumbre sobrepasan el 30 %.

### **Determinación de mineralogía mediante DRX**

Con el fin de apoyar la información química de la muestra de acuerdo a las variables determinadas y relacionarla con la información mineralógica de la muestra MCAF, se realizaron los análisis mineralógicos a un número de cuatro submuestras tomadas al azar mediante la técnica de Difracción de Rayos X.

Los resultados obtenidos de este análisis revelaron que las fases minerales presentes en la muestra corresponden a cuarzo, illita, anatasa, yeso, caolinita y montmorillonita. Hay una total correspondencia de la mineralogía con la naturaleza de la muestra, indicando dichos análisis que tres de los seis minerales identificados, son arcillas (caolinita, illita y montmorillonita).

A pesar de que sólo son reportadas las concentraciones de interés en esta investigación, se considera de suma importancia que de acuerdo con los elementos mayoritarios y minoritarios analizadas (Al, Mg, Mn, Na y P), la suma de los mayoritarios expresados como óxidos resulta en un 102,36 % (valor determinado junto con las concentraciones de los elementos Si, Ca, Fe, K y Ti, obtenidos por Castillo L. (2009).

La relación entre la información química y la mineralógica, se muestra en la siguiente tabla, donde se refleja desde este punto de vista, la composición química del mineral presente y la variable (al menos los elementos mayoritarios y traza) que puede contener o contiene dicha fase mineral.

Tabla 9. Fase mineral y su relación con los elementos mayoritarios de interés

Mayoritario(s) evaluado(s)	Fase mineral	Composición química
-	Cuarzo	SiO <sub>2</sub>
-	Anatasa	TiO <sub>2</sub>
-	Yeso	CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O
Al, Mg	Illita	K <sub>0,5</sub> (Al,Fe,Mg) <sub>3</sub> (Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>
Al	Caolinita	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .2SiO <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O
Al, Mg	Montmorillonita	CaMg <sub>2</sub> AlSi <sub>4</sub> (OH).2H <sub>2</sub> O

Los espectros resultantes del análisis de difracción mostraron una similitud bastante marcada en cuanto a las 4 submuestras que fueron analizadas mostraron la misma mineralogía dominante, corroborando este análisis que la muestra es altamente similar desde el punto de vista mineralógico. Los espectros correspondientes a las submuestras seleccionadas al azar para dicho análisis (lote 10.b -2; 5.b-3; 9.b-2 y ME-C3) son mostrados en el apéndice A-1 (gráficos 1; 2; 3 y 4 respectivamente).

### **Análisis exploratorio de datos (AED)**

A los datos de concentración en muestra mostrados en la tabla 6 y 7 (apéndice B-4), se les aplicó un análisis exploratorio de datos mediante la graficación de los datos a partir de histogramas y gráficos de caja y bigotes, lo cual permitió obtener una medida de la forma en la cual se distribuyen. Se emplearon las cajas gráficas e histogramas de frecuencia con el fin de observar la distribución y determinar de alguna manera si la distribución de los mismos es normal. La utilización de estas herramientas ayudó a identificar posibles datos anómalos dentro del conjunto de datos de cada variable.

Mediante la realización de este análisis de los datos, se pudo determinar que la mayoría de las variables presenta una distribución normal, a excepción de Zn y Co. Los histogramas y cajas gráficas construidos para cada variable se muestran en el apéndice

A-2, ver gráficos 5, 6, 7 y 8, respectivamente. A continuación se muestran dos histogramas y cajas gráficas de las variables que presentaron normalidad en los datos:

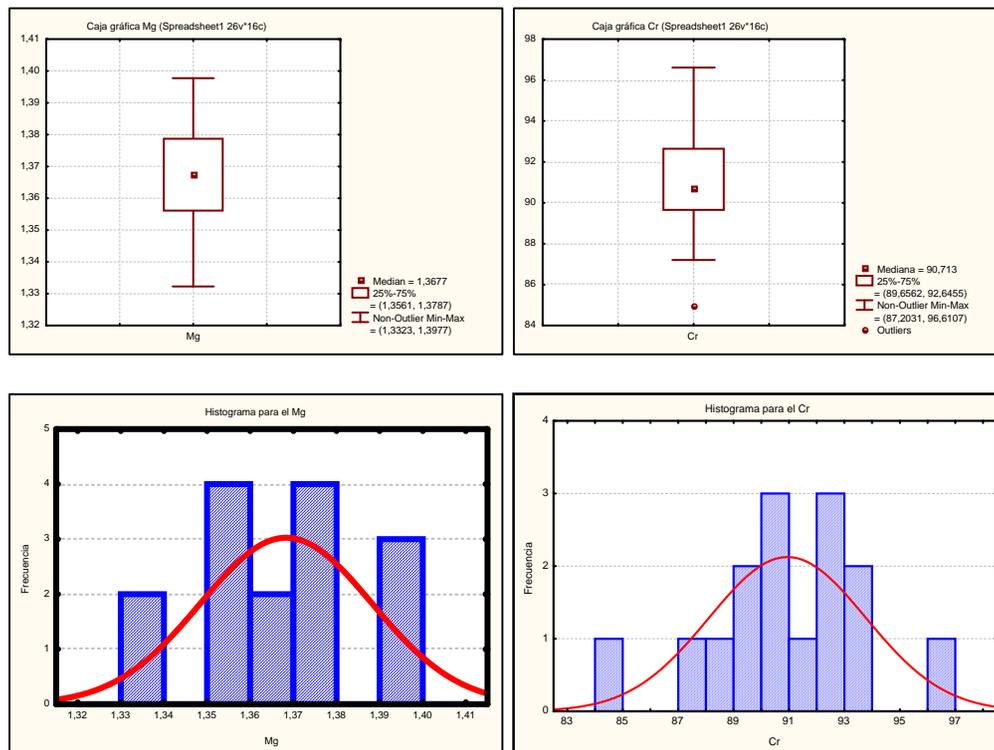


Gráfico 1. Histogramas para las variables Mg y Cr

La aplicación del AED resultó efectiva para representar la tendencia de una distribución normal de algunas variables. La normalidad y poca dispersión dentro del grupo de observaciones por cada variable se estableció para los elementos químicos como el Al, Na, Mg y Cu con mayor definición, mientras que, para Mn, V, Zr y Cr, la normalidad se estableció menos definida en cuanto a la distribución de los datos con respecto a la media.

Por otro lado, los elementos Co y Zn no presentan una distribución normal, debido a la gran dispersión que existe dentro del grupo de valores de concentraciones obtenidas en cada caso, evidenciándose en el cálculo de la desviación estándar. El comportamiento de ambas variables en el estudio queda no identificada debido a que

no se conoce la causa del por qué la no normalidad y comportamiento heterogéneo en la muestra MCAF; quizás se deba al tratamiento del cuarteo, materiales empleados como bolsas, hojas, tiempo en contacto con la atmósfera, etc.

La presencia de normalidad o no presente en cada elemento químico en estudio, se evaluó de igual forma empleando la prueba de normalidad de Shapiro & Wilk a todos los conjuntos de pares de datos para cada variable, mostrando a continuación los resultados obtenidos.

### **Prueba de Shapiro & Wilk**

La finalidad de la aplicación de la prueba de normalidad de Shapiro Wilk fue la de comprobar la distribución que presenta el conjunto de datos para cada variable. De ello se obtuvo que el 85% de las variables presentan una distribución normal. Esto representa 11 de las 13 variables evaluadas dentro de la muestra MCAF, ver tablas siguientes:

- Para elementos mayoritarios y minoritarios: Evaluados a un  $P = 0,05$  y  $P = 0,01$ .

Tabla 10. Resultados de normalidad para elementos mayoritarios según S & W, a un  $P=0,05$  y  $0,01$ , respectivamente.

Variable	Para $P = 0,05$			
	Promedio de los 15 pares de datos (%)	$W_{\text{calc.}}$	$W_{\text{teórico}}$	Resultado de S & W
$Al_2O_3$	16,34	0,90	0,881	D. Normal
MgO	1,37	0,96	0,881	D. Normal
$Na_2O$	0,77	2,07	0,881	D. Normal
MnO	0,05	0,93	0,881	D. Normal
$P_2O_5$	0,10	0,54	0,881	D. no normal

Para P = 0,01 (*)				
Variable	Promedio de los 15 pares de datos (%)	$W_{\text{calc.}}$	$W_{\text{teórico}}$	Resultado de S & W
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,34	0,90	0,901	D. Normal
MgO	1,37	0,96	0,901	D. Normal
Na <sub>2</sub> O	1,94	0,88	0,901	D no normal
MnO	0,050	0,93	0,901	D. Normal
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,098	0,54	0,901	D. no normal

(\*) Esta prueba a P=0,01 fue realizada con el objetivo de observar la variabilidad que existía con respecto al P=0,05; notando claramente que sólo para el Na, la distribución se hace no normal.

- *Para elementos traza: Evaluados a un P = 0,05.*

Tabla 11. Resultados de normalidad para elementos traza según S & W.

Para P = 0,05				
Variable	Promedio de los 15 par de dato (ppm)	$W_{\text{calc.}}$	$W_{\text{teórico}}$	Resultado de S & W
Cu	18,76	0,95	0,881	D. normal
Co	61,06	0,58	0,881	D. no normal
Cr	90,90	0,98	0,881	D. normal
V	201,17	0,92	0,881	D. Normal
Zn	478,60	0,49	0,881	D. no normal
Zr	201,98	0,98	0,881	D. normal

Las tablas 10 y 11 muestran los resultados obtenidos para cada variable, siendo esta, aplicada para un nivel de confianza del 95%. Así mismo, en la tabla 5 del Apéndice B -1 se muestran los distintos datos empleados y calculados, tales como el factor  $k$ , valor de  $b$  y valores de  $(X - X_{\text{prom.}})^2$ , para la prueba de S & W. Un ejemplo de estos estadísticos se muestra a continuación para el caso de la variable Al:

Tabla 12. Datos empleados en la prueba de normalidad (S & W) para el Al, a P=0,05.

Elemento	Valor de K y j	b	$(x - x_{prom.})^2$
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7 – 15	0,90	0,64

Luego de conocer si la distribución es normal para cada conjunto de pares de datos (presentada en la tabla 6 y 7, apéndice B-4), se aplicó la prueba de Shapiro & Wilk, para aplicar posteriormente las pruebas pertinentes y evaluar así la posible homogeneidad de cada variable. Esta prueba se basa en número de muestras pequeñas (50); y además, para aplicar dicha prueba, el conjunto de dato de encontrarse de manera ascendente.

Los resultados observados en las tablas anteriores muestran si la variable cumplió con una distribución normal o no. Dicha evaluación fue establecida a partir de la condición siguiente: si el  $W_{calculado}$  es mayor al  $W_{teórico}$ , ( $W_{calc.} > W_{teórico}$ ) entonces se establece que la “población o distribución de los datos” es normal. Algunas variables, según la prueba de S & W, resultaron con un  $W_{calc} < W_{teórico}$ , concluyendo la no normalidad de los datos, atribuyendo a estas variables, la no aplicabilidad de las pruebas de homogeneidad determinadas.

### **Evaluación de datos anómalos**

#### **Contraste de Dixon**

Este contraste sólo fue aplicado a aquella variable que resultó cumplir con una distribución normal. A continuación, son mostrados los resultados del contraste de Dixon aplicados a los 15 pares de dato de cada variable, ver tabla 13.

Tabla 13. Evaluación de datos anómalos según el contraste de Dixon.

	Variable	Valor		Resultado	Observaciones		
Mayoritarios y minoritarios (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mínimo	15,94	Aceptado	Valores aceptados con data de 14		
		Máximo	16,85	Aceptado			
	MgO	Mínimo	1,33	Aceptado			
		Máximo	1,40	Aceptado			
	MnO	Mínimo	0,05	Aceptado			
		Máximo	0,05	Aceptado			
	Na <sub>2</sub> O	Mínimo	0,68	Aceptado			
		Máximo	0,84	Aceptado			
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Mínimo	0,09	Aceptado			
		Máximo	0,09	Aceptado			
	Traza (ppm)	Co	Mínimo	31,11		Dato no evaluado. Distribución no presenta normalidad	
			Máximo	245,15			
Cu		Mínimo	14,69	Aceptado	Aceptada la variable con data de 14		
		Máximo	39,64	Rechazado			
Cr		Mínimo	84,92	Aceptado			
		Máximo	87,20	Aceptado			
V		Mínimo	192,93	Aceptado			
		Máximo	209,38	Aceptado			
Zn		Mínimo	54,29	Dato no evaluado. Distribución no presenta normalidad			
		Máximo	3250,47				
Zr		Mínimo	191,21	Aceptado			
		Máximo	214,57	Aceptado			

Con respecto a la variable química Cu, ocurre lo contrario; este elemento químico sí posee una distribución normal evaluada por la prueba de Shapiro & Wilk, por esto, se le aplicó la prueba de contraste de Dixon que resultó descartando al valor número 15 de esta variable. Luego de rechazar el dato dentro del grupo de medias se realizó de nuevo la prueba, mostrando que para los 14 datos restantes, ambos valores extremos son aceptados.

