

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE GEOQUÍMICA



Preparación y caracterización preliminar de una muestra
compuesta representativa la Cuenca de Falcón, Venezuela

**Trabajo Especial de Grado
presentado ante la Ilustre
Universidad Central de
Venezuela por la Br. Landann
Caribay Escorcía Gil para optar
al Título de Licenciado en
Geoquímica.**

Caracas, enero de 2009



ACTA

Los abajo firmantes, designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del Jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: **“Preparación y caracterización preliminar de una muestra compuesta representativa de la Cuenca de Falcón, Venezuela”** presentado por la Br. Landann Caribay Escorcía Gil, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar al título de Licenciado en Geoquímica.

Prof. Ricardo Alezone
Jurado

Prof. Grony Garban
Jurado

Prof. José Vicente Gutierrez
Tutor

Prof. Manuel Martínez
Tutor



AGRADECIMIENTOS

Al proyecto del Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico por el financiamiento de este proyecto a través del proyecto de grupo N° 030057512004 y al Laboratorio de Geoquímica Orgánica 201 del Instituto de Ciencias de la Tierra así como a sus miembros por hacer la estadía mas reconfortante.

Al profesor José Vicente Gutiérrez por el apoyo durante la realización de este proyecto y las palabras precisas en los momentos oportunos... Igualmente al profesor Manuel Martínez por la constante y exhaustiva revisión así como los abrazos y gestos que llenan de confianza y confort. A los profesores Grony Garbán y Ricardo Alezone por la colaboración como jurados en la realización de este proyecto, gracias por su paciencia y atención.

A Luis y a Fernanda por la consideración y apoyo durante la realización del proyecto y en la adquisición de conocimientos durante la beca ayudantía en el laboratorio de plasma, gracias por la confianza.

A la UCV por abrirme sus espacios para disfrutar en ellos experiencias únicas, nuevas e impresionantes de las mejores que he tenido hasta ahora. Y por supuesto a Dios por guiarme en este camino maravilloso y acompañarme en los momentos más críticos de todo este tiempo, por esa sensación de presencia gracias.

A mi mama, por ser ese pilar fundamental que me ha ayudado a superar cada una de las etapas y obstáculos, a creer en mí y a ser una mejor persona. Mi papá por su manera de ser y actuar que me permiten ver el otro lado de la moneda día a día con esa sabiduría popular tan admirable... Mis hermanos: Landrw por sus mensajes oportunos y lindos y a Sigle por hacerme recordar que la familia es lo primero y debe cuidarse a menudo. A Keily, mi sobrinita por su chispa y cariño (mucho) que llena de alegría los momentos que podemos compartir. Y a mi familia paterna y materna por estar ahí a lo largo de la carrera siendo mi familia y amigos; en especial: Zhamy, Carlia, Sara, Abuelo, Maggie, Tía Marina, Tía Thamara y Víctor.

A mis amigas del liceo con quienes estos años he aumentado los lazos que nos unen y en las que sé que siempre voy a tener una amiga cuando lo necesite al igual que ellas. Gracias Dani, Lili, Lisa y Eva por ser más que mis amigas mis hermanas. Aquí también te agradezco a ti Raiza con quien compartí los momentos de "residencia".

A la Trapatiesta, por permitirme ser parte de ella y aprender tantas cosas que serían innombrables tanto a nivel personal como cultural, con ustedes desarrolle una parte en mí que desconocía y que estoy muy feliz de compartirla en ese espacio donde se cosechan amistades.

A todos mis amigos de la universidad con quienes formo mi segunda familia y con quienes he viajado y disfrutado a lo largo de todo este tiempo.... Me llevo tantos recuerdos bonitos que de solo pensar en ellos me embarga la nostalgia. Virgi gracias por confiar en mí, por ser mi amiga y ser tan sincera hasta en los momentos que menos te imaginas; Romi, por estar siempre ahí y escuchar todos mis pesares con el



consejo perfecto a la mano; Joss, por ser tú, una amiga bonita, de esas que siempre te acompañan y son solidarios contigo; Angi, por ser una niña fea en la que puedo confiar, por ser tan colaboradora y confiarme tus cosas. Así como a los muchachos por ser diferentes y simpáticos: Edwin, Ronald (el niño de la regla ;P), Enmanuel, Jesus, Carlos y Bj. También gracias al resto del grupo (CEBECUGEO) que han estado presente y ayudan a mantenerlo unido.

Al padrino del año Sr Carlos Barrios por ser tan espontaneo y alegre y porque por supuesto ya eres parte del grupo por el que lloraras cuando se vaya (;P), no te odio Carlos, me caes bien.

A la familia de leo (Elsie, Carlos, Cris y Ricky) por hacerme sentir parte de ustedes y darme su poyo en todos los momentos, fue y es un compartir muy agradable.

A Leo por..... muuuuchas cosas, gracias por apoyarme, por ayudarme, por darme cariño, por estar conmigo y bla bla bla bla, como dice Barrios tendría que dedicarte solo 3 páginas a ti tanto por la ayuda en la carrera como en el laboratorio, te quiero mucho mucho y me encanta haber compartido todos estos años contigo y me alegra aun mas poder compartir el acto de grado juntos... Felicitaciones licenciado por el éxito cumplido.



RESUMEN

En la mayoría de los análisis geoquímicos, es necesaria la presencia de una muestra que sirva de referencia y validación para los estudios realizados. En el ámbito de las geociencias estas muestras son conocidas como materiales de referencia, siendo los más comunes “North American Shale Composite” y “Post Archean Australian Shale”. A pesar que estas muestras certificadas han dado buenos resultados, no constituyen una comparación idónea, pues corresponden a ámbitos geológicos y geoquímicos, diferentes al venezolano.

En base a lo anterior se propone, a través de este trabajo de investigación, la elaboración de una material de referencia, hasta ahora intralaboratorio, a partir de muestras de arcillitas de la Cuenca Central de Falcón, dispuesta en un marco tectónico y geológico que la favorece.

Para ello las arcillitas, colectadas de las unidades sedimentarias oligomiocénicas, fueron pulverizadas, tamizadas (malla 220 (65 μ m)) y homogenizadas por un proceso de cuarteo para llegar a lo que será la Muestra Compuesta de Arcillitas de Falcón, con aproximadamente 22 kilos de material disponible para su análisis.

La distribución granulométrica para la muestra fue realizada mediante el método del pipeteo (Galehouse, 1971), dando como resultado que 89 % en peso de la misma se encuentra entre 62,5-7,8 μ m (limo grueso a limo fino). Los valores de los atributos químicos estudiados reportados son: humedad (H_2O^+) (Potts, 2005) de 3,05% $\pm$ 0,08%, pérdida al rojo con 10,3 $\pm$ 0,2% y fósforo en base seca (P_2O_5) (Rivera, 2008) 0,16% $\pm$ 0,01%. Por otro lado la homogeneidad física y química están validadas por las pruebas de Shapiro-Wilks, F de una cola y Kolmogorov-Smirnov, para un intervalo de confianza del 99%.



Índice

Introducción	1
Objetivos	3
Finalidad del estudio	4
Revisión bibliográfica	5
Fundamento teórico	5
Marco geológico	18
Antecedentes	23
Metodología	31
Resultados: Presentación y discusión	41
Conclusiones	58
Recomendaciones	59
Referencias bibliográficas	60
Apéndices	67



Índice de Figuras

<i>Figura 1. Efectos de madurez del sedimento</i>	<i>9</i>
<i>Figura 2 Efecto de la fuente en los datos geoquímicos</i>	<i>10</i>
<i>Figura 3 Gráficos discriminativo de ambiente tectónico</i>	<i>13</i>
<i>Figura 4 Ejemplo de comparación de muestra con una muestra de referencia (PAAS) para determinar proveniencia y ubicación tectónica de la misma</i>	<i>14</i>
<i>Figura 5 Cuadro de correlación de la Cuenca de Falcón y cuadro resumen</i>	<i>22</i>
<i>Figura 6 Proceso de tamizado</i>	<i>32</i>
<i>Figura 7 Proceso de homogenización</i>	<i>32</i>
<i>Figura 8 Determinación de la homogeneidad física método de Galehouse</i>	<i>33</i>
<i>Figura 9 Estufa y crisoles utilizados para el proceso</i>	<i>34</i>
<i>Figura 10 Muffla y crisoles</i>	<i>35</i>
<i>Figura 11 Método de fotolorimetría de fósforo</i>	<i>36</i>
<i>Figura 12 Distribuciones granulométricas de diferentes muestras del patrón MCAF (expresado en unidades Φ)</i>	<i>43</i>
<i>Figura 13 Distribuciones granulométricas de diferentes muestras del patrón MCAF (expresado en micrómetros)</i>	<i>44</i>
<i>Figura 14 Caja gráfica que representa la dispersión en los valores de humedad para todas las alícuotas tomadas de la muestra MCAF</i>	<i>49</i>
<i>Figura 15 Cajas gráficas que representa la dispersión en los valores de humedad en las repeticiones tomadas de la muestra MCAF</i>	<i>51</i>
<i>Figura 16 Caja gráfica que representa la dispersión en los valores de pérdida al rojo para todas las alícuotas tomadas de la muestra MCAF</i>	<i>52</i>
<i>Figura 17 Cajas gráficas que representa la dispersión en los valores de pérdida al rojo en las repeticiones tomadas de la muestra MCAF</i>	<i>53</i>
<i>Figura 18 Caja gráfica que representa la dispersión en los valores de fósforo para todas las alícuotas tomadas de la muestra MCAF</i>	<i>54</i>
<i>Figura 19 Cajas gráficas que representa la dispersión en los valores de fósforo en las repeticiones tomadas de la muestra MCAF</i>	<i>55</i>



Índice de Tablas

Tabla 1.	Ubicación tectónica de las cuencas sedimentarias	12
Tabla 2.	Distribución granulométrica de MCAF en Φ	42
Tabla 3.	Distribución granulométrica de MCAF en μm	42
Tabla 4.	Relaciones estadísticas para la prueba de F	46
Tabla 5.	Pruebas de normalidad para homogeneidad física	46
Tabla 6.	Resultados de los análisis realizados	47
Tabla 7.	Resultados pruebas de distribución normal para humedad	50
Tabla 8.	Resultados pruebas de distribución normal para PAR	54
Tabla 9.	Sobre la homogeneidad de las muestras en fósforo	56



INTRODUCCIÓN

Las rocas sedimentarias constituyen una gran parte de las rocas que afloran en superficie terrestre (Méndez, 2004), lo cual conlleva a muchas disciplinas a desarrollar herramientas adecuadas para su análisis, como por ejemplo: Petrología Sedimentaria, Estratigrafía, Sedimentología, Mineralogía y Geoquímica Sedimentaria.

La Geoquímica Sedimentaria en particular permite el estudio de todos los cambios químicos involucrados en la meteorización, el transporte, la depositación, la diagénesis, y la litificación de los sedimentos producidos (*Brownlow, 1996*). Esto constituye a su vez un gran avance para el estudio de las rocas sedimentarias y en especial para las arcillitas, las cuales tenían una aplicación limitada con las herramientas estratigráficas anteriores. Esta disciplina, fundamenta sus conclusiones en la comparación de resultados analíticos obtenidos, en muestras de estudio, contra valores aceptados como confiables.