### Contraste de Grubbs

A fin de evaluar y/o corroborar los resultados sobre datos anómalos mediante el contraste de Dixon, fue aplicada la evaluación de datos extremos (ordenada ya la data en forma ascendente) a partir del contraste de Grubbs.

Los resultados obtenidos de la prueba del contraste de Grubbs aplicado al conjunto de datos de cada analito, son mostrados en la siguiente tabla:

Tabla 14. Resultados de la evaluación de datos anómalos por el contraste de Grubbs.

	Variable	Valor		G <sub>calc.</sub>	V.C. de G (P=0,05)	Resultado	Observaciones
Mayoritarios y minoritarios (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mínimo	15,94	1,87	2,409	Aceptado	
		Máximo	16,85	2,37		Aceptado	
	MgO	Mínimo	1,33	1,81	2,409	Aceptado	
		Máximo	1,40	1,50		Aceptado	
	MnO	Mínimo	0,05	1,46	2,409	Aceptado	
		Máximo	0,051	1,46		Aceptado	
	Na <sub>2</sub> O	Mínimo	0,68	0,79	2,409	Aceptado	Aceptada la variable con una data de 14
		Máximo	0,84	3,37		Rechazado	
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Mínimo	0,09	1,39	2,409	Aceptado	
		Máximo	0,09	1,83		Aceptado	
Traza (ppm)	Co	Mínimo	31,11	No evaluado por falta de normalidad			
		Máximo	245,15				
	Cu	Mínimo	14,69	0,89	2,409	Aceptado	Aceptada la variable con una data de 14
		Máximo	39,64	3,18		Rechazado	
	Cr	Mínimo	84,92	2,12	2,409	Aceptado	
		Máximo	87,20	2,03		Aceptado	
	V	Mínimo	192,93	1,72	2,409	Aceptado	
		Máximo	209,38	1,71		Aceptado	
	Zn	Mínimo	54,29	No evaluado por falta de normalidad			
		Máximo	3250,47				
Zr	Mínimo	191,21	1,59	2,409	Aceptado		
	Máximo	214,57	1,85		Aceptado		

Para el Na<sub>2</sub>O son aceptados sólo 14 pares de datos, ya que el primer valor es rechazado por ser éste valor máximo mayor al valor crítico de Grubbs (2,409); caso

contrario se tiene para el Cu, donde el último dato es rechazado. La aplicabilidad de este contraste no fue realizada para los elementos traza Co y Zn por falta de normalidad, ya que dicha contraste es dependiente de una distribución normal. En la tabla siguiente se muestra un ejemplo real (del elemento mayoritario Na) donde un valor es descartado del conjunto de 15 pares de datos mediante la evaluación del contraste de Grubbs.

Tabla 15. Evaluación de dato anómalo para el Na mediante el contraste de Grubbs.

Concentración (%)	Promedio (%)	Desv Stand	$G_{calc.}$	Valor crít. de G. $P=0,05$	Resultado
0,68	0,77	0,11	0,79	2,409	Se acepta
0,69	<div style="border: 1px solid black; padding: 10px; width: fit-content; margin: auto;">                     Si <math>G_{calculado} &lt; V.C. \text{ de } G</math>, entonces el valor es aceptado                 </div>				
0,71					
0,71					
0,72					
0,74					
0,74					
0,74					
0,74					
0,75					
0,75					
0,78					
0,80					
0,84					
1,15			2,22		Se acepta *
			3,37		Se rechaza

\* Valor aceptado una vez que se emplea el contraste de Grubbs para el par de dato número 14 (con un valor de concentración de 0,83854428 %). Dicho valor es tratado con los nuevos valores que se muestran a continuación, donde se observa que el valor calculado de G es menor al  $G_{teórico}$ , y por lo tanto, el dato es aceptado.

Tabla 16. Nuevos estadísticos para la prueba a partir de 14 datos

Promedio nuevo (%)	Desv. Stand	Nuevo $G_{calculado}$	Nuevo V.C. de G a $P=0,05$	Resultado
0,74	0,04	2,22	2,37	Aceptado

Es importante indicar que sólo se estableció para las realizaciones de ambos contrastes el rechazo de un único par de dato, debido a que existía la posibilidad de que en el caso

de alguna variable sean dos los valores anómalos, equivaldría a la eliminación de un 14 % de la data; es por esto, que en vez de realizar la prueba a dos valores (si era el caso), fue mejor considerar a la variable como heterogénea.

### Prueba de Cochran

La prueba de Cochran se empleó para corroborar las hipótesis establecidas con respecto a que todas las medias provienen de la misma población; es decir, en otras palabras se comprobó que la variable cumple con un comportamiento no heterogéneo para un límite de confianza del 95 %. La comprobación de dicha hipótesis se planteó a datos posiblemente anómalos mediante la aplicación de la prueba de Cochran.

Al igual que los demás contrastes usados en este proyecto, esta prueba realiza comparaciones de un valor calculado y valor crítico o teórico, donde para que un dato del conjunto de pares de datos sea aceptado, debe cumplir con la siguiente condición:  $V_{\text{crítico}} > V_{\text{calc}}$ . Los resultados obtenidos son mostrados en la tabla siguiente:

Tabla 17. Tabla resumen de los resultados de la prueba de Cochran (P=0,05).

Variable	Valor analizado	Suma de D <sup>2</sup>	Valor calculado	Valor Crítico 95%	Resultado
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,7	2,7	0,27	0,471	Se acepta dato
MgO	0,007	0,02	0,29	0,471	Se acepta dato
MnO	0,00002	0,00010	0,37	0,471	Se acepta dato
Na <sub>2</sub> O	0,05	0,077	0,60	0,541	Se rechaza dato
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,0002	0,0006	0,31	0,471	Se acepta dato
Cr	243,6	434,3	0,60	0,541	Se rechaza dato
Cu	222,8	819,0	0,30	0,541	Se acepta dato
V	780,5	2791,7	0,30	0,471	Se acepta dato
Zr	626,2	2417,1	0,30	0,471	Se acepta dato

Para estos datos mostrados en la tabla 17, se tiene que, de los elementos mayoritarios y minoritarios evaluados, sólo el Na presentó el rechazo de un dato; mientras que para el resto, la data de 15 pares de datos, fueron aceptadas.

No obstante, para los elementos traza ocurre todo lo contrario, ya que una vez que se evalúa el valor que más difiere dentro del conjunto de observaciones, para el caso de las variables Cu, Cr, V y Zr, fue rechazado el par seleccionado. Con respecto al elemento Co y Zn, esta prueba no fue aplicada por su falta de normalidad (ya evaluada en la sección de resultados de Shapiro & Wilk).

### **Pruebas de homogeneidad**

Las pruebas de homogeneidad que se aplicaron en este trabajo resultaron de manera positiva para todos los elementos detectados en el análisis de EEO -IAP y EEA, excepto para los elementos traza Co y Zn, siendo estos las únicas variables que no pasaron las pruebas realizadas, comenzando con la falta de normalidad en la distribución de los datos. En las pruebas de homogeneidad se consideran factores y parámetros estadísticos como la  $S^2_{\text{muestreo}}$ ,  $s^2_{\text{analítica}}$ ,  $s^2_{\text{permisible}}$ ,  $MS_B$ , etc., que son fundamentales para llevar a cabo esta evaluación. Entre estos parámetros estadísticos se tiene la varianza del muestreo. Para los elementos mayoritarios y minoritarios, el Mg, Mn y P, presentaron un valor de cero; mientras que para los mayoritarios Al y Na reflejaron un valor de desviación de 0,006 y 0,0007 respectivamente.

Con respecto a los traza detectados en los análisis empleados, se obtuvo que sólo para una variable (el Cu) la desviación en el muestreo resultó ser nula (cero), mostrando la efectividad de este paso en la investigación. No obstante, para el resto de las variables no se demostró lo mismo; ya que valores moderadamente altos para  $s^2_{\text{muestreo}}$  fue la resultante de los elementos traza Cr, Zr e Y (5,08; 5,82 y 0,57 respectivamente). Estos valores altos de varianza en el muestreo son de esperarse, de alguna forma, para este tipo de variables (traza) debido a las bajas concentraciones que presentan en la muestra, viéndose influenciada la precisión de los mismos.

Mediante la evaluación de *homogeneidad suficiente* efectuada para cada variable analizada, se obtuvo que la muestra cumpla con una concentración elemental definida (95 %) para la mayoría de los analitos detectados. Considerando la prueba de homogeneidad de este material estudiado, es importante recalcar, en cuanto a sus cálculos y parámetros implicados, que no sólo la varianza del muestreo indica cuan to

varían los pares de datos para cada analito en las determinaciones respectivas; sino también, aquella desviación analítica presentada junto con el valor de varianza que se permite ( $s^2_{\text{permisible}}$ ) al momento de la investigación. La varianza analítica obtenida de manera general para todas las variables, supera de manera a los valores correspondientes de la  $s^2_{\text{Muestreo}}$  de cada variable; mientras que, con respecto a la varianza permisible ( $s^2_{\text{permis}}$ ), los valores no llegan a superar el dato de  $s^2_{\text{Muestreo}}$ . A partir de estos resultados y comparaciones de las varianzas calculadas para la verificación de homogeneidad de la muestra MCAF, se concluye que la misma presenta un comportamiento homogéneo a un nivel de confiabilidad y concentración elemental establecida para los analitos estudiados en esta investigación .

### **Análisis de varianza (ANOVA)**

El principio del análisis de varianza (ANOVA) se explicó en la sección de fundamento teórico y metodología experimental, mostrando la aplicabilidad que tiene al momento de comparar medias de una población con, en este caso, 15 valores de medias por cada variable.

El ANOVA aplicado a los 15 pares de datos de concentraciones obtenidas mediante EEO-IAP, EEA (para el caso del Na), mediante el uso del programa estadístico STATISTIC 7.0 como cálculo manual, se obtuvo los siguientes resultados para ambos casos; ver tabla 18:

Tabla 18. Resultados de ANOVA de un factor

Variable	Suma de desviaciones cuadradas		Varianza		F <sub>teórico</sub>	F <sub>calc.</sub>	Resultado
	Interfrasco (SST)	Intrafrasco (SSE)	Intrefrasco (MST)	Intrafrasco (MSE)			
Al	1,43	1,37	0,1	0,09	2,45	1,12	Homog.
Mg	0,01	0,012	0,0008	0,0008	2,45	0,95	Homog.
Mn	2x10 <sup>-5</sup>	3x10 <sup>-5</sup>	1x10 <sup>-6</sup>	2x10 <sup>-6</sup>	2,45	0,69	Homog.
Na	0,36	0,31	0,03	0,02	2,45	1,25	Homog.
P	0,0003	0,0003	2x10 <sup>-5</sup>	2x10 <sup>-5</sup>	2,45	0,93	Homog.
Co	88208	23104	6301	1540	2,45	4,09	No homog.
Cr	222	217	15,9	14,5	2,45	1,10	Homog.
Cu	1053	410	75,2	27,3	2,45	2,75	No homog.
V	642,9	1395	45,9	93,1	2,45	0,49	Homog.
Zn	22755380	26910768	1625384	1794051	2,45	0,91	Homog.
Zr	43318	43320	3094	2888	2,45	1,07	Homog.

Los cálculos mostraron que dentro de los elementos químicos en estudio, sólo los analitos Co y Cu resultaron ser no homogéneos; mientras que para el caso de los demás traza, mayoritarios y minoritarios, son aceptados dentro del área de la hipótesis nula ( $H_0$ ), afirmando la hipótesis planteada de que todas las medias provienen de la misma población, en este caso, presentando o considerando las variables homogéneas a un 95 % de confianza. En el apéndice B-1 (tabla 11) se muestran los resultados obtenidos de todos los analitos por STATISTIC 7.0, donde se muestran básicamente los valores de errores y efectividad dada para cada analito intra e interfrasco a  $P=0,005$ . También se refleja las variables que resultaron tener un comportamiento heterogéneo, como fueron, el Cu y Co.

Estos resultados siguieron la misma tendencia (en un 91 %) que los obtenidos por la prueba de homogeneidad suficiente según Fearn y Thompson (2001), donde los elementos Co y Zn resultaron ser heterogéneos dentro del límite establecido para aceptar o no la hipótesis previamente establecida.

Con respecto a los resultados obtenidos por el análisis de varianza de un factor (ANOVA) y la prueba de homogeneidad suficiente, la muestra MCAF puede ser considerada de uso interno (intralaboratorio) por el Instituto de Ciencias de La Tierra,

clasificando a este material del tipo provisional. Esta clasificación se relaciona a todo dato que aún no se considera como un *valor recomendado o certificado* sino que es considerado analíticamente informativo derivado de un conjunto de datos pequeño (según la Geostandard Newsletter).

A continuación se muestra una tabla definitiva que muestra la clasificación del dato obtenido para la muestra MCAF, junto con los valores de concentración y respectivo límite de confianza (95 %):

Tabla 19. Resultados definitivos de la homogeneidad (a un límite de confianza del 95 %) de los elementos químicos evaluados.

	Elemento	Concentración ± L.C. (95%)	Característica de la variable en la muestra	Clasificación del dato
May. y min. (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,3 ± 0,1	Homogénea	Provisional
	MgO	1,40 ± 0,01	Homogénea	Provisional
	MnO	0,0500 ± 0,0004	Homogénea	Provisional
	Na <sub>2</sub> O	0,70 ± 0,02	Homogénea	Provisional
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,100 ± 0,002	Homogénea	Provisional
Traza (ppm)	Co	61 ± 30	Heterogénea	Provisional*
	Cu	20 ± 1	Homogénea	Provisional
	Cr	91 ± 2	Homogénea	Provisional
	V	201 ± 3	Homogénea	Provisional
	Zn	478 ± 486	Heterogénea	Provisional*
	Zr	202 ± 4	Homogénea	Provisional
	Th	N.d.	-	-
	U	N.d.	-	-

\* Dato provisional, no recomendado.

(N.d.) Dato no determinado

## CONCLUSIONES

La determinación de las concentraciones elementales de las variables propuestas para la muestra MCAF mediante la técnica de EEO -IAP como la de EEA, se obtuvieron de manera satisfactoria a excepción de los elementos traza U y Th, siendo estos no determinados

La homogeneidad química fue establecida para los elementos Al, Mg, Mn, Na, P, Cu, Cr, V, y Zr, para un límite de confianza del 95 %.

Las fases minerales presentes en las cuatro submuestras analizadas mediante la técnica de DRX, resultaron muy similares, corroborando este resultado que la muestra presenta homogeneidad mineral. Los minerales presentes en las cuatro submuestras fueron: cuarzo, yeso, anatasa y arcillas (caolinita, montmorillonita e illita).

El uso de la muestra compuesta de arcillitas (MCAF) como material intralaboratorio en el Instituto de Ciencias de La Tierra, se establece de manera satisfactoria; donde el material es clasificado como *material de referencia con datos provisionales*; al menos, para los elementos químicos: Al, Mg, Mn, Na, P, Cu, Cr, V, y Zr.

Mediante la prueba de homogeneidad suficiente para un material propuesta por Fearn y Thompson (2001), se estableció que las variables como Al, Mg, Mn, P, Na, Cu, Cr, V y Zr, presentan a un nivel del 95 % de confianza, un comportamiento homogéneo.

El análisis de varianza empleado en esta investigación (ANOVA de un factor) tuvo una concordancia del 91 % con los resultados obtenidos de la prueba de homogeneidad suficiente; resultando para los elementos traza Co y Cu, un comportamiento estrictamente heterogéneo.

Las pruebas y contrastes de valores anómalos (contraste de Dixon y Grubbs) aplicados al conjunto de datos de cada variable, fueron útiles al momento evaluar el análisis de la

varianza y a través de las pruebas de homogeneidad y el ANOVA de un factor de cada variable.

El porcentaje de humedad promedio determinado para el material resultó de un  $2,5 \pm 0,2$  %.

La precisión de los datos obtenida dentro de los frascos fue en cierto grado, mayor (incertidumbres menores al 3 %) para los elementos mayoritarios y minoritarios (Al, Mg, Mn, P y Na) con respecto a los trazas como Cr, V y Zr, con valores de incertidumbres menores al 5 %. Para el elemento Cu se obtuvo una precisión mayor al 80 %, mientras que para el Zn y Co, fueron imprecisas.

La precisión intrafrasco resultó ser buena (con valores de incertidumbre menores al 3 %) para Al, Mg, Mn, Na, P, Cr, V y Zr; para Co y Cu fue moderada (incertidumbres menores al 30 %) y para el Zn, resultaron imprecisos.

La repetibilidad del método analítico se evaluó a partir de los resultados de precisión, los cuales fueron buenos para la mayoría de las variables (Al, Mg, Mn, Na, P, Cu, Cr, V y Zr). Por otra parte, la exactitud del método analítico en base al valor teórico de los materiales de referencia empleados, mostró ser exacta sólo con respecto a los elementos Al, Mg, Mn y Na.

## RECOMENDACIONES

A fin de complementar la investigación y reforzar los resultados obtenidos se establecen las siguientes recomendaciones:

- Evaluar la reproducibilidad del método analítico mediante la misma metodología aplicada en esta investigación.
- Realizar a partir de otras técnicas, evaluaciones de homogeneidad considerando las concentraciones reportadas en esta investigación.
- Emplear otra técnica de disolución a fin de obtener una matriz de la muestra menos compleja.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Asiedu D., Suzuki S., Nogami K. y Shibata T., 2000. *Geochemistry of Lower Cretaceous sediments, Inner Zone of Southwest Japan: Constrains on provenance and tectonic environment*. *Geochemical Journal* 34, 155 – 151.
- Ávila Y. (2006). *Estudio quimioestratigráfico de los litotipos de grano grueso de la Formación Socorro, Cuenca Central de Falcón*. Trabajo especial de grado. Instituto de Ciencias de La Tierra, Universidad Central de Venezuela, Caracas – Venezuela.
- Boggs S. (1995). *Principles of sedimentology and stratigraphic*. Prentice Hall. 2da. Edición. New Jersey. 774 pp.
- Boggs S. (1992). *Petrology of sedimentary rocks*. Macmillan Publishing Company. New York. 707pp.
- Brownlow A. H. (1996). *Geochemistry*. Prentice Hall. 2da edición. New Jersey. 580pp.
- Chou, Ya-Lun, (1977). *Análisis estadístico*. Segunda edición. México. ed. Interamericana. 808 p.
- Cullers R. (2000). *The geochemistry of shales, siltstones and sandstones of Pennsylvanian-Permian age, Colorado, USA: implications for provenance and metamorphic Studies*. *LITHOS* 51 pp. 181-203.
- Díaz de Gomero M. L. (1976). *Estratigrafía y micropaleontología del Oligoceno y Mioceno inferior del Centro de la Cuenca de Falcón, Venezuela*. Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela. *Geos* (22 -3-60) 1977.
- Devore Jay L. (2001). *Probabilidad y Estadística para Ciencias e Ingeniería*. 5ta. Edición, Edit. International Thompson Editores. 762p.
- Dixon W. y Massey F., (1965). *Introducción al análisis estadístico*. Segunda edición. McGraw Hill. Los Angeles, 489 p.
- Douglas A. y Skoog D. (1970). *Fundamentos de química analítica*. Tomo I. Editorial Reverté, España, 501 p.

- Escorcía L. (2008). *Preparación y caracterización preliminar de una muestra compuesta, representativa de una cuenca de margen activo (Cuenca de Falcón, Venezuela)*. Trabajo especial de grado. Instituto de Ciencias de La Tierra, Universidad Central de Venezuela. 77 p.
- Fairbridge R. y Bourgeois J., (1978). *The encyclopedia of Sedimentology*. Dowden Hutchinson & Ross. 901 p.
- Fragiél S. (2006). *Estudio quimioestratigráfico de los litotopos de grano fino de la Formación Socorro, Cuenca Central de Falcón*. Trabajo especial de grado. Instituto de Ciencias de La Tierra, Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, 86 p.
- Goncalves J., Machado F., De Sola V. y Pardey A. (2000). *Laboratorio de Principios de Química*. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias. Escuela de Química. 54 p.
- González B. (2006). *La prueba estadística de Shapiro & Wilk para verificar la normalidad de un conjunto de datos provenientes de muestras pequeñas*. Facultad de Ciencias Económicas y Empresariales. Universidad Rafael Landívar. Guatemala.
- Goso C. (2008). *Curso de sedimentología*. Facultad de Ciencias, Instituto de Ciencias Geológicas. Universidad de La República. Uruguay. 6 p.
- Gromet P., Dymek Robert F., Hasking, L., Korotev, R., (1984). *The "North American shale composite": Its compilation, major and trace element characteristics*. Geochimica et Cosmochimica. Acta Vol. 48. pp. 2469 -2482.
- Guerra E. (2002). *Quimiestratigrafía de la Formación Cerro Pelado (Sección Inferior, Mioceno), Cuenca de Falcón, Venezuela*. Trabajo especial de grado. Instituto de Ciencias de La Tierra, Universidad Central de Venezuela-Caracas. Pp. 162.
- Günther D., Quadt A., Wirz R., Coursin H. and Dietrich V. (2001). *Elemental Analyses Using Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) of Geological Samples Fused with Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> and Calibrated Without Matrix-Matched Standards*. Mikrochimica Acta, 2001. Acta 136, pp. 101 – 107.
- Hair J., Anderson R., Tatham R. y Black W. (1999). *Análisis multivariante*. 5<sup>ta</sup> edición, Prentice Hall. Madrid. 799 p.
- Harris D. (1991). *Análisis químico cuantitativo*. Tercera edición, ed. Iberoamericana. 886 p.

- IUPAC Gold Book. *Homogeneity in analytical chemistry*.
- Jochum K. P. y Uwe Nohl (2008). *Reference materials in geochemistry and environmental research and the GeoReM database*. Chemical Geology. 253, p. 50-53.
- Kane J. y Potts P. (1997). *ISO Guides for Reference Material Certification and Use: Application to Geochemical Reference Materials*. Geostandards Newsletter. Vol. 21 No. 1. p. 51-58.
- Kane J. (2001). *The use of reference materials: A tutorial*. Journal of Geostandards and Geoanalysis. Vol. 25 No. 1. p. 7 - 22.
- Llatas I. (2004). *Quimiometría. Métodos estadísticos aplicados en el laboratorio y al diseño experimental*. Universidad Simón Bolívar. Departamento de Sistemas y Procesos. Capítulo 2. 14 p.
- Liberatore P. (1993). *Determination of major in geological samples by ICP -AES*. Varian Australia Pty Ltd. ICP-AES Instruments at work. 1-4 p.
- Liberatore P. (1994). *Determination of trace elements in geological samples by ICP-AES*. Varian Australia Pty Ltd. ICP-AES Instruments at work. 1-9 p.
- Lo Mónaco S. (2008). *Guía de Geoquímica, temas: Sedimentación y Rocas Sedimentarias*. UCV. Facultad de Ciencias. Geoquímica. Caracas – Venezuela.
- López (2008). *Materiales de Referencia*. Centro Español de Metrología.
- Mendenhall W. y Sincich T., (1997). *Probabilidad y estadística para Ingeniería y Ciencias*. Cuarta edición, Prentice Hall. Mexico. 1182 p.
- Méndez B. J. (2006). *Petrología*. Instituto de Ciencias de la Tierra – UCV. PDVSA – Intevep. 363 p.
- Miller J. and Miller J. (2002). *Estadística y Quimiometría para química analítica*. Prantice Hall, 4ta edición. Madrid, España. 278 p.
- Miller 2001.
- Montaser y Strasheim (1998). *Instrumentation for Optical Emission Spectrometry*. Segunda edición. Edt. VHC. New Jersey. 71 p.
- Potts Ph. y Kane J. (2005). *International Association of Geoanalysts. Certificate of Analysis: Certified Reference Material OU-6 (Penrhyn Slate)*. Geostandards and Geoanalytical Research. Vol. 29 – Nº 2. p. 233-236.