Históricamente dichos análisis se realizaban utilizando como base de referencia los valores reportados del condrito (considerado material aún no diferenciado). Sin embargo, las conclusiones aportadas fueron un tanto gruesas, pues toda la corteza terrestre ya se encuentra diferenciada. En vías de una mejor caracterización del sistema, se comenzaron a manejar resultados composicionales reportados de los constituyentes de la corteza terrestre, tales como: corteza continental, corteza oceánica, etc.

Hoy en día las muestras compuestas de sedimentos representativos de sistemas geológicos, son una herramienta excelente para la distinción entre los mismos. Los avances en muestras compuestas de sedimentos se han dirigido específicamente hacia las arcillitas, los cuales gracias a su facilidad de transporte,



una baja tasa de sedimentación y una reducida granulometría recolectan 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*).

Por otro lado y a pesar de ser materiales diferenciales, existe un problema de incertidumbre en los resultados geoquímicos. Debido a la comparación, idónea o no, de los resultados, cada localidad o región ha hecho un esfuerzo en elaborar muestras compuestas representativas de su propio sistema y así llegar a aproximaciones más confiables.

Venezuela no cuenta con muestras compuestas con las cuales realizar comparaciones, por lo que se hace necesario recurrir a muestras compuestas de otros sistemas, siendo las más conocidas y utilizadas para ello la “North American Shale Composite” (NASC) y la “Post-Arquean Australian Shale” (PAAS). No obstante, los resultados que se derivan de la comparación en un estudio geoquímico de Venezuela, con estas muestras compuestas, presentan un grado de incertidumbre debido a que representan sistemas geológicos diferentes.

Las muestras compuestas de arcillitas son una aproximación bastante real a los sistemas sedimentarios; pero a su vez son tan específicos que no es recomendable que sean usadas de un sistema o región a otro, pues los procesos sedimentarios y las características litológicas y geológicas son diferentes.

Surge la necesidad de preparar un material de referencia de una muestra compuesta, representativa de Venezuela; su ausencia constituye un agravante en las conclusiones aportadas de análisis geoquímicos en esta índole, generándole dudas razonables al investigador, sobre los resultados obtenidos en las muestras de estudios, que fueron comparadas con muestras compuestas que no representaban a



dicho sistema. Es decir, ¿Realmente son suficientes los resultados ofrecidos por estos estudios? o ¿Son lo suficientemente representativos del sistema de interés, para ser considerados confiables?. Con el propósito de solventar esta situación en análisis geoquímicos de Venezuela, se han planteado los siguientes objetivos:

Objetivo general

Preparar una muestra compuesta a partir de arcillitas provenientes de la Cuenca de Falcón, Venezuela. Y realizar determinaciones preliminares con la finalidad de utilizarla como patrón de referencia en estudios geoquímicos locales.

Objetivos específicos

- Elaborar una muestra compuesta homogénea a través de la recopilación de las muestras de arcillitas provenientes de las formaciones presentes en la Cuenca de Falcón, Venezuela con el tratamiento físico adecuado.
- Establecer el grado de homogeneidad física de la muestra compuesta, como uno de los parámetros de calidad de los materiales de referencia.
- Realizar la caracterización preliminar de la muestra preparada separada en alícuotas representativas, a través de la determinación de: porcentaje de pérdida al rojo, porcentaje de humedad y porcentaje de fósforo.
- Establecer el grado de homogeneidad química de la muestra compuesta, sobre la base de los resultados obtenidos como otro parámetro de calidad de los materiales de referencia.



Finalidad del estudio

Es a través de los objetivos mencionados anteriormente que la realización de este proyecto representa la iniciativa para la realización de próximas investigaciones bajo la misma línea y el mismo estilo, que permitan una mejor caracterización geoquímica y geológica en Venezuela.

Además, la preparación de una muestra compuesta regional o local, hasta cierto alcance, permitirá llegar a conclusiones más confiables en futuros estudios de esta región, y por tanto obtener una mayor certidumbre en los resultados publicados bajo esta línea, ya que será una muestra representativa de los procesos geológicos y litológicos regionales que han ocurrido.

Por otro lado, el producto generado adquiere un valor comercial añadido, tanto para el territorio nacional como para países cercanos, que posean una situación geológica similar a la región de estudio.

A continuación y antes de presentar la propuesta experimental se pretende establecer una base conceptual, a través de una revisión bibliográfica del tema en estudio, que permita una mejor comprensión del proyecto de investigación.



REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Para un mejor desarrollo del texto, la revisión bibliográfica ha sido separada en tres secciones relacionadas entre sí. Un fundamento teórico, en el cual se incluyen aquellos conceptos relevantes a los objetivos de esta investigación, seguido de un contexto geológico dentro del cual se encuentra la ubicación geológica, geográfica y tectónica de las muestras y por último algunos antecedentes claves que soportan aún más la investigación.

Fundamentos teóricos

Un ambiente sedimentario es una región o localidad de la superficie terrestre que es física, química y biológicamente diferenciable de áreas adyacentes. Así, una meteorización subaérea estaría controlada entre otros por parámetros como fauna, flora, geología, geomorfología y clima y, para una meteorización subacuática controlada por la profundidad, la temperatura y la química (*Rhodes, 1978*). Es dentro de estos que se desarrollan lo que serían las rocas sedimentarias.

Rocas sedimentarias: el estudio de rocas sedimentarias reviste gran importancia, ya que constituyen más del 75% (*Boggs, 1992*) de las rocas que afloran en la superficie terrestre, y por tanto entre otros; son la base de las actividades agrícolas, son depósitos de yacimientos de gran valor, permiten la acumulación de petróleo, agua y gas, gracias a su impermeabilidad y ayudan a la reconstrucción de la historia de la Tierra (*Rhodes, 1978*).

Las rocas sedimentarias, se clasifican de acuerdo a su proceso de formación en rocas químicas y rocas clásticas o detríticas; éstas últimas están compuestas mayormente por minerales silicatados, derivados de la meteorización y desgaste de



rocas preexistentes y por tanto son excelentes indicadores de la edad de la tierra, pues los procesos que ellas experimentan quedan “registrados” en las mismas, dejando la huella de la evolución tectonoestratigráfica por la cual fueron formadas (*Boggs, 1992*). Es por ello que determinar la composición química y establecer gráficos comparativos de los constituyentes de los sedimentos son o deberían ser un paso a seguir para la interpretación de una cuenca sedimentaria (*Fralick y Kronberg, 1997*).

La geoquímica de este tipo de rocas ha tenido un gran avance, permitiendo determinar que los factores más importantes que afectan esta composición pueden ser: composición de la fuente, meteorización química, escogimiento hidráulico, diagénesis y alteración hidrotermal (*Fralick y Kronberg, 1997*).

Arcillitas: en lo que se refiere al aporte de información, las arcillitas son de gran utilidad por su homogeneidad granulométrica y su diversidad composicional, definidas dentro de la clasificación anterior como un conjunto de rocas sedimentarias detríticas cuyos componentes tienen un diámetro inferior a 0,062 mm (*Boggs, 1992*), y que normalmente comprenden una mezcla de materiales detríticos, minerales autigénicos y minerales alterados, con al menos 30% al 40% de minerales de arcilla, que le imparten sus propiedades características (*Rhodes, 1978*).

Mineralógicamente están compuestas principalmente por arcillas las cuales son generadas por procesos de alteración de minerales preexistentes que son alterados por procesos exógenos (meteorización) y endógenos (diagénesis) (*Boggs, 1992*). El segundo mineral en abundancia es el cuarzo, especialmente para la fracción limo; y por último los feldespatos, óxidos y carbonatos son también



accesorios comunes (*Boggs, 1992*).

Debido a su dificultad de estudio, 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*).

Las arcillitas se presentan en ambientes sedimentarios de abundante granulometría fina y con una energía hidráulica lo suficientemente baja como para permitir su depositación, siendo los ambientes más comunes con estas condiciones, ambientes marinos de bordes continentales, donde el piso oceánico está 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*).

Desde el punto de vista geoquímico, la composición promedio de las arcillitas es importante en cuanto a los elementos traza. Entre los más comunes se tienen: B, Cr, Cu, F, Ga, Li, Hg, Ni, Se, Ti, U, Y y Zn (*Brownlow, 1996*). Se postula que estos elementos son adquiridos como producto de la alta capacidad de sorción en la superficie de las arcillas y a la materia orgánica presente en el ambiente depositacional, 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 (*Rhodes, 1978*).

Los elementos traza son la clave para establecer los parámetros de origen y evolución de rocas sedimentarias o ambientes tectónicos ya que aportan información



sobre la meteorización, el escogimiento físico, la proveniencia y la diagénesis de los sedimentos y rocas que los contienen (*Bhatia y Crook, 1986*). No obstante, tanto elementos mayoritarios, traza y tierras raras sugieren un ambiente tectónico (*Asiedu, 2001*).

Importancia y factores que afectan a las arcillitas: las arcillitas constituyen aproximadamente un 40-50% del volumen de rocas sedimentarias en la corteza terrestre y según estudios geoquímicos más del 80% de los productos de meteorización (*Boggs, 1992*).

Los factores que afectan la composición de las arcillitas están determinados por la tectónica del área fuente y la cuenca de depositación a la cual pertenecen, los cuales imponen la composición del sedimento y determinan por tanto el tipo de roca expuesta y la tasa a la cual se degrada (*Asiedu, 2000*), lo que a su vez permite que las arcillitas adquieran propiedades características sobre aspectos como geometría, litología, asociación de facies, textura, estructuras y contenido fósil que las distinguen entre sí (*Boggs, 1992*).

Históricamente han sido el grupo menos estudiado de las rocas sedimentarias, principalmente por su reducida granulometría, que dificulta su estudio en análisis petrográficos comunes. Hoy en día las técnicas e instrumental disponible permiten un mayor alcance para la determinación mineralógica y composicional (*Boggs, 1992*).

Geoquímica sedimentaria: toma importancia un tipo de estudio, que puede abarcar a las arcillitas, definido como Geoquímica Sedimentaria la cual se encarga del estudio de los cambios químicos involucrados en la meteorización, transporte, depositación,

diagénesis y litificación de los sedimentos (*Brownlow, 1996*).

La Geoquímica Sedimentaria como disciplina, permite discriminar poblaciones de muestras que al comienzo parecieran ser una sola, basada en diferencias en cuanto a:

Madurez de los sedimentos: como en el ejemplo que se muestra en la figura 1A donde se observa una discriminación por madurez y comportamiento de litologías así, las areniscas muestran una mayor proporción de zirconio y las lutitas una mayor proporción de aluminio y titanio. Además cuando los sedimentos son maduros textural y químicamente, muestran una clara variación en la relación TiO_2/Zr ; mientras que en sedimentos inmaduros la relación se hace mas restringida (*Asiedu, 2000*). Por otro lado, dependiendo de la madurez química dentro de clasificaciones a menor escala como la figura 1B se observa la variación en la composición de sílice, aluminio, hierro y potasio.