- Skoog D., Holler F. J. y Nieman T. (2001). *Principio de análisis instrumental*. 5ta edición. Mc Graw Hill. Madrid. 1028 p.
- Skoog D., West D., Holler J. y Crouch S., (2001). *Química Analítica*. Séptima edición. Editorial Mc Graw Hill. México. 795 p.
- Skoog D., West D., Holler J. y Crouch S. (2007). *Fundamentos de química analítica*. Octava edición. Thomson, Madrid. 1064 p.
- Salas M. (2006). *Quimiestratigrafía de la Formación Pecaya (Oligoceno) Cuenca Central de Falcón, Venezuela: Variación redox*. Trabajo especial de grado. Instituto de Ciencias de La Tierra, Universidad Central de Venezuela-Caracas. 162 p.
- Tucker M. E. (1991). *Sedimentary Petrology, An introduction to the origin of sedimentary Rocks*. Department of Geological Sciences. University of Durham. Blackwell Scientific Publications. London Edimburgh Bosnton.
- Varcárcel y Ríos, 1995. *La calidad en los laboratorios analíticos*. Editorial Reverté. Madrid. 448p.
- Vera J. (1994). *Estratigrafía. Principios y métodos*. Universidad de Granada. Edit. Tueda.
- Villaroel V., (2007). *Estudio quimioestratigráfico de la sección superior de la Fm. Urumaco (Mioceno Tardío), Cuenca Central de Falcón, Venezuela*. Trabajo especial de grado. Instituto de Ciencias de La Tierra, Universidad Central de Venezuela. 105 p.

### **Referencias electrónicas**

- Léxico PDVSA, 2008 (página Web) visitado el 25/12/08.  
<http://www.pdvsa.com/lexico/correlac/falcon.htm>
- Goso C. (2008). *Curso de sedimentología*. Facultad de Ciencias, Instituto de Ciencias Geológicas. Universidad de La República. Uruguay. 6 p. *Dirección web:* [http://cuencas.fcien.edu.uy/menu\\_ense/materiales/Pr%201%20Muestreo%20Sup.pdf](http://cuencas.fcien.edu.uy/menu_ense/materiales/Pr%201%20Muestreo%20Sup.pdf) (Visitada el 25/11/08).
- IUPAC Gold Book. *Homogeneity in analytical chemistry*. *Dirección web:* <http://goldbook.iupac.org/H02845.html> (visitado e 22/12/08).

## APÉNDICE

### A- 1 Determinación de la mineralogía de la muestra MCAF por DRX

Espectros de difracción obtenidos mediante rayos X para las cuatro submuestras

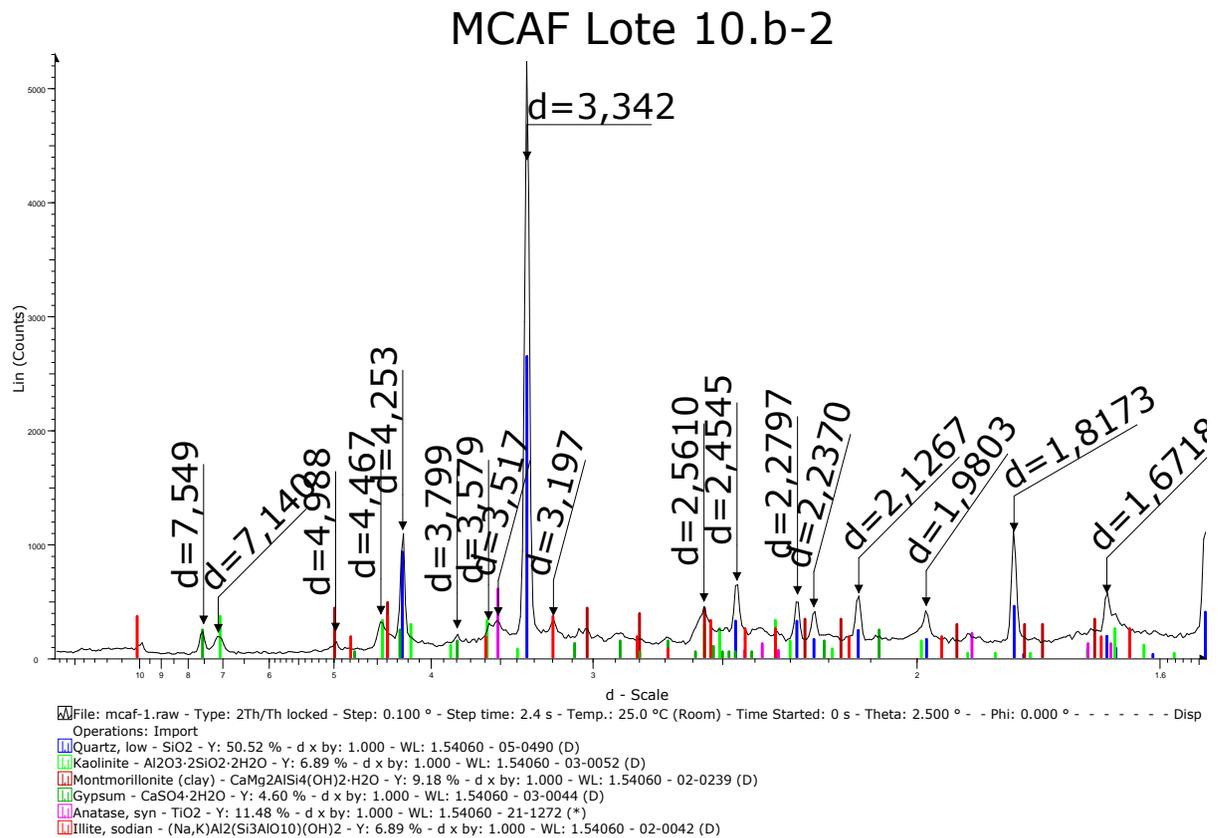


Figura 1. Espectro obtenido por DRX para la muestra MCAF (lote 10.b-2).

# MCAF Lote 5.b-3

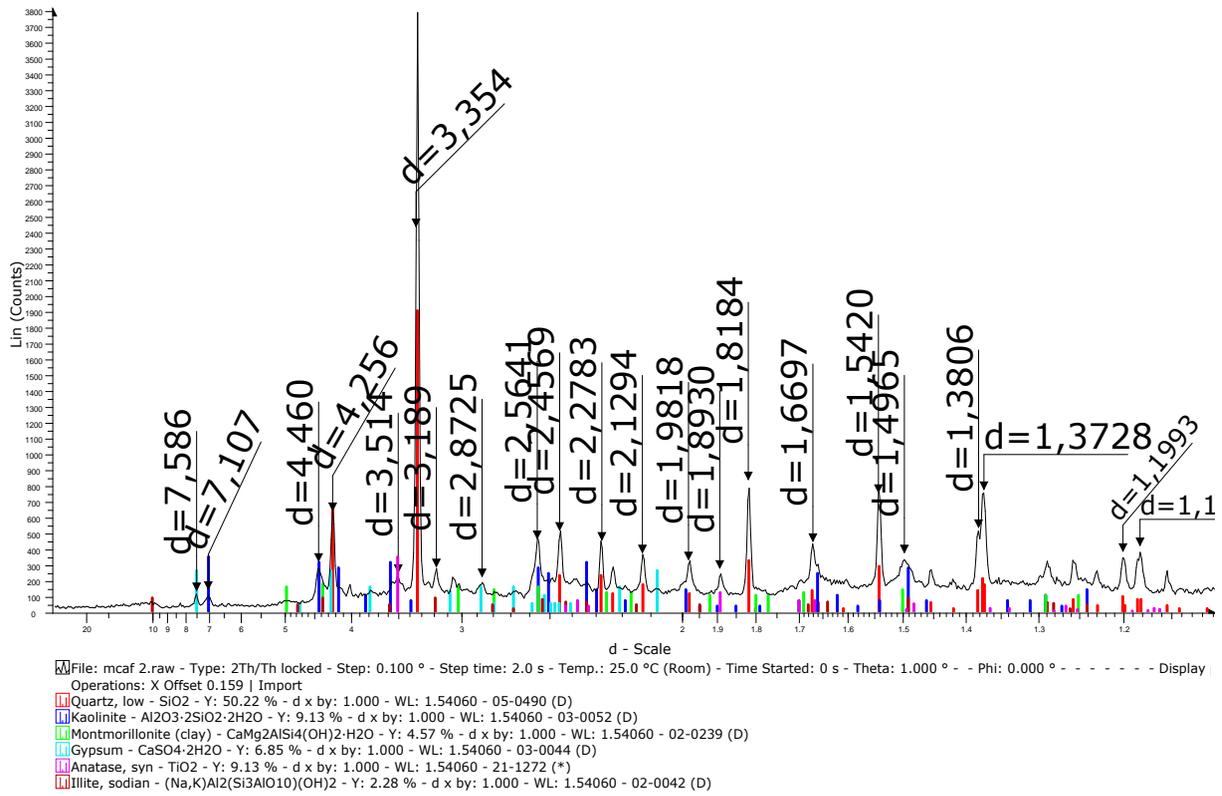


Figura 2. Espectro obtenido por DRX para la muestra MCAF (lote 5.b-3).

# MCAF Lote 9.b-2

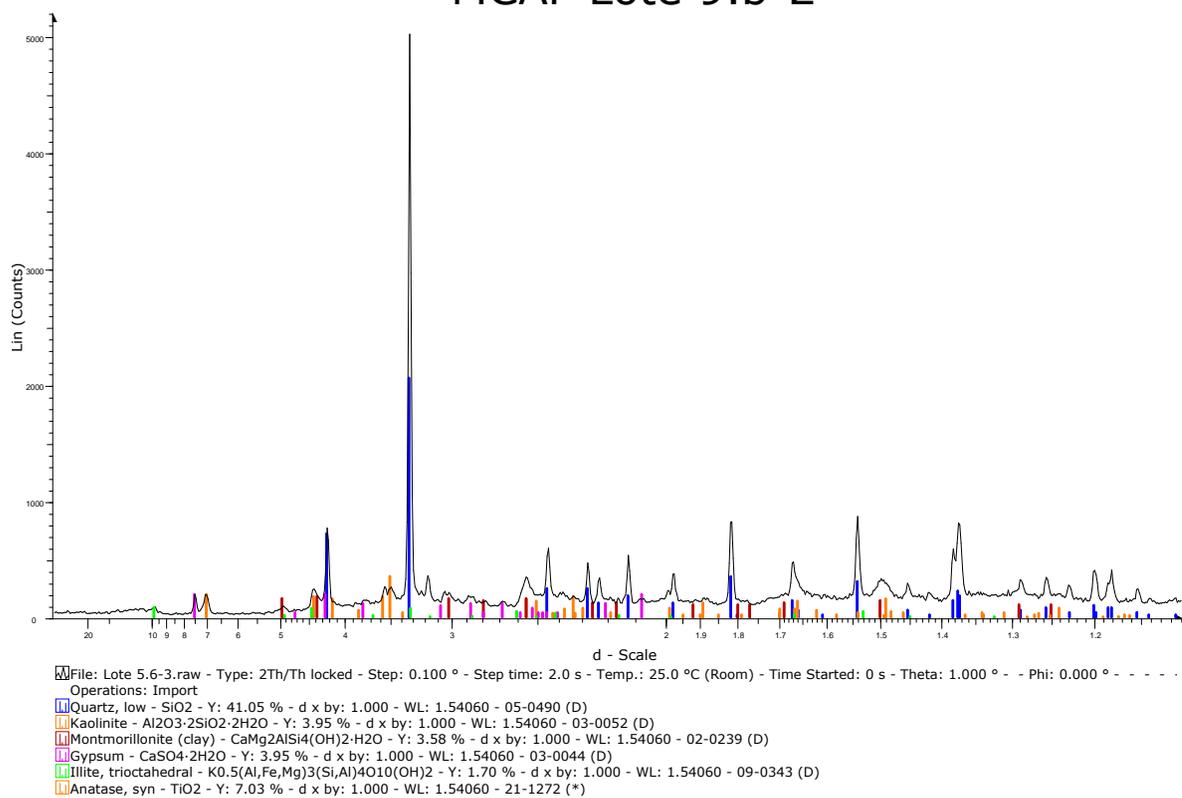


Figura 3. Espectro obtenido por DRX para la muestra MCAF (lote 9.b-2).