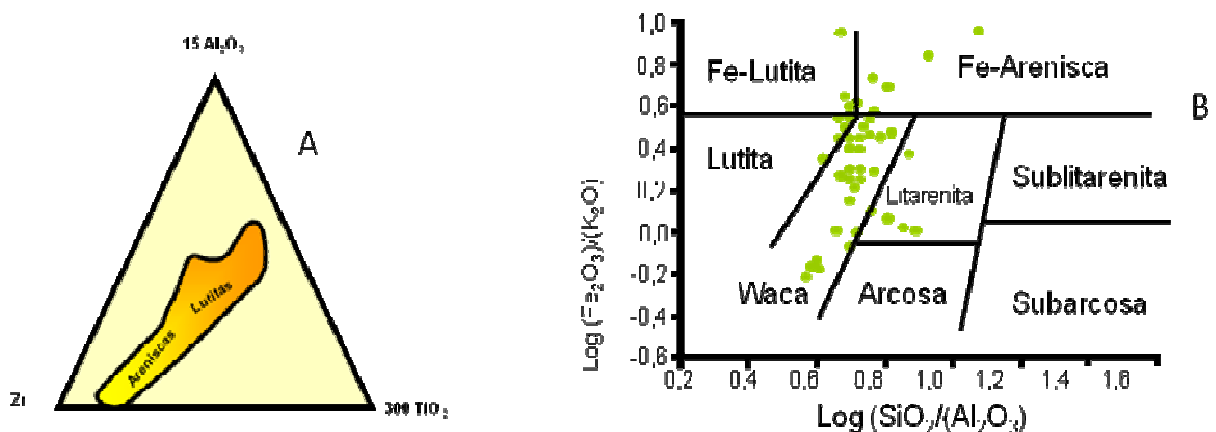


Figura 1. Ejemplo de efectos de madurez de la fuente en la distribución geoquímica de los elementos (*Asiedu, 2000* y *Herron, 1969*).

Fuente: tal como puede observarse en las figuras 2A y 2B, existen gráficas discriminantes en cuanto al tipo de fuente de la cual provienen los sedimentos, gracias a la variación en ciertos parámetros químicos sensibles a este cambio. En la

figura 2A dependiendo de la cantidad de lantano, torio y hafnio se observan diferentes agrupaciones de los elementos, por ejemplo sedimentos de márgenes pasivos tienen una alta proporción de hafnio y torio y una baja proporción de lantano (Asiedu, 2000). Para elementos inmóviles puede observarse la figura 2C donde Al y Ti son los discriminantes de fuente (Fralick y Kronberg, 1997). Y en Saito, (1998) puede observarse la misma distribución pero con elementos mayoritarios, donde sedimentos derivados de turbiditas muestran una mayor distribución hacia la relación K_2O/CaO y sedimentos glaciales (IRD) tienen una mayor relación de Na_2O/Fe_2O_3 .

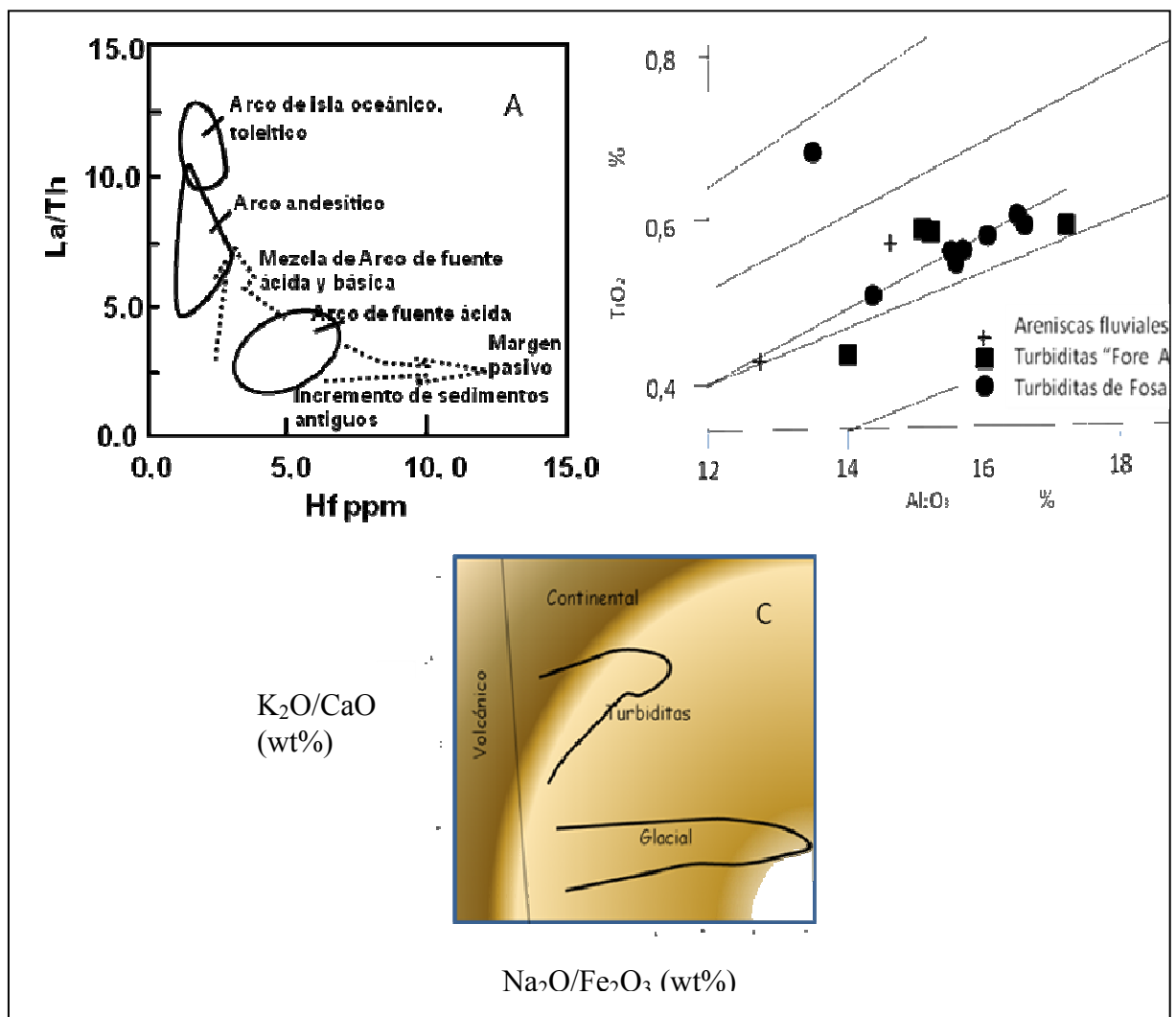


Figura 2. Efecto de la fuente en los datos geoquímicos (Asiedu, 2000(A), Fralick y Kronberg 1997(B) y Saito, 1998(C))



Ubicación tectónica: elementos mayoritarios y minoritarios son usados para la determinación del sitio tectónico, siendo los gráficos más comunes para ello SiO_2 - $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ y gráficos ternarios de elementos traza como La-Sc-Th y La-Th-Zr (*Bhatia y Crook, 1986*), de la cual se separan grupos principales dependiendo de las características de cada ambiente en cuanto a su energía, capacidad de transporte, actividad sísmica, entre otros, descritas mas adelante a través de gráficas ejemplos con un mayor detalle.

Para mantener un lenguaje en común, se describirán primero las características de los principales sitios tectónicos que representan las grandes diferencias composicionales (*Bathia y Crook, 1986*):

- Arcos de islas oceánicos y continentales: ubicados en márgenes de placas convergentes e incluso marcos orogénicos volcánicos (*Bathia y Crook, 1986*).
- Márgenes continentales activos: tales como el arco de los Andes comúnmente enmarcados en placas convergentes, rocas volcánicas orogénicas y márgenes transcurrentes, por lo que las cuencas sedimentarias derivadas de ellos tienen una geomorfología diversa, pero están asociadas a corteza continental delgada y elevada lo cual los relaciona entre sí (*Bathia y Crook, 1986*).

Como punto especial dentro de estos márgenes y atendiendo a la geología de la zona de estudio se destacan las cuencas “Pull-Apart”, desarrolladas al norte de Venezuela como consecuencia de un sistema de fallas transcurrentes dextrales con esfuerzos extensivos que colapsan la zona, generando una subsidencia (*Ostos, 1990*); más detallado aún, dicha subsidencia ocurre en fallas normales que se conectan con la sección paralela del sistema de fallas transcurrentes haciendo que

desciendan los bloques afectados (*Muessing, 1984*).

- Márgenes pasivos: son característicos de márgenes distensivos o procesos de “rifting” como el que se encuentra en el Océano Atlántico, que con el tiempo de extensión van generando las cuencas sedimentarias de este renglón. Incluso estos márgenes pasivos pueden ser separados en tres etapas evolutivas: “Pre-rift”, graben, “post-rift” y una última etapa no ha sido bien establecida aún; sin embargo ha sido demostrado que pertenecen a características geomorfológicas diferentes (*Bathia y Crook, 1986*).

Esta información puede verse mas clara en la siguiente tabla que busca establecer parámetros de origen para la distinción tectónica de los sedimentos:

Tabla 1. Ubicación tectónica de las cuencas sedimentarias (*Bathia y Crook, 1986*).

Ubicación tectónica	Cuencas sedimentarias predominantes	Naturaleza de la corteza cercana a la cuenca	Ejemplos actuales
Arco de isla oceánico	“Forearc”, “Back-Arc”	Arcos de islas oceánicas, y/o fragmentos de ella	Nor-Este del Pacífico
Arco de isla continental	“Apical Inter.-arc”, “back-arc”, “forearc”	Arcos de islas desarrollados bajos espesores continentales	Mar de Japón
Margen continental activo	“Retro-arc”, “foreland”, cuencas marginales, cuencas transcurrentes (cuencas “pull-apart”)	Margen continental de menor espesor	Borde continental de California
Margen pasivo	Cuencas pericratónicas	Corteza continental	Cuenca de Nicobar
	Cuencas de rift continental	Corteza continental extendida	Océano Atántico

De manera gráfica, la discriminación química de sedimentos en base a su ubicación tectónica puede verse en la figura 3b y 3d correspondientes a gráficos

discriminativos entre arcos de islas y márgenes activos y pasivos; figuras 3a, 3c y 3e con una clara discriminación para los cuatro ambientes tectónicos mencionados, donde los elementos traza son el aspecto fundamental, en específico: La, Sc, Zr, Ti, V, Cr, Y, Co y Th.