# MCAF Lote ME-C3

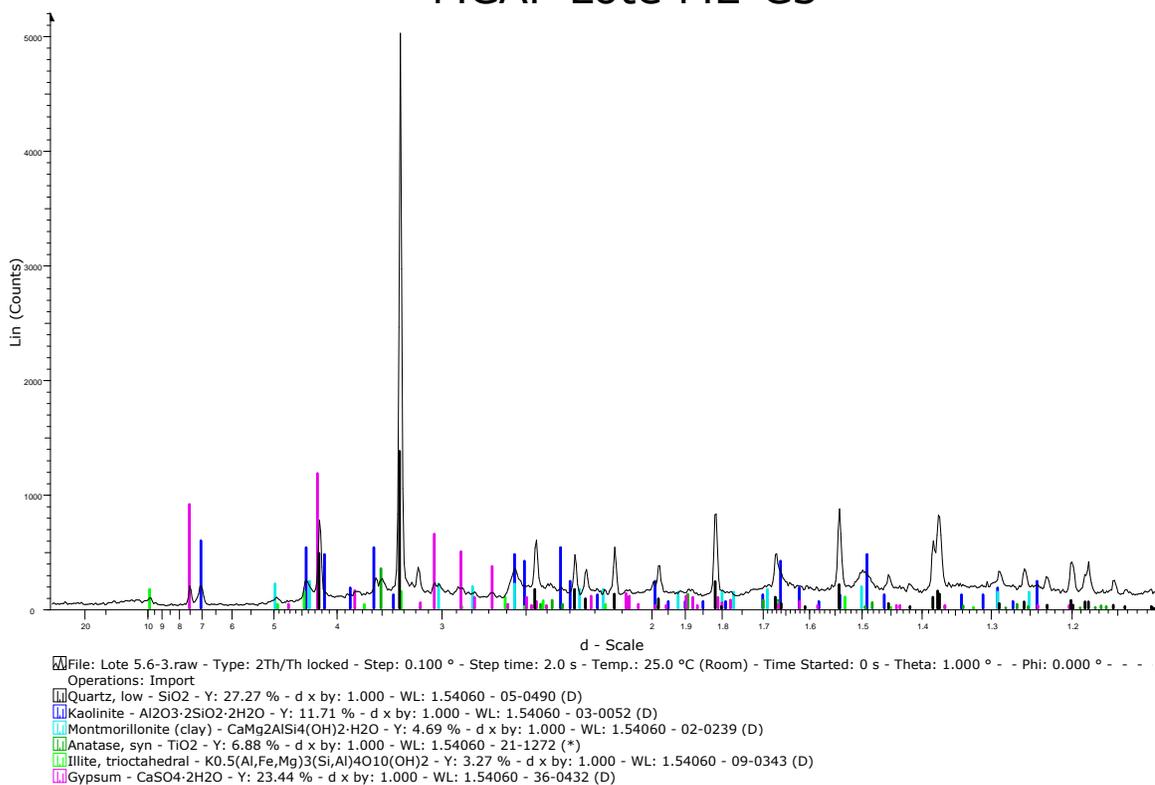
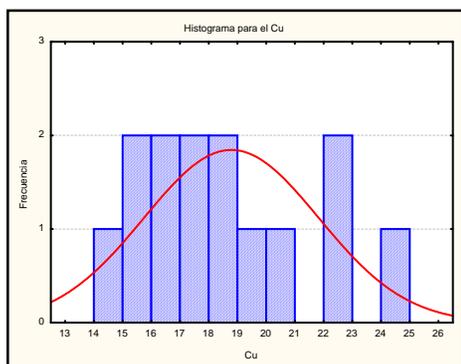


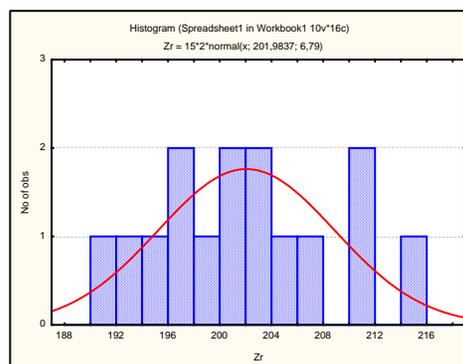
Figura 4. Espectro obtenido por DRX para la muestra MCAF (lote ME-C3).

## A-2 Análisis exploratorio de datos (AED)

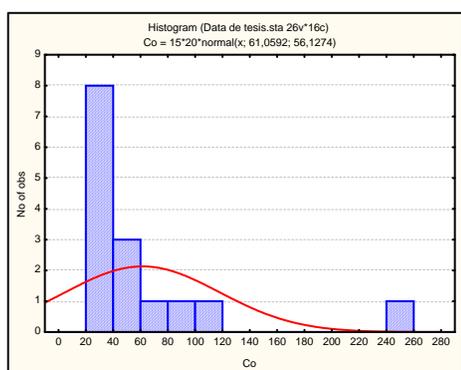
Histograma de cada variable empleados para el AED



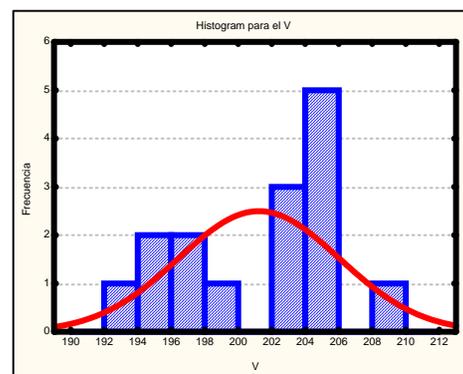
(a)



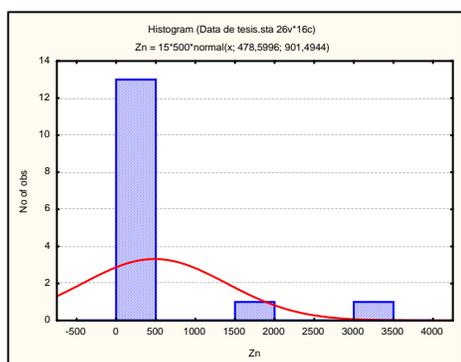
(b)



(c)

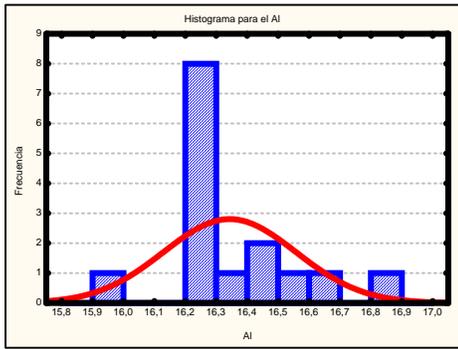


(d)

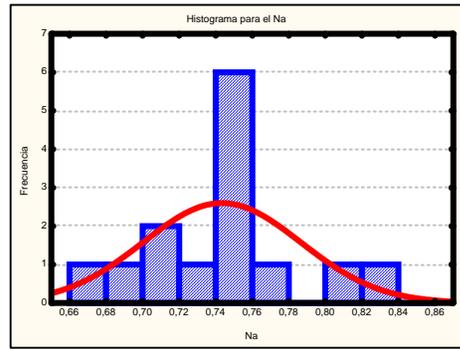


(e)

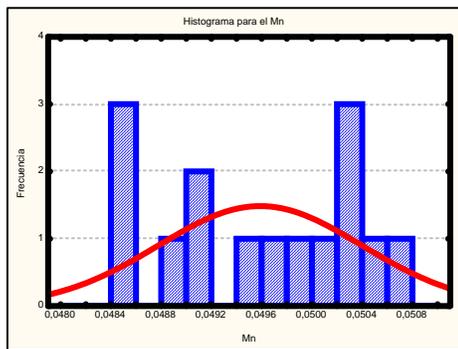
Gráficos 5. Histogramas de traza: Cu (a), Zr (b), Co (c), V (d) y Zn (e).



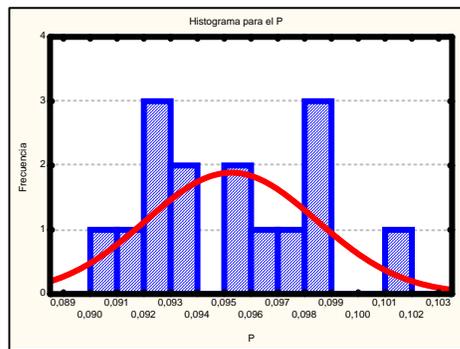
(a)



(b)



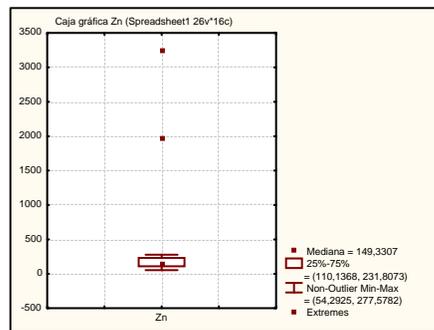
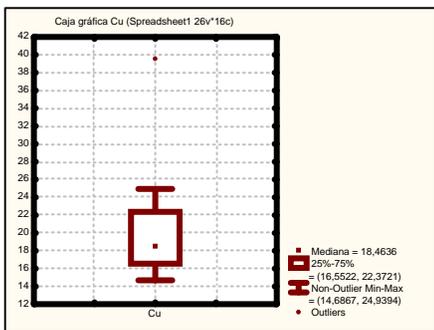
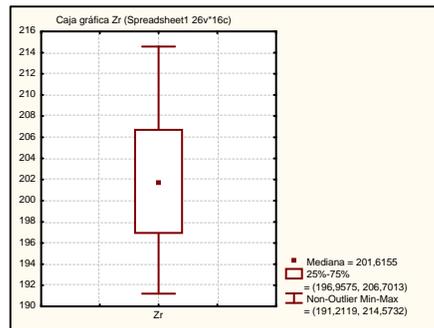
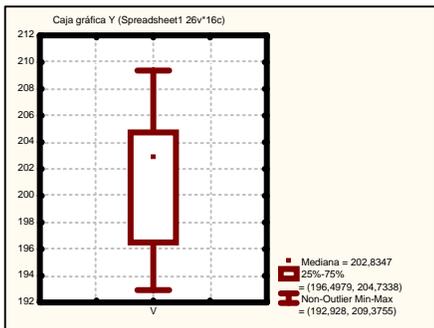
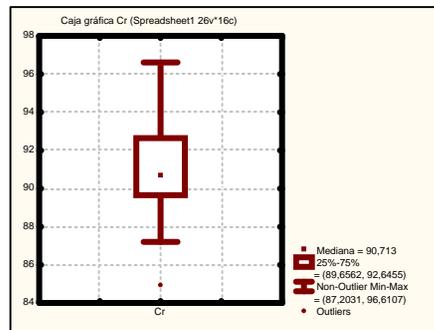
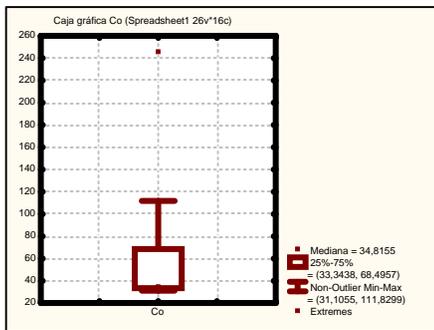
(c)



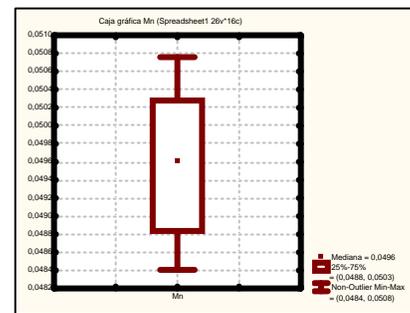
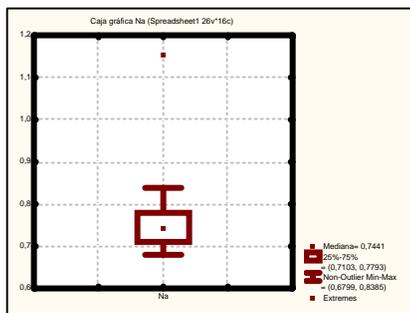
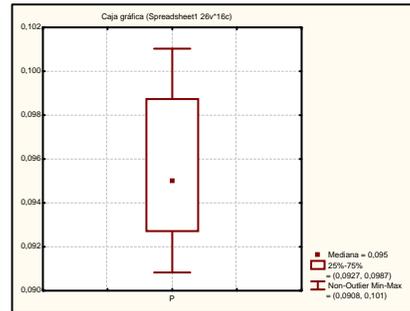
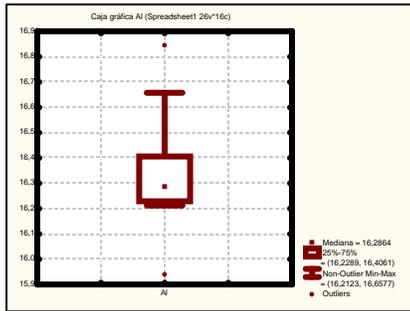
(d)

Gráficos 6. Histogramas de los mayoritarios y minoritarios:  $Al_2O_3$  (a),  $Na_2O$  (b),  $MnO$  (c) y  $P_2O_5$  (d).