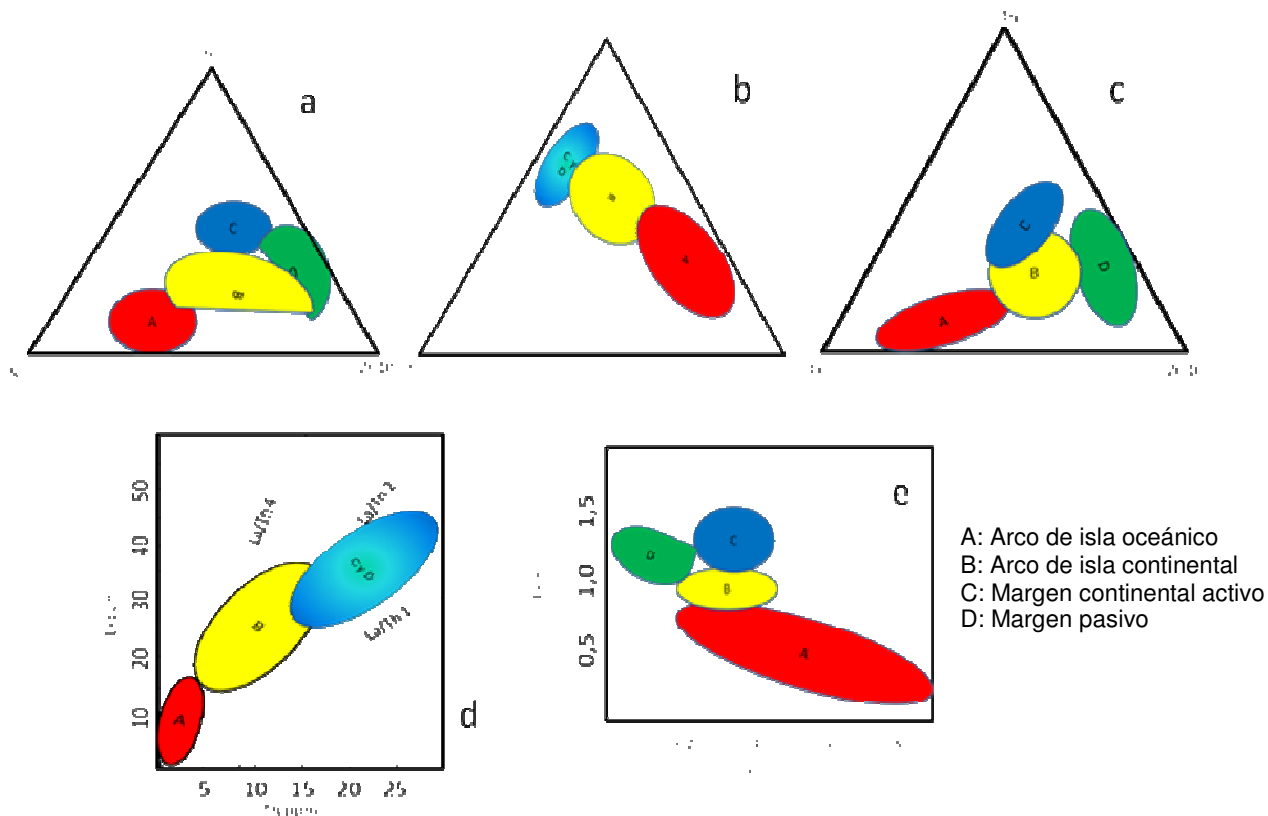


Figura 3. Gráficos discriminativo de ambiente tectónico (Bhatia y Crook, 1986)

Para finalizar, la comparación de un conjunto de elementos, comúnmente inmóviles, contra una muestra de referencia ya caracterizada, es uno de las herramientas más útiles y permiten realizar aproximaciones al comportamiento de la muestra en estudio. Es decir, si el patrón de distribución de la muestra problema es similar a la distribución de la muestra de referencia se puede interpretar que fue depositada en situaciones equivalentes. Mediante la descripción de gráficos como el observado para la figura 6, se aclara aún mas este factor discriminante a través de la muestra de referencia "Post Archean Australian Shale" (PAAS), donde se analiza su

composición con la composición de muestras de estudio de Japón, para estudiar la proveniencia de los sedimentos, donde la mejor relación ocurre con las dos primeras muestras en el arco de isla oceánico (Asiedu, 2000).

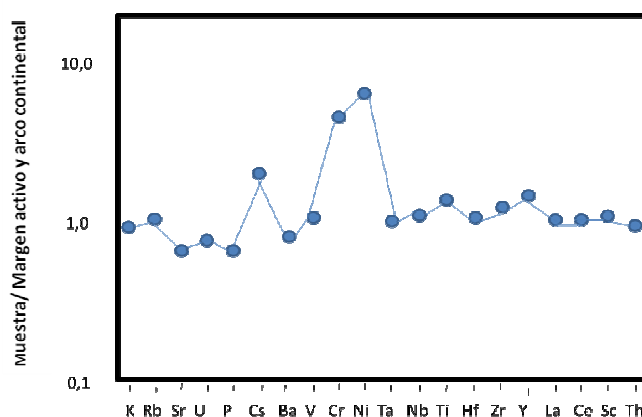


Figura 4. Ejemplo de comparación de muestra con una muestra de referencia (PAAS) para determinar proveniencia y ubicación tectónica de la misma (Asiedu, 2000).

Detallados todos aquellos factores que puedan afectar a una muestra de estudio, se observa la importancia de algún valor de referencia con el cual comparar los análisis realizados a muestras de interés geoquímico, dentro de las cuales están PAAS y NASC, cuyo amplio margen de uso está resguardado por la adecuada, en algunos casos, preparación del material inicial. Es por ello que para poder llevar el proyecto a un nivel óptimo de garantía, se detallan ciertas previsiones y conceptos que deben conocerse para su elaboración.

Muestras estándar: los procedimientos o estatutos bajo las cuales va a ser elaborada la muestra compuesta en este proyecto de investigación se encuentran a continuación. Para comenzar puede ser definida como una muestra compuesta



tomada en una situación geográfica y geológica específica que ha sido analizada un número significativo de veces por lo que se le considera confiables o “verdaderas” y que son conocidas a nivel internacional como “composites” (*Kane, 1997*).

Su elaboración y certificación ha sido encargada a organizaciones mundialmente reconocidas, que cuentan con las condiciones necesarias para ello. Las cuales en función del manejo de un lenguaje en común, han elaborado una terminología específica en cuanto a la calidad de dicho material, consideradas importantes para la realización de este proyecto de investigación.

La calidad de un material de referencia se rige en base a la homogeneidad y trazabilidad (“Traceability”), (*Bernal, et al., 2004*) de sus propiedades; la primera definida como la condición de tener una composición y estructura uniforme con respecto a una de sus propiedades específicas para una granulometría e incertidumbre determinada. La segunda referida a una propiedad de una medida o valor de un estándar donde dicho valor puede ser relacionado con referencia estáticas o aprobadas, que usualmente son estándares internacionales o nacionales (*Kane, 1997*).

Su clasificación o jerarquía de igual forma se basa en función de sus parámetros de calidad dentro del cual de menor a mayor jerarquía con base en los parámetros de calidad un Material Intralaboratorio es aquel del cual se conoce una o más de sus propiedades pero en los cuales la incertidumbre de la medida no ha sido determinada y certificada. Un Material de referencia es aquel donde una o más de sus propiedades son lo suficientemente homogéneas y bien establecidas para ser usadas como un material de calibración de instrumentos y un Material de Referencia Certificado es aquel donde todas sus propiedades han sido garantizadas, son lo



suficientemente homogéneas y pueden ser utilizadas ampliamente (*Kane, 1997*)

Según las mismas organizaciones, los materiales certificados en general poseen un número limitados de usos (*Kane, 2001*):

- Para validar métodos analíticos: realizada solo con respecto a Materiales de Referencia Certificados que permiten establecer no solo la veracidad del método sino también los límites de reproducibilidad y repetibilidad del mismo.
- Para calibrar un instrumento: el cual es el más usado e importante. Son utilizados tanto los certificados como los de referencia donde a través de la toma de alícuotas en distintas diluciones para la elaboración de la curva de calibración del instrumento.
- Para asignar valores a materiales: en este caso se utilizan los materiales certificados, y el análisis es realizado un número representativo de veces y debe tener un máximo de 3% de desviación absoluta.
- Para establecer la trazabilidad a la medida: medido a través de la heterogeneidad de la muestra.

La presentación de los resultados obtenidos en análisis de materiales de referencia se rigen bajo los estatutos de las mismas instituciones; todas concuerdan en que deben llevar un tratamiento estadístico que les garanticen sus parámetros de calidad, y que deben seguir un protocolo específico en el tiempo; por lo que ahora se presentan alguno de los protocolos y test que han sido utilizados a través del tiempo (*Thompson y Wood, 1993*):

- Todo valor presentado debe estar al menos con su error relativo y absoluto, siendo el más utilizado para estos casos el correspondiente a desviación estándar o desviación estándar relativa.

- Prueba Z para distribución normal, se le realiza al mismo material a través del tiempo con fines de ver la reproducibilidad de los datos estimados, así el valor de z debería aproximarse al que corresponde con una distribución normal. En base a este aunque también pueden ser usadas pruebas del mismo tipo, se han dado además una serie de clasificaciones de los materiales y su calidad; por ejemplo en este caso $|z| \leq 2$ es un resultado satisfactorio; $2 < |z| < 3$ es cuestionable y $|z| \geq 3$ es insatisfactorio.
- Test de homogeneidad suficiente para un material: a las muestras de interés debe realizarle al menos 2 análisis para un conjunto seleccionado, mediante el cual, a través de la desviación estándar entre la misma muestra y para todo el conjunto se determina el test de homogeneidad; es decir, se determina lo que se conoce como desviación analítica S_s que es la desviación de todos los análisis realizados y S_a que es la desviación muestral y a partir de estos valores se realiza el test de F de una cola, si el valor teórico es mayor al valor práctico la distribución es homogénea; otro parámetro estudiado es la diferencia entre S_s y σ , considerado como el error máximo permitido para el material; si el cociente es menor a 0.3 la muestra es de igual forma homogénea.(Fearn y Thompson, 2001).
- Es conveniente realizar análisis en otros laboratorios y bajo otras técnicas, sin embargo al momento de dar un resultado unitario de toda la información, el carácter estadístico debe tratarse con mucho cuidado, pues de lo contrario se haría una malinterpretación de los resultados y se perdería la información lograda. No obstante, si es información deseada el detalle de los análisis realizados en el mismo laboratorio con las mismas técnicas a través del

tiempo y debe tenerse registrado para cada material.

- La muestra debe ser periódicamente reevaluada por tanto debe llevarse un control de los test realizados, con lo que se propone posea la siguiente información: parámetros de calidad, personas encargadas y los departamentos responsables, control de documentación, protocolo para el procedimiento de revisión, tratamiento estadístico y test programados, métodos de análisis incluyendo la preparación de la muestra, test de homogeneidad, equipos, logística y análisis; preparación del reporte, observaciones durante el proceso, registro de la nueva información, consideraciones éticas o de confiabilidad y otros.

Una vez que ya se conocen los criterios bajo los cuales son manejadas las muestras con características o calidad para ser materiales de referencia se indica la ubicación de las muestras de estudio con lo cual se resume también su historia geológica y estratigráfica.

Marco Geológico

El contexto geográfico, tectónico y sedimentario dentro del cual se encuentran las muestras de estudio, es un aspecto muy importante para cualquier proyecto de investigación; es por esto que en esta sección se desarrolla tanto la ubicación geológica de las muestras como la secuencia tectonoestratigráfica a la que éstas pertenecen.

La tectónica del norte de Venezuela es un tema aún no concluido, son muchas las teorías que de aquí se derivan y que han sido tanto rechazadas como aceptadas, la más reconocida se refiere a Ostos (1990), quien realiza un modelo tectónico que incluye el evento Jurásico de rifting, el episodio de levantamiento



durante el Cretácico Tardío y el levantamiento durante el Terciario; en el cual los cinturones tectónicos del norte de Venezuela son alóctonos y fueron 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: una compresión noroeste sureste de la región, un desarrollo de cuencas sedimentarias oligocenas ("Pull-Apart") de rumbo este-oeste y un adosamiento de territorios hacia la región norte de Venezuela de carácter alóctono (*Audemard, 1997*).

Ubicación geológica: una de las cuencas "Pull-Apart" activas formadas en la región norte de Venezuela es la Cuenca de Falcón, ubicada al noreste del país y con el mejor registro sedimentario de los eventos tectónicos ocurridos (*Díaz de Gamero, 1977*).

Esta cuenca se encuentra limitada al oeste por el Zulia, al sur y este por Lara y Falcón. Dividida geográficamente en cuatro fajas longitudinales, paralelas a la costa norte: Llanura Costera, Serranía San Luís, Llanura Central y Cordillera de Churuguara; drenada por las quebradas Pedregal y Mitare entre otras (*Díaz de Gamero, 1977*).

Estructuralmente el sistema de fallas de Oca-Acón es el más importante, además del cual se encuentran: fallas NW-SE de Río Seco, Urumaco, Lagarto y la Soledad; fallas NNW-SSE de Paraguaná occidental, los Médanos y cabo de San



Román; fallas este-oeste, sub-paralelas al sistemas de Oca-Ancón; fallas NS, como aquellas que cruzan la sierra de San Luis y las fallas ENE-WSW a NE-SW, generalmente paralelas al eje de plegamiento regional (*Audemard, 1997*).

Para la secuencia Oligo-Mioceno de esta sección, la invasión marina comienza en el mismo Falcón Oriental, hasta el límite Occidental de la Cuenca falcónica, siendo el centro de la cuenca una zona subsidente de ambiente marinos profundos que queda acuñada por el desarrollo de sistemas arrecifales y el levantamiento de Paraguaná (*González de Juana, et al., 1980*). Durante el Mioceno Medio y Tardío, la Cuenca de Falcón fue Intensamente plegada y tectónicamente invertida por una compresión de dirección NW-SE, momento para el cual la configuración del límite de placas fue sustancialmente modificado, con lo que los ambientes se fueron haciendo progresivamente menos marinos y cada vez más continentales, tanto en forma vertical como lateral del este hacia el oeste (*Audemard, 1997*).

La cuenca de Falcón se encuentra separada en dos secciones principales la Cuenca Oriental de Falcón y la Cuenca Central de Falcón; esta última de mayor importancia para el estudio a realizar y delimitada entre la Sierra de San Luís y Churuguara (*González, 1980*), con un área aproximada de 50Km por 15Km (con una superficie de 750Km²), una anchura aproximada de 30Km y altitudes de 100m a 200m (*Díaz de Gamero, 1977*).

Evolución estratigráfica de la cuenca central de Falcón: el registro sedimentario de esta cuenca comienza para el Oligoceno Medio donde ocurre un evento transgresivo que genera un ambiente deltáico de la que queda como evidencia la Formación Paraíso; este evento está seguido de una rápida subsidencia que lleva a la cuenca



hasta profundidades de 1000 metros logrando la sedimentación de la secuencia de lutitas monótonas de Pecaya característica de ambientes marinos profundos y para el Oligoceno Superior se genera una secuencia de abanico turbidítico de Pedregoso debido al alto generado de la Formación arrecifal de San Luis (*Hambaleck, 1993*)

A partir de este momento comienza la deformación intensa de la cuenca que se manifiesta con la inversión y erosión del material que se encontraba (*Boesi y Goddard, 1991*), esta sección se encuentra caracterizada por el Surco de Urumaco donde en el Mioceno Temprano se deposita la Formación Agua Clara, poniendo de manifiesto un claro evento regresivo (deltáico) para el Mioceno Temprano en su parte media, condiciones bajo las cuales también se sedimenta la Formación Cerro Pelado, culminando en la parte tardía del Mioceno Temprano con la secuencia predominantemente lutítica de la Formación Querales que indica una fase transgresiva (*Hambaleck, et al., 1994*).

En el Mioceno Medio se dio inicio a una nueva etapa de progradación deltáica con la sedimentación de la Formación Socorro y posterior a ello se inicia la sedimentación de la Formación Urumaco dentro de un marco ambiental próximo costero, con tasas de sedimentación relativamente bajas (*Hambaleck, et al., 1994*).

El brusco cambio de profundidad presentado para la sección Oligoceno ha sido explicado mediante las siguientes teorías evolutivas: la teoría de Porras (2000) donde se menciona que el origen de la cuenca de Falcón-Bonaire esta asociado a colapsos extensionales internos dentro de una cuenca de retroarco (*back arc*), en un orógeno de flotación que colisionó oblicuamente con el extremo noroccidental de la Placa Suramericana, un proceso de rifting (*Audemard, 1997*) reforzados por el trabajo del 2000 gracias a evidencias como la forma vertical de los depósitos

marinos poco profundos del Plioceno (Formación La Vela) a lo largo del limbo norte del anticlinal de La Vela; la parte norte inclinada de los conglomerados de la Formación Coro, de edad Plioceno-Pleistoceno y la existencia de dos discordancias límites del Mioceno-Plioceno, horst y grabens (*Boesi y Goddard, 1991*) y formación de una cuenca “Pull-Apart” (*Ostos, 1990*), según el modelo explicado al comienzo de esta sección; y siendo este último modelo el mas aceptado, se considerará como modelo para los fines de esta investigación; donde algunos de los aspectos que la fundamentan la presencia de una subsidencia veloz en el periodo Oligoceno Mioceno, la cantidad y dirección de las fallas transcurrentes y normales de la zona, anomalías de gravedad positiva y volcanismo (*Ostos, 1990*). La historia geográfica de esta cuenca puede ser resumida en el siguiente cuadro cronoestratigráfico y figura resumen (figura 5).

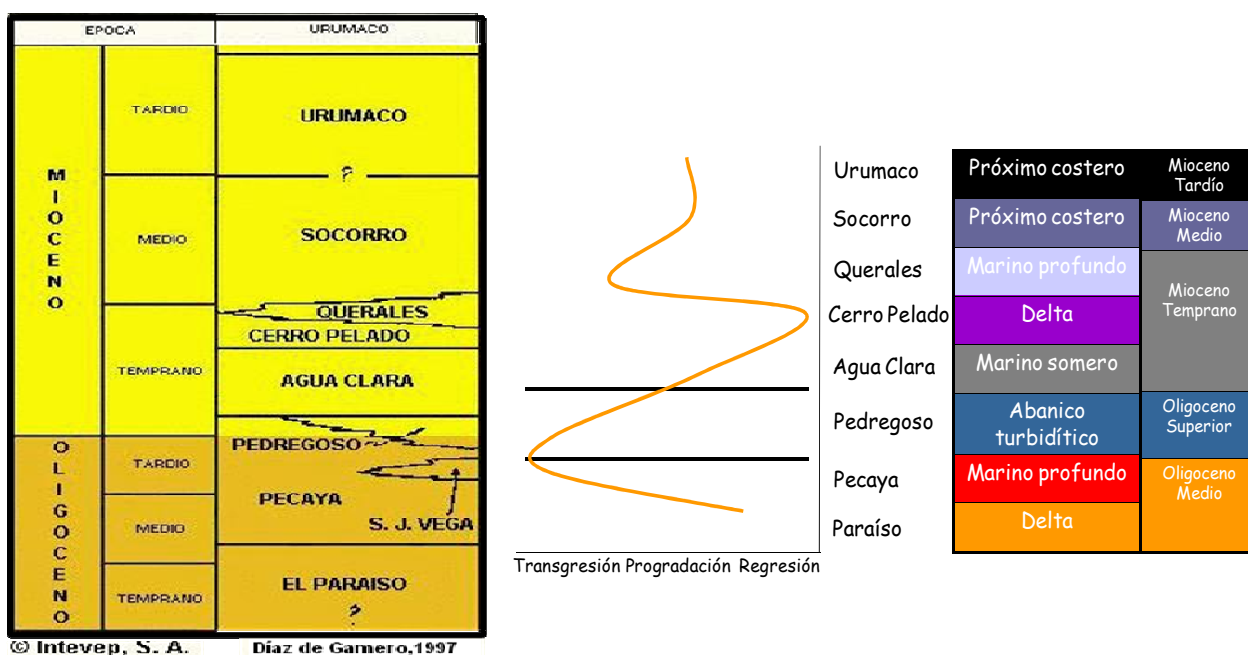


Figura 5. Cuadro de correlación de la Cuenca de Falcón (*Léxico Estratigráfico de Venezuela, 1997*) y cuadro resumen

Hoy en día existen nuevos análisis de carácter geoquímico, más específico en



la rama de la Geoquímica Orgánica, en la Cuenca de Falcón, que difieren con los espesores publicados por Díaz de Gamero, 1977 para las formaciones antes mencionadas.

Martínez, *et al.*, (2007) mencionan que los valores de madurez calculados para las formaciones no apoyan los valores de profundidad reportados por la literatura, ya a partir de Cerro Pelado aparecen inconsistencias, que se agravan a medida que se profundiza en la cuenca. Los resultados indican que los espesores reales de la secuencia sedimentaria en la Cuenca de Falcón son mucho menores que los que derivan de la suma de los espesores de las unidades individuales, mas sin embargo aun no ha sido lo suficientemente estudiado para ser delimitado dentro de un parámetro geoquímico.

Para complementar la investigación y además establecer el avance que ha tenido el tema a través del tiempo se presentan también una serie de antecedentes a esta investigación que soportan aun más los aspectos necesarios para la realización del proyecto.

Antecedentes

En función de sectorizar la información y tomando en cuenta lo extenso del tema, los antecedentes serán divididos en dos secciones, la primera relacionada con trabajos previos realizados a las muestras de estudio y la segunda relacionada con los fundamentos de elaboración del material que se desea realizar.

Cuenca de Falcón: esta sección estará destinada a mostrar los diversos análisis que se han realizado en la Cuenca de Falcón desde el punto de vista geoquímico, que



permiten observar al investigador que dicha cuenca puede ser ciertamente considerada como una región tectónicamente activa en Venezuela.