Gráfico de caja y bigotes para cada elemento químico empleado en el AED.



Gráficos 7. Gráficos de caja y bigotes para los traza: Co, V, Zr, Cu y Zn.



Gráficos 8. Gráficos de caja y bigotes para los elementos mayoritarios y minoritarios:  
 $Al_2O_3$ ,  $Na_2O$ ,  $MnO$  y  $P_2O_5$ .

## B-1 Tablas de datos y algunos parámetros estadísticos empleados

Tabla 1. Condiciones del equipo de EEO-IAP empleado (características y determinación elemental)

*Red:* Holográfica, 2400 mayas/mm (0,6nm/mm)  
*Nebulizador:* Flujo cruzado  
*Flujo del nebulizador:* 0,02 min/L  
*Gas plasmógeno:* 12 L/min  
*Gas auxiliar:* 0,2 L/min  
*Potencial del generador:* 1100 W  
*Distancia focal:* 65 cm  
*Montaje óptico:* Czerny Turner  
*Velocidad de la bomba:* 20 rev/min  
*Presión:* 1 bar

Tabla 2. Longitudes de onda utilizada para la determinación de los elementos analizados por EEO-IAP.

Elemento	Long. de onda (nm)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	396,15
MgO	279,55
MnO	259,37
Na <sub>2</sub> O	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	213,62
Co	238,89
Cu	324,75
Cr	267,72
V	292,40
Zn	213,86
Zr	339,20

(\*) Elemento analizado por EEA.

Tabla 3. Valores de BEC y límite de determinación (L.D.) para cada variable

Elemento	BEC (mg/L)	L.D. (mg/L)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,40	4,22
MgO	0,45	1,34
MnO	0,53	1,59
Na <sub>2</sub> O	-	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,02	0,07
Co	0,0004	0,0010
Cu	0,01	0,04
Cr	0,003	0,008
V	0,01	0,04
Zn	0,003	0,008
Zr	0,006	0,019

Tabla 4. Parámetros estadísticos para cada analito

	Elemento	Concentración promedio	Desviación estándar	Varianza	Coefficiente de variación	L.C., 95 % (±)
Mayoritarios (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,34	0,20	0,05	1,39	0,12
	MgO	1,37	0,02	0,0004	1,44	0,01
	MnO	0,050	0,001	6x10 <sup>-7</sup>	1,62	0,0004
	Na <sub>2</sub> O	0,74	0,04	0,001	4,67	0,02
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,095	0,003	1x10 <sup>-5</sup>	3,33	0,002
Traza (ppm)	Co	61,1	56,1	3150,3	91,92	30,25
	Cu	19,9	3,0	5,04	13,94	1,37
	Cr	91,0	2,8	8,49	3,20	1,57
	V	201,2	4,8	22,96	2,38	2,58
	Zn	479	901	812692	188,36	485,90
	Zr	202,0	6,8	46,10	3,36	3,66

Tabla 5. Factores y valores empleados para la prueba de S & W.

	Elemento	Valor de $K y j$	$b$	$(x - x_{prom.})^2$
Mayoritarios (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7 – 15	0,90	0,6
	MgO	7 – 15	0,96	0,005
	MnO	7 – 15	0,93	0,000
	Na <sub>2</sub> O	7 – 14	0,15	0,04
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	7 – 15	0,031	0,002
Traza (ppm)	Co	7 – 15	159,83	44103,9
	Cu	7 – 14	19,58	526,33
	Cr	7 – 15	10,41	111,01
	V	7 – 15	17,20	321,5
	Zn	7 - 15	2359,10	11377690
	Zr	7 - 15	25,11	645,4

Tabla 6. Valores de concentración en solución (mg/l) para los elementos mayoritarios y minoritarios.

Muestra #	Variable (mg / L)									
	Al		Mg		Mn		Na		P	
1	105,88	105,41	10,05	9,97	0,47	0,45	7,13	13,86	0,53	0,52
2	105,06	106,32	9,85	10,40	0,47	0,48	6,30	6,24	0,51	0,53
3	103,81	106,11	9,82	10,13	0,46	0,46	6,55	6,94	0,51	0,46
4	105,58	105,69	10,01	10,05	0,47	0,48	6,70	6,47	0,49	0,51
5	104,55	107,23	9,91	10,14	0,47	0,47	6,94	6,74	0,51	0,52
6	104,55	102,77	10,07	9,61	0,47	0,44	8,64	6,61	0,49	0,49
7	108,36	108,64	10,53	10,29	0,47	0,49	7,43	7,33	0,53	0,55
8	107,39	111,86	10,17	10,20	0,47	0,47	7,72	6,46	0,47	0,49
9	112,55	106,59	10,31	10,05	0,46	0,45	6,78	6,81	0,47	0,50
10	108,72	105,43	10,52	10,21	0,48	0,46	6,95	6,68	0,56	0,49
11	104,64	108,60	10,17	10,15	0,44	0,48	6,85	6,71	0,52	0,48
12	106,95	107,26	10,30	10,10	0,47	0,46	6,58	5,83	0,51	0,47
13	108,47	106,43	10,32	10,49	0,48	0,49	6,77	6,27	0,53	0,53
14	106,12	106,84	10,38	10,09	0,48	0,46	6,53	6,38	0,54	0,46
15	106,32	105,18	10,21	9,58	0,47	0,46	6,82	6,70	0,52	0,49

Tabla 7. Concentración en solución (mg/L) para las variables traza.

Muestra #	Cu		Co		Zn		V		Zr		Cr	
	Conc. en sol. 1 (mg/L)	Conc. en sol. 2 (mg/L)	Conc. en sol. 1 (mg/L)	Conc. en sol. 2 (mg/L)	Conc. en sol. 1 (mg/L)	Conc. en sol. 2 (mg/L)	Conc. en sol. 1 (mg/L)	Conc. en sol. 2 (mg/L)	Conc. en sol. 1 (mg/L)	Conc. en sol. 2 (mg/L)	Conc. en sol. 1 (mg/L)	Conc. en sol. 2 (mg/L)
1	0,033	0,021	0,041	0,040	0,14	0,27	0,23	0,24	0,23	0,23	0,10	0,10
2	0,031	0,016	0,038	0,038	0,041	0,091	0,23	0,24	0,24	0,23	0,11	0,11
3	0,044	0,052	0,036	0,17	0,042	4,79	0,25	0,24	0,23	0,26	0,11	0,11
4	0,039	0,021	0,037	0,066	0,047	0,25	0,23	0,26	0,24	0,25	0,11	0,11
5	0,024	0,018	0,040	0,045	0,044	0,52	0,25	0,25	0,24	0,24	0,11	0,11
6	0,023	0,021	0,32	0,276	0,26	0,41	0,24	0,23	0,26	0,22	0,10	0,099
7	0,029	0,022	0,044	0,040	0,18	7,85	0,23	0,24	0,25	0,23	0,12	0,11
8	0,026	0,017	0,23	0,040	0,021	0,29	0,24	0,25	0,26	0,25	0,10	0,11
9	0,020	0,020	0,040	0,061	0,027	0,33	0,26	0,23	0,26	0,25	0,11	0,10
10	0,020	0,017	0,085	0,040	0,19	0,22	0,26	0,23	0,25	0,24	0,11	0,10
11	0,021	0,018	0,043	0,037	0,25	0,31	0,23	0,24	0,22	0,25	0,10	0,10
12	0,019	0,016	0,041	0,043	0,046	0,16	0,25	0,25	0,24	0,24	0,11	0,10
13	0,023	0,018	0,12	0,042	0,033	0,21	0,26	0,24	0,25	0,26	0,11	0,11
14	0,022	0,033	0,043	0,037	0,18	0,090	0,25	0,23	0,26	0,25	0,12	0,10
15	0,029	0,017	0,039	0,045	0,14	0,13	0,25	0,24	0,23	0,23	0,11	0,11

Tabla 8. Valores de concentraciones obtenidos para los materiales de referencia

MsR	Conc. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> exp. (%)	Conc. Teórica (%)	Conc. MgO exp. (%)	Conc. Teórica (%)	Conc. MnO exp. (%)	Conc. Teórica (%)	Conc. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> exp. (%)	Conc. Teórica (%)	Conc. Co exp. (ppm)	Conc. Teórica (ppm)	Conc. Cr exp. (ppm)	Conc. Teórica (ppm)
ZWC-1	18,35	18,45	0,14	0,16	0,90	0,97	0,01	0,03	9,60	2,00	57,88	56
	17,84		0,13		0,90		0,01		8,68		57,09	
	18,58		0,14		0,94		0,01		11,08		63,36	
Prom.	18,22	Exactitud	0,14	Exactitud	0,94	Exactitud	0,01	Exactitud	11,08	Exactitud	63,36	Exactitud
	18,25	99 %	0,13	82 %	0,92	95 %	0,01	40 %	10,11	--	60,42	93 %
DRN 1	17,09	17,52	4,33	4,4	0,20	0,22	0,16	0,25	42,62	35	45,51	40
	16,66		4,28		0,21		0,16		40,32		44,39	
	17,23		4,39		0,21		0,18		42,02		47,23	
Prom.	17,00	Exactitud	4,45	Exactitud	0,21	Exactitud	0,18	Exactitud	41,72	Exactitud	49,24	Exactitud
	16,99	97 %	4,36	99 %	0,21	95 %	0,17	68 %	41,67	83 %	46,59	85 %
GA	14,56	14,50	0,93	0,95	0,08	0,09	0,08	0,12	6,84	5	24,77	12
	14,34		0,92		0,08		0,08		6,14		24,05	
	14,51		0,94		0,08		0,08		5,66		26,18	
Prom.	14,38	Exactitud	0,96	Exactitud	0,08	Exactitud	0,08	Exactitud	8,09	Exactitud	24,38	Exactitud
	14,56	99	0,94	99	0,08	95	0,08	67	6,68	66	24,84	--
UBN	2,44	2,9	31,24	35,21	0,12	0,12	0,00	0,04	92,15	100	1702,48	2300
	2,38		30,36		0,12		0,00		94,54		1651,83	
	2,54		31,78		0,12		0,00		97,60		1745,83	
Prom.	2,49	Exactitud	31,71	Exactitud	0,12	Exactitud	0,00	Exactitud	96,91	Exactitud	1719,61	Exactitud
	2,46	85 %	31,27	90 %	0,12	99 %	0,00	--	95,26	95 %	1704,94	74 %
DRN 2	17,84	17,52	4,36	4,4	0,21	0,22	0,17	0,25	41,32	35	43,26	40
	17,27		4,47		0,21		0,18		41,08		44,12	
	17,78		4,41		0,22		0,18		43,96		45,15	
Prom.	17,52	Exactitud	4,47	Exactitud	0,22	Exactitud	0,19	Exactitud	43,24	Exactitud	45,50	Exactitud
	17,60	99 %	4,43	99 %	0,21	95 %	0,18	72 %	42,40	80 %	44,51	90 %
ZWC - 2	18,74	18,45	0,13	0,16	0,90	0,97	0,00	0,025	-	2	0	56
	18,36		0,13		0,93		0,00		9,63		59,52	
	17,78		0,12		0,90		0,01		9,21		58,58	
Prom.	17,91	Exactitud	0,13	Exactitud	0,94	Exactitud	0,01	Exactitud	10,28	Exactitud	63,34	Exactitud
	18,74	98 %	0,13	80 %	0,92	95 %	0,01	30 %	9,71	--	60,48	93 %

Continuación tabla 8.

Material de referencia	Conc. Cu exp. (ppm)	Conc. Teórica (ppm)	Conc. V experim. (ppm)	Conc. Teórica (ppm)	Conc. Zn experim. (ppm)	Conc. Teórica (ppm)	Conc. Zr experim. (ppm)	Conc. Teórica (ppm)	MsR	Conc. Na <sub>2</sub> O (*) exp. (%)	Conc. Teórica (%)
ZWC-1	70,59	39	3,41	6	653,38	1050	59,04	82	ZWC-2	1,23	1,207
	68,04		2,94		658,96		56,41			1,28	
	73,85		2,58		680,39		58,81			1,26	
	71,23	<b>Exactitud</b>	3,46	<b>Exactitud</b>	697,33	<b>Exactitud</b>	55,69	<b>Exactitud</b>		1,26	<b>Exactitud</b>
Prom.	70,93	--	3,10	50 %	672,52	50 %	57,49	--	Prom.	1,26	95 %
DRN 1	52,54	50	281,39	220	108,10	145	107,31	125	ZW-C viejo	1,64	1,64
	48,09		271,80		108,10		104,92			1,63	
	49,31		277,70		116,47		110,13			1,66	
	48,64	<b>Exactitud</b>	281,87	<b>Exactitud</b>	116,72	<b>Exactitud</b>	109,60	<b>Exactitud</b>		1,64	<b>Exactitud</b>
Prom.	49,64	99 %	278,22	74 %	112,35	70 %	107,99	85 %	Prom.	1,64	95 %
GA	27,03	16	45,53	38	3,50	80	121,61	150	DR-N viejo	1,16	0,688
	23,92		43,06		2,39		117,91			1,15	
	23,48		46,97		4,023		123,09			1,16	
	24,40	<b>Exactitud</b>	46,98	<b>Exactitud</b>	19,29	<b>Exactitud</b>	122,96	<b>Exactitud</b>		1,16	<b>Exactitud</b>
Prom.	24,71	55 %	45,64	82 %	7,30	--	121,39	80 %	Prom.	1,15	50 %
UBN	20,19	28	66,37	75	9,459	85	0,00	4	DR-N 1	0,94	1,520
	18,02		64,54		13,59		0,00			1,01	
	19,31		68,02		17,01		0,00			1,02	
	20,38	<b>Exactitud</b>	67,50	<b>Exactitud</b>	23,61	<b>Exactitud</b>	0,00	<b>Exactitud</b>		1,03	<b>Exactitud</b>
Prom.	19,48	70 %	66,61	88 %	15,92	12 %	0,00	--	Prom.	1,00	70 %
DRN 2	43,29	50	285,94	220	116,61	145	109,42	125	GA	0,70	1,030
	44,86		284,34		103,83		108,62			0,76	
	45,96		283,78		112,31		104,87			0,66	
	42,23	<b>Exactitud</b>	292,95	<b>Exactitud</b>	121,83	<b>Exactitud</b>	113,82	<b>Exactitud</b>		0,67	<b>Exactitud</b>
	44,09	88 %	286,75	70 %	113,64	80 %	109,18	77 %		0,70	70 %
ZWC - 2	48,28	39	-		410,35	1050	58,08	82	UB-N	1,46	1,520
	46,53		-		388,84		55,77			1,41	
	45,78		-		389,21		55,77			1,54	
	47,11	<b>Exactitud</b>	-		413,57	<b>Exactitud</b>	56,52	<b>Exactitud</b>		1,58	<b>Exactitud</b>
Prom.	46,93	93 %	-		400,49	--	56,54	60 %		1,50	95 %

(\*) valor obtenido por EEA.

Tabla 9. Valores de  $(X_i - X_{prom})$  que refleja la precisión para elementos mayoritarios y minoritarios.

<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%)</b> Precisión	<b>MgO (%)</b> Precisión	<b>MnO (%)</b> Precisión	<b>Na<sub>2</sub>O (%)</b> Precisión	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (%)</b> Precisión
0,10	0,01	0,001	0,42	0,004
0,13	0,00	0,001	0,05	0,002
0,14	0,01	0,000	0,01	0,003
0,11	0,01	0,001	0,01	0,000
0,11	0,01	0,000	0,01	0,001
0,41	0,04	0,001	0,10	0,002
0,18	0,03	0,001	0,07	0,006
0,50	0,01	0,001	0,04	0,004
0,42	0,00	0,001	0,01	0,004
0,05	0,03	0,000	0,01	0,004
0,06	0,00	0,001	0,01	0,002
0,06	0,01	0,000	0,06	0,003
0,01	0,03	0,001	0,03	0,004
0,06	0,01	0,000	0,03	0,001
0,12	0,03	0,000	0,01	0,000

Tabla 10. Valores de  $(X_i - X_{prom})$  que refleja la precisión para elementos traza.

Co Precisión	Cr Precisión	Cu Precisión	V Precisión	Zn Precisión	Zr Precisión
27,7	2,3	2,2	5,3	307,2	10,8
30,0	1,7	0,3	4,7	424,3	4,2
26,1	1,4	19,5	3,7	1497,5	0,4
18,5	2,4	4,8	3,5	353,0	2,8
26,2	1,7	2,9	8,2	246,8	0,5
184,1	6,0	1,7	6,4	201,0	2,9
26,8	5,7	0,8	8,2	2771,9	5,0
50,8	0,4	2,4	1,1	349,1	8,8
19,5	0,5	3,6	3,6	329,3	12,6
10,0	1,2	4,8	1,8	308,8	1,9
28,4	3,7	4,2	4,5	248,1	7,4
26,8	0,2	5,5	3,8	393,4	0,5
7,4	2,4	3,2	3,5	376,1	4,7
28,1	0,8	2,3	1,7	368,5	8,7
26,3	1,2	1,2	1,7	363,9	8,9

Tabla 11. Resultados de ANOVA de un factor mediante Statistic 7.0

Analysis of Variance (ANOVA)								
Marked effects are significant at p < ,05000								
Variable	SS Effect	df Effect	MS Effect	SS Error	df Error	MS Error	F	p
Al	1	14	0	1	15	0	1,123432	0,411432
Mg	0	14	0	0	15	0	0,950981	0,535011
Mn	0	14	0	0	15	0	0,693094	0,750559
Na	0	14	0	0	15	0	1,251730	0,335006
P	0	14	0	0	15	0	0,926677	0,554187
Co	88208	14	6301	23104	15	1540	4,090558	0,005191
Cr	222	14	16	217	15	14	1,095420	0,429907
Cu	1053	14	75	410	15	27	2,754128	0,030501
V	643	14	46	1396	15	93	0,493516	0,902600
Zn	22755380	14	1625384	26910769	15	1794051	0,905985	0,570803
Zr	1291	14	92	1209	15	81	1,144451	0,397992

Datos en color rojo: Valor no homogéneo

Tabla 12. Datos empleados para la prueba de homogeneidad

	Variable	Promedio	b	MSw	Vs	MS <sub>B</sub>	S <sup>2</sup> <sub>Analítica</sub>	S <sup>2</sup> <sub>Muestreo</sub>	2 <sub>permis</sub>	Valor crítico C	Resultado
May. y min. (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,3	0,42	0,09	0,20	0,10	0,091	0,0056	0,0166	0,09	Homogénea
	MgO	1,4	0,05	0,0008	0,0016	0,0008	0,0008	0,0000	0,0002	0,001	Homogénea
	MnO	0,05	0,0031	2E-06	3E-06	1E-06	0,000002	0,0000	0,0000009	0,000003	Homogénea
	Na <sub>2</sub> O	0,7	0,030	0,0010	0,0047	0,0024	0,001	0,0007	0,0001	0,001	Homogénea
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,1	0,0054	2E-05	4E-05	2E-05	0,00002	0,0000	0,000003	0,00002	Homogénea
Traza (ppm)	Co	-	-	-	-	-	-	-	-	-	No homog.
	Cr	19,87	2,027	21,54	25,99	12,99	21,54	-4,27	0,36	17,88	Homogénea
	Cu	90,96	7,38	6,81	33,96	16,98	6,81	5,08	4,90	13,53	Homogénea
	V	0,74	0,12	93,056	91,84	45,92	93,05	23,56	0,0014	66,07	Homogénea
	Zn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	No homog.
	Zr	2417,07	119,71	80,56	184,41	92,20	80,56	5,81	1289,76	2236,90	Homogénea

**B-2 Procedimiento llevado a cabo para la prueba de normalidad de Shapiro & Wilk.**

- a) Calcular la sumatoria del cuadrado de las diferencias para los datos (ordenados de manera ascendentes las  $j$  observaciones) de cada variable en estudio .

$$\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2$$

- b) Ahora si  $j$  es par ( $j = 2k$ ), se calcula el valor de  $b$ ; pero si es lo opuesto, se aplica la misma ecuación de  $b$  (ahora para  $j$  impar,  $j = 2k + 1$ ) sin el factor  $X_{k+1} \dots$  (mediana de los datos)

$$b = a_{n-1+1} (X_{n-1+1} - X_i)$$

- c) Luego de conocer  $b$ , se calcula el estadístico de la prueba,  $W_{\text{calculado}}$ .

$$W_{\text{calc}} = \frac{b^2}{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}$$

- d) Por último, se realiza la comparación del valor  $W_{\text{calc}}$  con respecto el valor tabulado ( $W_{\text{teórico}}$ ) para  $P=0,05$ .

Donde, si  $W_{\text{calc}} > W_{\text{teórico}}$ , se acepta la hipótesis de normalidad de los datos

### B-3 Procedimiento realizado para la evaluación de datos anómalos según el contraste de Dixon y Grubbs respectivamente.

El valor de Q para la ecuación de Dixon se halla de la siguiente manera:

$$Q = \frac{|\text{valor sospechoso} - \text{valor más cercano}|}{\text{valor más grande} - \text{valor más pequeño}}$$

Mientras que el estadístico G, para el caso del *contraste de Grubbs* se determina mediante la siguiente ecuación:

$$G = \frac{|\text{valor sospechoso} - \bar{X}|}{S}$$

Si  $G_{\text{calc}} > G_{\text{crítico}}$ , entonces se acepta la hipótesis que indica que el valor es anómalo.

En el caso de los dos contrastes aplicados, el planteamiento de la hipótesis  $H_0$  fue el que todas las medidas provienen de la misma población.

Con respecto a los valores tabulados (valores críticos) dependientes del tamaño de la muestra y los valores de P, se encuentran en diferentes textos estadísticos.

## B-4 Procedimiento llevado a cabo para la realización de la prueba de homogeneidad suficiente según Fearn y Thompson

A continuación se muestra un ejemplo real de los pasos aplicados para dicha prueba de homogeneidad a una de las variables en estudio:

Tabla 1. Datos necesarios para la aplicación de la prueba de homogeneidad suficiente

Muestra	Resultado [1] (ppm)	Resultado [2] (ppm)	$D = [1] - [2]$	$S = [1] + [2]$	$D^2 = ([1] - [2])^2$	Promedio
1	28,66	28,35	0,31	57,00	0,10	28,50
2	27,96	31,27	-3,32	59,23	11,02	29,61
3	27,59	30,03	-2,43	57,62	5,92	28,81
4	29,02	28,76	0,27	57,78	0,07	28,89
5	28,89	27,62	1,27	56,51	1,60	28,25
6	27,70	27,10	0,60	54,80	0,36	27,40 *
7	28,90	28,19	0,70	57,09	0,50	28,54
8	30,71	28,63	2,08	59,34	4,33	29,67
9	31,05	28,79	2,26	59,84	5,12	29,92
10	29,47	29,26	0,21	58,73	0,05	29,37
11	27,37	29,92	-2,54	57,29	6,48	28,64
12	29,80	28,92	0,88	58,72	0,78	29,36
13	28,26	27,07	1,19	55,33	1,42	27,67
14	28,52	28,33	0,19	56,85	0,04	28,43
15	30,06	29,45	0,61	59,51	0,38	29,75

\* Valor evaluado por la prueba de Cochran como posible dato anómalo

Tabla 2. Datos utilizados para la prueba de Cochran (P=0,05)

Prueba de Cochran - Datos anómalos			
Suma de $D^2$	Valor calculado	Valor Crítico 95%	Resultado
38,14	0,009	0,54	Se rechaza dato

Probar que: Valor calculado < valor crítico

Tabla 3. Estadístico empleados para la prueba de homogeneidad suficiente

Promedio (14)	b	$MS_w$	$V_s$	$MS_B$	$S^2_{Analítica}$	$S^2_{Muestreo}$	$\chi^2_{permis}$	Valor critico C
28,85	2,78	1,27	2,30	1,15	1,27	-0,06	0,70	2,24

Tabla 4. Condiciones establecidas para evaluar el comportamiento homogéneo de una variable

<u>Hipótesis a probar</u>
$S^2_{\text{Muestreo}} < C$

Al probar que la condición se cumple, entonces la variable es aceptada como homogénea a  $P=0,05$  ( $S^2_{\text{Muestreo}} < S^2_{\text{permis}}$ ).