- Rojas (2001) y Noya (2001): realizaron una caracterización quimioestratigráfica de la Formación Pedregoso de la Cuenca de Falcón a través del análisis de 109 muestras con lo que concluyen que las condiciones redox varían de óxicas en la base a subóxicas en la parte central y luego nuevamente a óxicas en la parte superior, que se relaciona a su vez con que el comienzo de la depositación en un ambiente marino profundo que fue progradando a marino somero debido a variaciones en la energía de depositación y el levantamiento de la cuenca.
- Castro (2002): realizó una caracterización quimioestratigráfica de la sección superior de la Formación Cerro Pelado en base a la toma de 98 muestras de roca para llegar a la conclusión que la fuente es ígneo-metamórfica y que las condiciones del ambiente responden a fluctuaciones intermitentes en el nivel del mar relacionados a su vez con ambientes transicionales donde hay un aumento de la profundidad hacia la Formación Querales.
- Guerra (2002): realizó una caracterización quimioestratigráfica de la sección inferior de la Formación Cerro Pelado (Mioceno Temprano) de la Cuenca de Falcón mediante la toma de 92 muestras de roca de la quebrada El Troncón, de lo que se aporta que la principal fuente para la sedimentación fue metamórfica de composición félsica, y que fue depositada bajo condiciones fisicoquímicas muy parecidas predominantemente óxicas; con respecto al ambiente se observó una pequeña influencia marina.
- Bermudez, E; López M y Troconis, E (2003): realizaron través de la toma de 164 muestras la caracterización petrográfica de las rocas pertenecientes a la



Formación Cerro Pelado, la determinación el grado diagenético y la definición de las litofacies presentes en la columna sedimentaria, así como las unidades quimioestratigráficas (mediante análisis de fluorescencia de rayos por dispersión de energía), para así compararlas entre sí y determinar la procedencia de los sedimentos asociados a las rocas de esta unidad, llegando a la conclusión que las rocas de la unidad alcanzan un grado diagenético de soterramiento intermedio hasta etapas iniciales de soterramiento profundo por lo que no presentan calidad como reservorio, el ambiente propuesto de sedimentación se establece como deltaico, y la procedencia es polimodal con características de: bloque Continental con sus tres subambientes tectónicos; aportes de un Orógeno Reciclado y Arco Volcánico Disectado, con lo que se propone que las principales fuentes de aporte de sedimentos para la sección estudiada fueron los Andes Venezolanos y la Cordillera Oriental Colombiana al suroeste, las rocas ígneas ubicadas en la parte central de la Cuenca de Falcón, La Cadena Caribe al noreste y posiblemente la Península de Paraguaná al norte.

- Leal y Rivero (2004): caracterizaron químicamente la sección superior de la Formación Paraíso de la Cuenca de Falcón a través de la recolección y tratamiento de 287 muestras con lo que se definieron 5 grupos químicos en la secuencia estratigráfica con características areniscas y lutitas que definen un ambiente lacustre para la base y de marisma hacia el tope.
- Montero (2004): realizó un estudio quimioestratigráfico de la sección superior de la Formación Cerro Pelado mediante el estudio de 232 muestras de rocas, obteniendo 3 quimiofacies marcadas por cambios en la intensidad de los procesos sedimentarios (influencia marina, condiciones redox) donde la influencia

marina aumenta hacia el tope.

- De Abreu (2005): llevo a cabo un estudio quimioestratigráfico de las lutitas de la Formación Paraíso en la Cuenca Central de Falcón a través de la toma de 96 muestras seleccionadas del trabajo previo de Leal y Rivero (2004), en comienzo tomando en cuenta las que de grosso modo constituían a litotipos de grano fino, luego que el muestreo fuera representativa de la columna estratigráfica y por último una reelección en base a las propiedades geoquímicas de las lutitas las cuales deben tener al menos un 15% de Al_2O_3 y menos del 2,3 % de K_2O , para llegar a la conclusión que la posible fuente de esta sección es del tipo félsica-metamórfica.
- Salas (2006) y Méndez (2006): realizaron una caracterización quimioestratigráfica de la Formación Pecaya (Oligoceno) de la Cuenca de Falcón con la toma de 86 muestras, para obtener como resultado 3 asociaciones químicas distintas: redox-carbonática, clásticas arenosas y clásticas arcillosas que permiten concluir que la formación en estudio fue sedimentada bajo condiciones óxicas y donde la diferencia de las quimiofacies se debe a el incremento del influjo carbonático hacia el tope de la secuencia.
- Mendoza (2006): realizó un estudio de secciones estratigráficas pertenecientes a la Formación Cerro Pelado de las cuales mediante los diagramas de Dickinson (1985) estableció una proveniencia asociada a un sitio tectónico de tipo orógeno reciclado característico de zonas de cinturones plegados, suturas y zonas de subducciones. Por otro lado los rasgos morfológicos indican fuentes cercanas a la cuenca con lo que se propone la Cordillera de Andes.
- Fragieli (2006) y Ávila (2006): realizaron una caracterización quimioestratigráfica



de la Formación Socorro de la Cuenca Central de Falcón a través de la toma de 127 muestras de roca. Se obtiene como resultado que esta sección se depositó en periodos alternos de condiciones redox entre óxicas y subóxicas disóxicas, con alternancia entre condiciones subacuáticas con subaéreas lo cual indica que la depositación ocurrió en medios transicionales altamente variables, en especial de una margen continental activo de fuente mixta con un incremento gradual en la profundidad del agua.

- Villarroel y Valencia (2007): realizaron un estudio quimioestratigráfico de la Formación Urumaco (Mioceno Tardío) a partir de la toma de 122 muestras de rocas con litologías entre lutitas, areniscas y calizas; los resultados muestran una posible fuente granítica y metamórfica, condiciones redox óxicas y cambios en el ambiente sedimentario (disminución en el nivel del mar y cambios en el tipo de sedimentos depositados).
- Guerrero (2008): realizó un estudio quimioestratigráfico de la Formación Querales de la Cuenca de Falcón a partir de la toma de 49 muestras de roca que fueron preparadas y analizadas por Espectrometría de Emisión Óptica con plasma acoplado inductivamente (EEO-IAP) y C total determinando que dicha formación se sedimentó bajo condiciones principalmente óxicas en un clima húmedo con fuente eminentemente metamórfica de origen félsico con influencia de rocas sedimentarias preexistentes.

Materiales Certificados: en función de los objetivos planteados se presentan algunos ejemplos sobre materiales de referencia que han sido aprobados por empresas especializadas a fin de dar una idea sobre el procedimiento para la elaboración y



certificación de una muestra compuesta.

- Gromet, L. (1984): de un compendio de 40 muestras de arcillitas recolectadas en diferentes regiones de Estados Unidos y otras localidades, se creó una muestra compuesta de arcillitas denominada NASC, que en base a las comparaciones con otras muestras compuestas (*composite*) contiene un carácter mas característico hacia el Proterozoico, ésta ha sido ampliamente utilizada en análisis del tipo geoquímico, debido a su buena caracterización en cuanto a sus componentes mayoritarios, minoritarios y traza; sin embargo, los análisis para elementos traza muestran una gran heterogeneidad en la NASC, entre otras cosas debido a la variabilidad en el tamaño de grano inicial, que genera que los elementos pesados de tierras raras se encuentran asociados a una fase mineral de circón, que es insoluble en HF y parte de los elementos tierras raras livianos están asociados a minerales neoformados entre otros; así los análisis de estos elementos en la muestra se hace difícil e inconstante.
- Okay *et al.* (2002): realizó la preparación y certificación de los materiales geológicos JCu-1 un yacimiento de Cu compuesto mineralógicamente por henderberguita, calcopirita, cuarzo y calcita; y JZn-1 un yacimiento de zinc compuesto por henderberguita, cuarzo, calcita, esfalerita y epídoto, a través del Centro Geológico de Japón donde se le realizaron análisis de elementos mayoritarios, minoritarios y composiciones isotópicas. Por otro lado los resultados del test de homogeneidad muestran que para Cu, Pb y Zn la distribución puede considerarse homogénea. Como requisito para ser considerado un material de referencia las muestras fueron llevadas a 10 laboratorios y los datos fueron evaluados usando un método estadístico robustos de la distribución de t de



student.

- Bernal *et al.* (2004): comprende la preparación y evaluación del desempeño analítico de 8 muestras geológicas, candidatas a materiales de referencia, mediante la validación de la homogeneidad física y de la homogeneidad química suficiente. Para ello se colectaron entre 40 y 50 Kg de cada uno de los especímenes a estudiar, que fueron, limpiados, reducidos; en algunos hasta a 2mm, secados, pulverizados por un molino vibratorio y tamizados a través de una malla 200 siendo luego homogenizados por un subdivisor tipo Riffler; La evaluación de la homogeneidad física fue determinada mediante un analizador láser de tamaño de partícula y la homogeneidad química determinada por discos de 40 mm de diámetro, por fluorescencia de rayos X. La evaluación estadística se rigió por el protocolo internacional de armonización de laboratorios, bajo los criterios de Fearn y Thompson, teniendo como resultados que las muestras son homogéneas físicamente en un 95% de significancia, según pruebas estadísticas de F de una cola y es homogénea químicamente según la comparación de una desviación estándar deseada y la varianza intramuestreal experimental. Los resultados permiten asegurar que los materiales de la serie cumplen con las características químicas y físicas para ser distribuidos como materiales de referencia, pudiendo ser utilizados, incluso, como patrones de calibración instrumental.
- Potts, Philips (2005): realizó la certificación de un material de referencia denominado OU-6 que esta constituido por arcillas que fueron levemente alteradas por un metamorfismo de bajo grado, para ello poseía envases de 35 gramos de muestra pulverizadas con una rango de 98,33% de 63 μ m de las



cuales se tomaron fracciones de 100 mg o más para la mayoría de las pruebas de certificación. Así en análisis de varianza se determinó que el material es homogéneo para la mayoría de los elementos de la muestra determinado por laboratorios que realizaron al menos 3 réplicas de cada medida. La trazabilidad fue certificada por el Centro Geológico de Japón. Este material puede ser certificado porque fue evaluado por al menos 10 laboratorios y analizados por 2 o mas métodos. Para finalizar se aportan ciertas condiciones que optimizan su uso, tales como que la certificación expira en julio del 2013, que debe tomarse al menos 100mg para los análisis que se deseen realizar y que la temperatura máxima de secado debe ser 105 ± 5 °C.

Una vez que se ha mostrado toda la información necesaria se propone la siguiente propuesta metodológica para la realización del mismo.



METODOLOGÍA

Las muestras necesarias para la elaboración de este proyecto han sido recolectadas a través del tiempo (en específico desde el año 2001) por muestreos previos a esta investigación, en la Cuenca Central de Falcón; siendo en todos los casos recolectadas mediante un muestreo sistemático probabilístico de cada una de las formaciones de interés y almacenadas tomando las precauciones necesarias, luego de haber sido tratadas físicamente.

Específicamente las muestras estaban ubicadas en el Laboratorio de Geoquímica Orgánica (201) del Instituto de Ciencias de la Tierra, Facultad de Ciencias, Caracas; llegando a un compendio de 750 muestras de las cuales 339 correspondían a arcillitas que representan a su vez 22 kilogramos de material aproximadamente.

Las muestras fueron sometidas a un tratamiento físico (pulverización, cuarteo y determinación granulométrica) y un análisis químico (humedad, pérdida al rojo y fósforo) que son descritos a continuación:

Tratamiento físico de las muestras:

Las muestras fueron llevadas a un tamaño de grano menor a $65\mu\text{m}$ (tamiz de 230 mallas) correspondiente a la fracción de arcillitas, teniendo el cuidado de pulverizar las fracciones sobrantes durante el proceso hasta que toda la muestra se encontrara dentro del mismo rango granulométrico. (Figura 6)

Posterior a ello la muestra fue homogenizada mediante un cuarteador universal (Jones) hasta llevarla a una cantidad de aproximada de 1,5K por cuarteo; proceso que se realizó 10 veces para obtener 10 fracciones que a su vez fueron

subdivididas en envases de 500g, denominadas en función de letras a lo largo del texto y que son igualmente representativas de la muestra compuesta; con lo cual se llega a un total de 47 lotes de muestra (Figura 7).