## B-5 Procedimiento empleado para el análisis de varianzas (ANOVA)

- Como muestras (o tratamientos) se tiene 15 medidas (j), y 2 como número de réplicas .

		Muestras (j), m.														
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Réplicas	1	X <sub>11</sub>	X <sub>12</sub>													X <sub>115</sub>
	2	X <sub>21</sub>	X <sub>22</sub>													X <sub>215</sub>
	K	X <sub>k1</sub>														X <sub>k15</sub>

EL valor de  $x_{ij}$  representa el valor de cada concentración de la variable en muestra, mientras que el valor de  $x_{kj}$  expresa el número de réplicas, en este caso, 2. A continuación se definirá N; donde para posteriormente determinar la suma TOTAL:

$$N = \sum_j^m k_j$$

La suma TOTAL tiene la siguiente forma:

$$\sum_1^m \sum_1^{k_j} x_{ij}$$

Se construye la siguiente ecuación para la MEDIA TOTAL:

$$\bar{X} = \frac{\sum_1^m \sum_1^{k_j} x_{ij}}{N}$$

Así se puede hallar la suma de desviaciones cuadradas:

La total: 
$$SS(total) = \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^{k_j} x_{ij}^2 - \frac{\left( \sum_1^m \sum_1^{k_j} x_{ij} \right)^2}{N}$$

SST: 
$$SST = \sum_{j=1}^m k(\bar{x}_j - \bar{X})^2$$
, donde SST: suma de cuadrados de los tratamientos o muestras.

$SSE = SS(\text{total}) - SST$ , donde SSE: suma de los errores al cuadrado, entre las réplicas.

Varianza total:  $S^2_{\text{total}} = SS(\text{total}) / N-1$     Varianza entre las muestras:  $S^2_{\text{tratamientos}} = SST / m-1$  (MST)

Varianza dentro de las muestras:  $S^2_{\text{error}} = SSE / N-m$  (MSE)

Ahora,  $S^2_{\text{tratamientos}} = MST = SST/m-1$

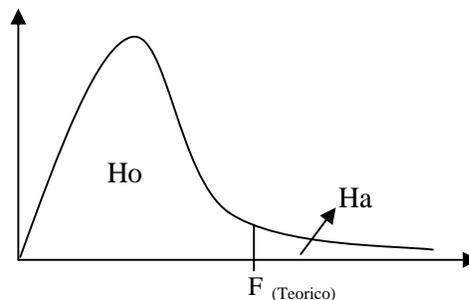
$S^2_{\text{error}} = MSE = SSE/N-m$

Siendo,  $F = MST/MSE$

El modelo de la prueba F para un diseño completamente aleatorio con m tratamientos:

$H_0: \mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_n$

$H_a$ : al menos dos medias son diferentes

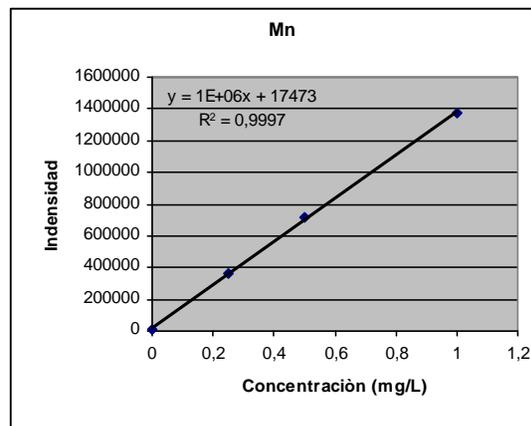
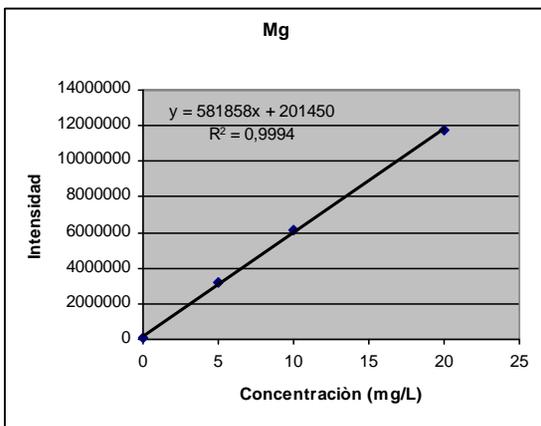
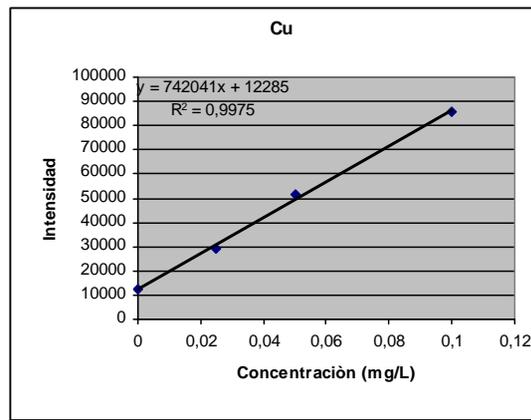
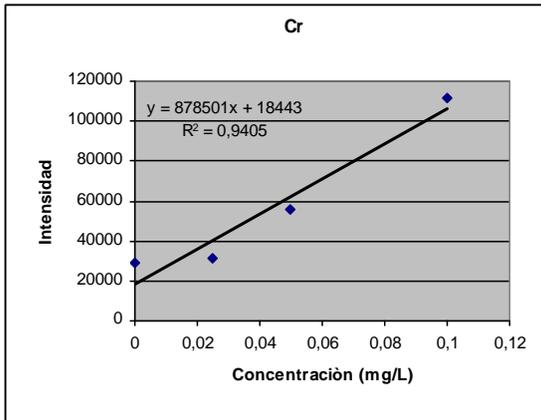
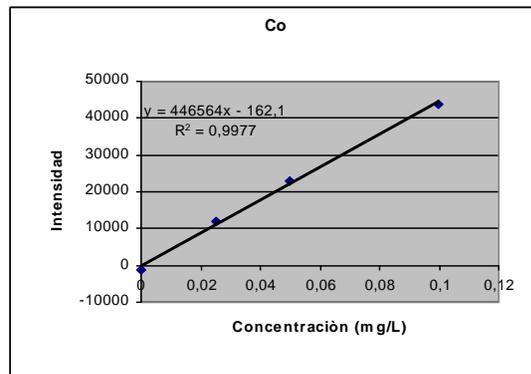
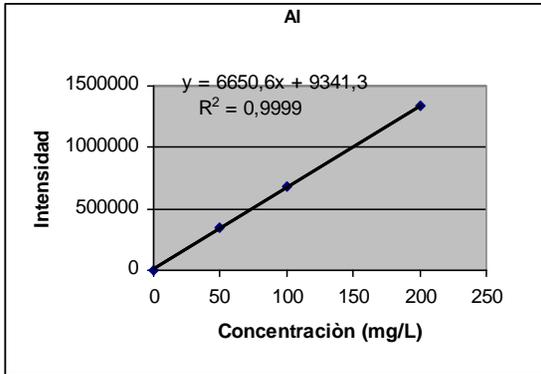


El estadístico de prueba es:  $F_{\text{obs}} = MST/MSE$ .

El valor teórico de F es,  $F_{\text{tabulado}} = g|_{\text{numerador}} / g|_{\text{denominados}} = (m-1)/(N-m)$

Por último se tiene que, si  $F_{\text{obs}}$  es menos al  $F_{\text{tabulado}}$ , entonces la  $H_0$  es aceptada.

## B-6 Curvas de calibración para cada variable analizada



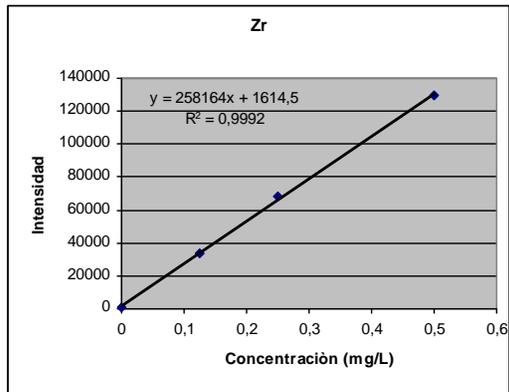
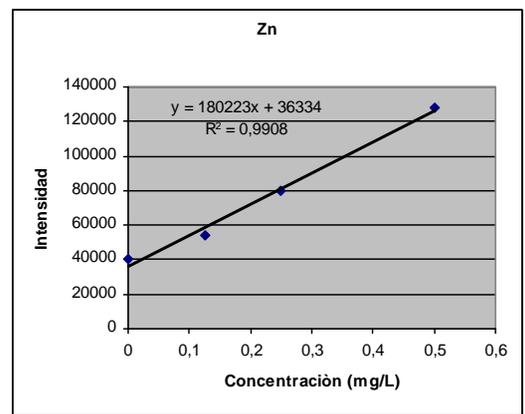
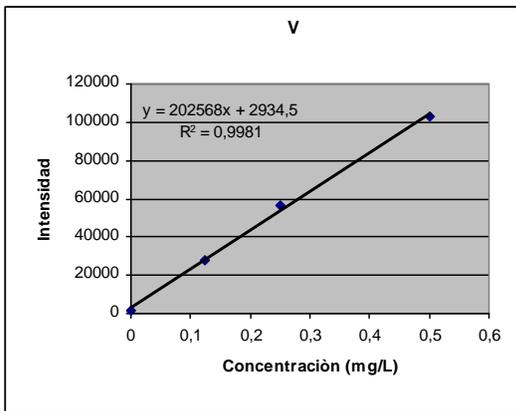
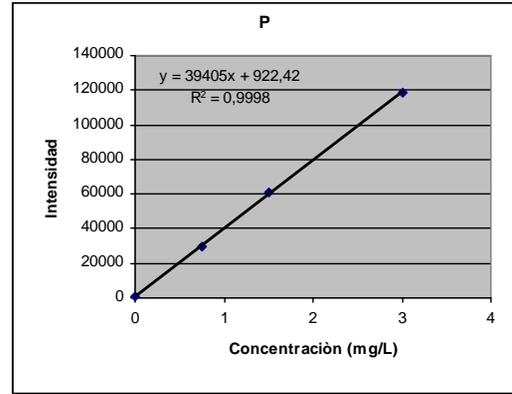
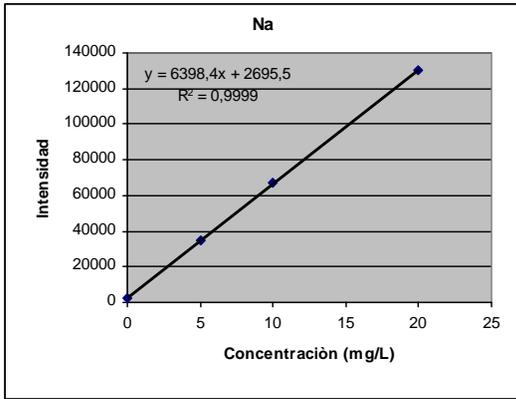


Gráfico 1. Curvas de calibración para cada variable