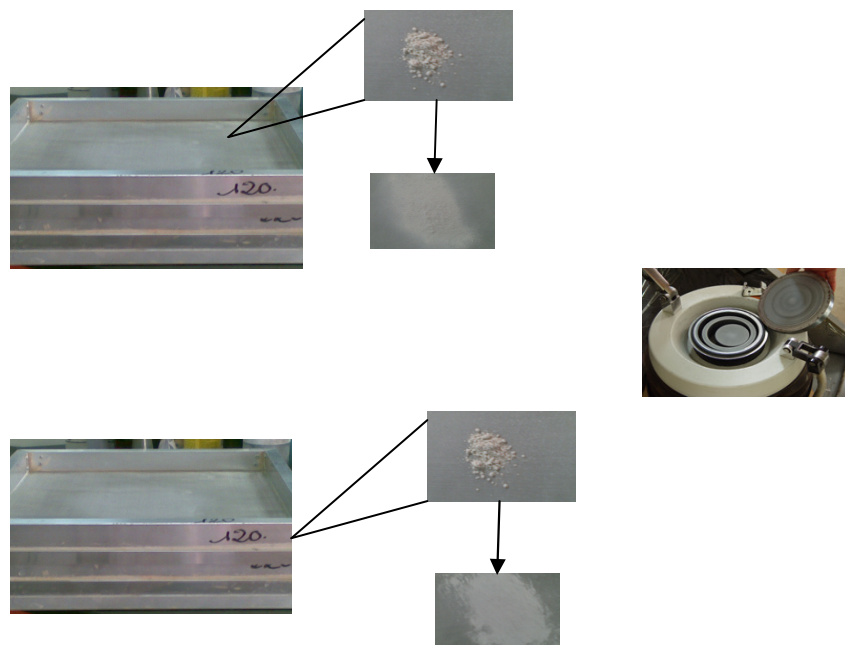


Figura 6. Proceso de tamizado (tamices de 120 mallas y 220 mallas y equipo shatterbox)



Figura 7. Proceso de homogenización, cuarteador de Jones

La muestra compuesta fue entonces caracterizada de manera preliminar a través del estudio de los lotes generados mediante los siguientes procedimientos:

Distribución granulométrica

A fin de mejorar la calidad de los datos y tomando en cuenta artículos relacionados al tema que lo mencionan (*Bernal et al., 2004*) se determinó a 10 lotes de la muestra en estudio, la distribución granulométrica y con esto la homogeneidad física de la muestra; mediante la separación granulométrica de las muestras por el método del pipeteo (*Galehouse, 1971 en Carver, 1971*) el cual consiste en determinar el tamaño de grano de una partícula mediante su velocidad de sedimentación en un medio de viscosidad conocida (ley de Stokes).

Experimentalmente se basa en la toma de alícuotas constantes de una cantidad de muestra inicial a una temperatura y profundidad específicas en un tiempo determinado; paso que fue realizado para los 10 lotes de la muestra compuesta nombrados anteriormente con 2 réplicas a uno de ellos para determinar la varianza del método (Figura 8).

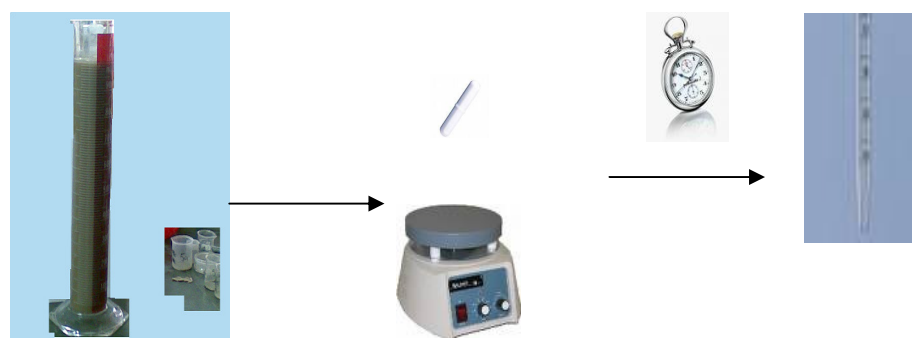


Figura 8. Determinación de la homogeneidad física método de Galehouse

Una vez se determinó la homogeneidad física, se procedió a la caracterización química de los 47 lotes, mas 6 réplicas a lotes intermedios (1a, 6b y 10f), para analizar la dispersión intralotes e interlotes de la muestra preparada. Estos fueron realizados de la siguiente forma:

Humedad:

Este análisis consistió en la determinación de la cantidad de agua que posee la muestra a través de los 47 lotes previamente homogenizados. Para ello se colocó una cápsula destapada y la tapa durante 2 horas en la muffla a la 900°C (debido a que se procuró realizar humedad y pérdida al rojo dentro de la misma experiencia). Empleando pinzas, se trasladó la cápsula tapada al desecador y se dejó enfriar durante 2 horas. Se pesó el crisol y luego 1,5 g de muestra. Posterior a lo cual se colocó la muestra con cápsula con tapa (semidestapada) en la estufa a la temperatura y tiempo recomendado 110 °C x 5 horas, para luego sacarla de la estufa y dejarla enfriar en un desecador durante 30 a 45 min (Figura 9). La diferencia entre el peso inicial y el final con apreciación de 0,0001g corresponde entonces a la humedad en la muestra y son expresadas en porcentajes para facilidad del manejo posterior.

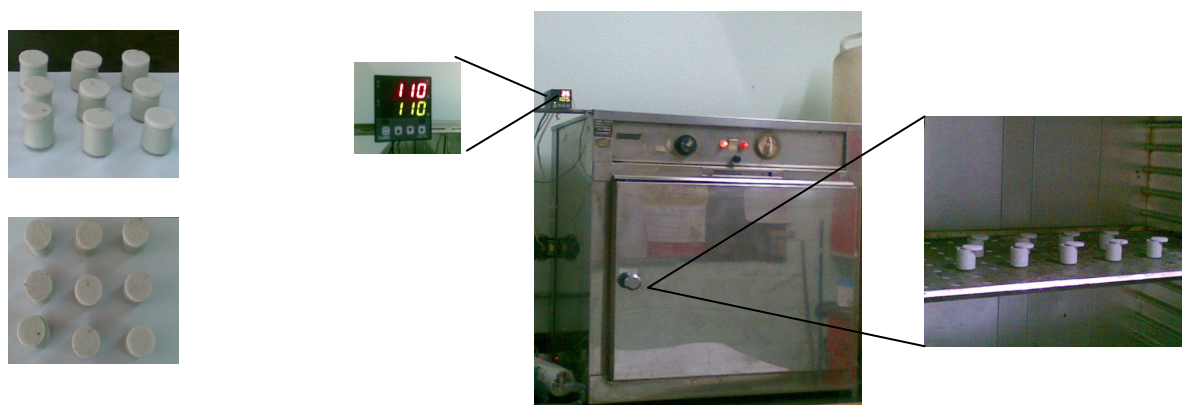


Figura 9. Estufa y crisoles utilizados para el proceso

Pérdida al rojo:

Es una técnica gravimétrica que pretende determinar la cantidad de volátiles en una muestra (agua, CO₂ y otros). En principio se procuró realizar humedad y pérdida al rojo dentro de la misma experiencia para en este momento introducir la

muestra a muffle sin humedad. El método consistió en calcinar un gramo de la muestra a 950°C , durante dos horas teniendo en cuenta el procedimiento de humedad para la determinación del peso constante (figura 10). La diferencia de peso entre la calcinada y la no calcinada corresponde al contenido de volátiles y es expresada nuevamente en función de porcentaje.



Figura 10. Muffla y crisoles

Fósforo:

Se determinó la concentración de fósforo mediante el método fotolorimétrico (*Korn et al., 2002 en Rivera, 2008*) que consiste en la formación de un complejo de color azul (azul de molibdeno de oposición incierta) producto de la reducción del ácido molibdofosfórico, y su reducción con un agente reductor adecuado como ácido ascórbico.

Para comenzar, 2 g de muestra fueron calcinadas a 550°C , para eliminar volátiles y materia orgánica presente en la muestra que permita colocar al fósforo como disponible, posterior a ello se realizó una extracción secuencial de la misma que consiste en una digestión ácida con HCl 1M a 25°C y agitación, $\text{HNO}_{3(c)}$ a 75°C por una hora y por último una mezcla de $\text{HF}_{(c)}/\text{HNO}_{3(c)}$ a 100°C por 12 horas. El producto de cada una de las extracciones fue debidamente envasada y luego

analizada mediante la formación del complejo azul por fotocolorimetría en absorbancias a una longitud de onda de 690 nm, con un espectrofotómetro marca Spectronic 20. Los patrones fueron realizados usando patrones de KH_2PO_4 . (Figura 11)

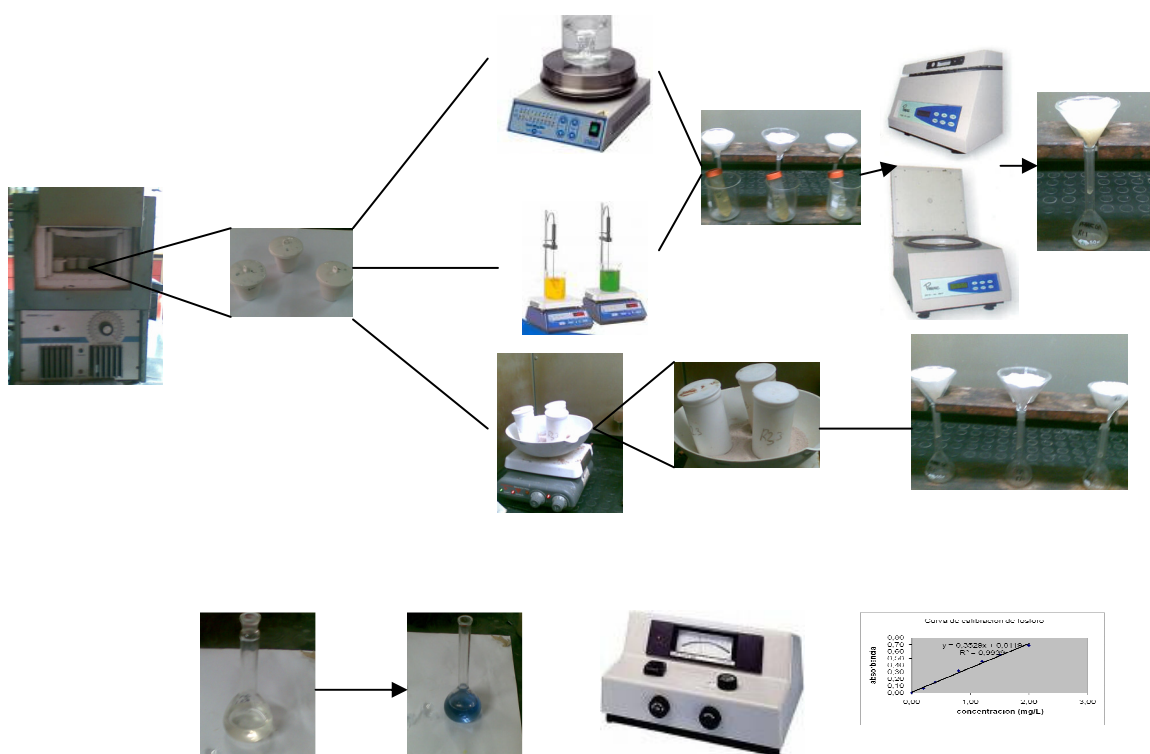


Figura 11. Método de fotocolorimetría de fósforo

Tratamiento estadístico:

Para llevar a cabo este cometido se realizaron pruebas estadísticas que demuestren el comportamiento normal de la distribución de datos así como aquellos que determinan su valor reportado (media e intervalo de confianza) y homogeneidad. Además en la sección de apéndices (apéndice 2) se encuentran una serie de ecuaciones utilizadas durante la realización del proyecto pero que no se consideran de suficiente importancia para ser explicadas en esta sección del texto.

- Sobre la desviación estándar: al no conocerse la media absoluta y por tanto la

desviación absoluta de la población a la cual pertenece la muestra compuesta, se realizaron aproximaciones estadísticas mediante la siguiente fórmula a cada lote de la muestra compuesta.

$$S^2: \frac{n \sum_{i=1}^n X_i^2 - (\sum_{i=1}^n X_i)^2}{(n-1)}$$

Ecuación 1. Análisis de varianza (Davis, 1973)

S^2 : Varianza

X: Error asociado a cada valor.

n: Número de muestras

- Sobre la media poblacional, al igual que en el caso anterior se realizaron aproximaciones estadísticas que permitieron caracterizar a la muestra.

$$\bar{X}: \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}$$

Ecuación 2. Media poblacional (Davis, 1973)

X_i : Cada valor obtenido

- Sobre la cantidad de lotes representativos de la muestra: tomando en cuenta que lo que se propone es una muestra homogénea, tanto texturalmente como químicamente, se determinó que no debían tomarse todos los lotes para cada caracterización sino un número representativos de estos, que demostrase su carácter homogéneo (cabe destacar que este aspecto surgió a lo largo del desarrollo de la investigación por lo que esta observación es vista solo para el análisis de homogeneidad física). Para ello fue tomada en cuenta la siguiente ecuación estadística con lo que se llegó a un total de 10 muestras:

$$n: \frac{\kappa^2 PQN}{\varepsilon^2 (N-1) + \kappa^2 PQ}$$

Ecuación 3. Determinación del número de muestras representativas de la "población" Universidad Autónoma de Madrid, 2001

N: número total de muestra (para este caso de 2200 muestras de 10 g cada una)

ϵ : error del muestreo máximo permitido 1%

K: valor de referencia de una distribución normal al nivel de confianza que se desea trabajar para este caso 1

P y Q: proporción de la población que se desea estimar 99,9-0,1

- Sobre la homogeneidad de la muestra: se realizaron varias pruebas estadísticas que permitieron determinar la normalidad de la distribución de los datos y por tanto homogeneidad de la muestra como un todo, para cada lote y para cada análisis realizados mediante las siguientes fórmulas:

Prueba F de una cola: permite el estudio de la población en función de las varianzas muestrales y se basa en a compararon de un F crítica con la calculada a partir de las varianzas, tomando en cuenta los grados de libertad presentes para ambos cálculos, ya que se toma la varianza intramuestral y la intermuestreal. La hipótesis nula para esta prueba se conforma como $F_{critica} \leq F_{calculada}$, la muestra se considera indistinguibles entre si.

$$F = \frac{MS_A}{MS_w}$$

Ecuación 4. Prueba F de una cola (Davis, 1973)

MS_A : Varianza de la muestra

MS_w : Varianza entre cada muestra.

Shapiro Wilks: mide el ajuste de la muestra a una recta, al dibujarla en papel probabilístico normal. En escala probabilística normal se representa en el eje horizontal, la función de distribución acumulada observada, y en el eje vertical la prevista por el modelo de distribución normal. Si el ajuste es bueno, los puntos se deben distribuir aproximadamente según una recta a 45°.

$$W = \frac{1}{n s^2} \left(\sum_{i=1}^n a_i (x_{(n-i+1)} - x_{(i)}) \right)^2$$

Ecuación 5. Prueba Shapiro Wilks. Determinación de W práctico. (Miller y Miller, 2004)

S^2 : varianza muestral

n : tamaño de la muestra

x : cada resultado

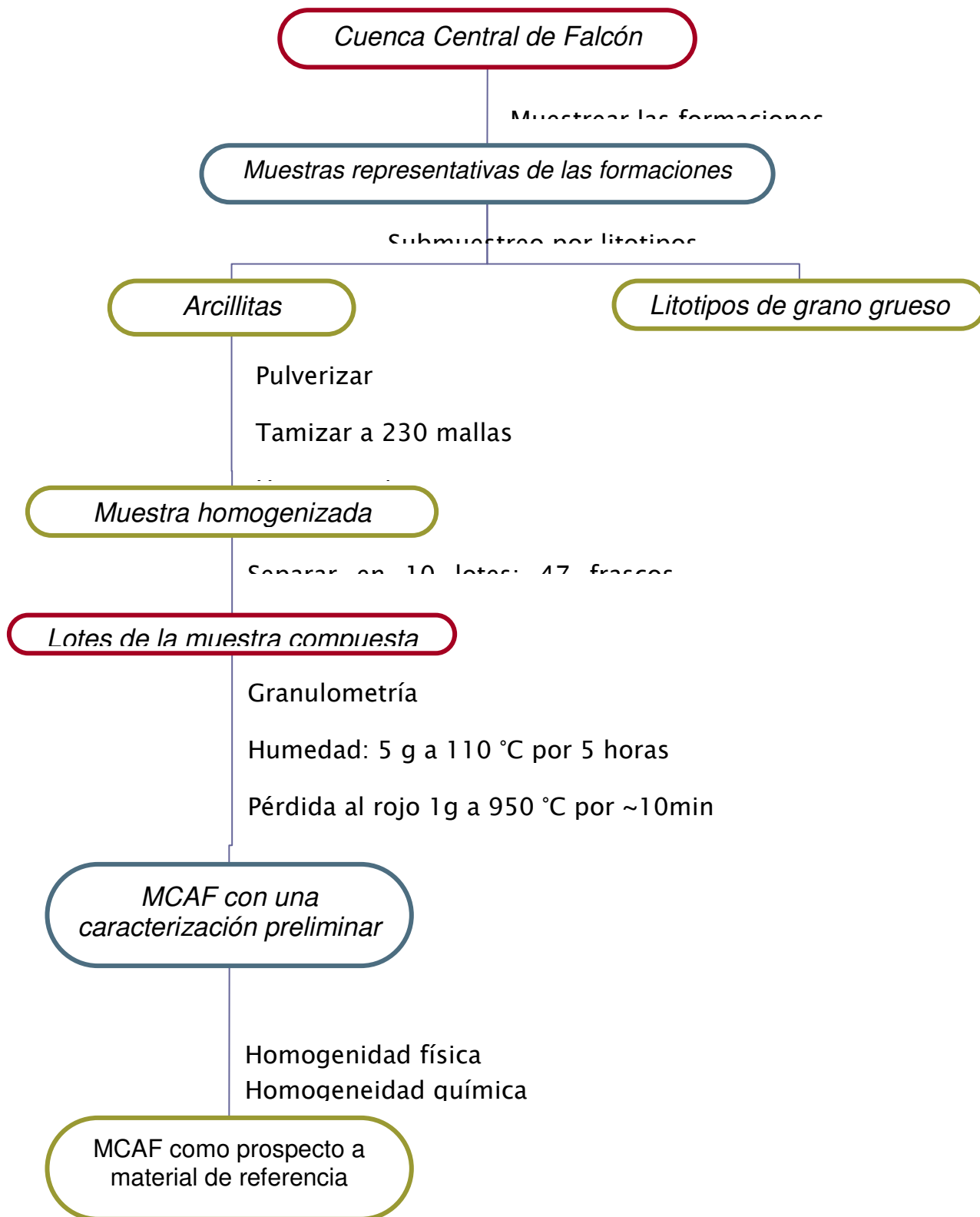
Kolmogorov-Smirnov: compara la función de distribución teórica con la observada, y calcula un valor de discrepancia, representado habitualmente como D , que corresponde a la discrepancia máxima en valor absoluto entre la distribución observada y la distribución teórica, para determinar si verdaderamente se hubiera obtenido una muestra aleatoria, de tamaño n , de una distribución normal.

$$D = \max_{1 \leq i \leq N} \left(F(Y_i) - \frac{i-1}{N}, \frac{i}{N} - F(Y_i) \right)$$

*Ecuación 6. Prueba de Kolmogorov-Smirnov
Determinación de D práctico.
(Miller y Miller, 2004)*

$F_t(x)$: es la función teórica acumulada de la distribución. Esta puede ser por ejemplo la función normal con cierta media y varianzas conocidas.

A continuación se resume la propuesta metodológica mediante un esquema experimental para realizar un mejor seguimiento del mismo; y luego los resultados obtenidos de la misma





RESULTADOS: PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN

La muestra compuesta de arcillitas de falcón MCAF, ha sido preparada y caracterizada de manera preliminar, bajo criterios que mejoran su eficacia como material de referencia. Es por ello que el análisis de los resultados para esta investigación, ha sido realizado en función a los parámetros que son utilizados en la calidad de los materiales de referencia internacionales: homogeneidad y trazabilidad (revisión bibliográfica página 21).

La homogeneidad es separada según los mismos principios y trabajos en homogeneidad física y química, donde la física se evalúa como un todo y corresponde a la homogeneidad en su tamaño de grano y la homogeneidad química en función de la homogeneidad de los resultados en cada uno de los análisis químicos efectuados.

Los resultados serán expuestos en forma de tablas y gráficos, de igual forma serán separados al igual que la parte experimental, en función de los análisis realizados a la muestra compuesta que ahora pasa a denominarse “Muestra Compuesta de Arcillitas de Falcón” (MCAF) a la par de la interpretación de estos.

Homogeneidad física:

- Distribución granulométrica

La homogeneidad física de la muestra MCAF, ha sido dada en función de dos resultados, para la apreciación a la cual este acostumbra el lector, escala $\phi(\Phi)$, dada principalmente por los parámetros del método utilizado y que por tanto representa los datos obtenidos en si y una escala de una mayor uso actual que corresponde a los micrómetros (μm) y que además cumple con la ley de sturges,

en la cual el número de clases conveniente para la cantidad de datos que se dispone es 5.

Las distribuciones para ambas escalas granulométricas pueden observarse en las gráficas de las figuras 12 para phi (tabla 2) y 13 para micrómetros (tabla 3), donde la mayoría de las muestras se asemejan a una distribución normal de los datos, corroboradas por pruebas de normalidad determinados presentes en las tablas 4 y 5.

Tabla 2. Distribución granulométrica de MCAF en Φ (%)

Muestra	4-4,5 Φ	4,5-5 Φ	5-5,5 Φ	5,5-6 Φ	6-7 Φ	7-8 Φ	$\geq 8\ \Phi$
MCAF 3 ^a	3,00	2,50	40,08	43,30	6,40	3,00	1,00
MCAF 3b	6,60	14,40	24,80	12,90	19,20	1,70	20,40
MCAF 4b	6,90	3,10	10,40	43,48	20,89	7,90	7,34
MCAF 4f	5,00	11,20	22,40	40,60	20,20	5,20	-4,59
MCAF 5 ^a	6,10	8,80	12,20	47,50	27,20	4,40	-6,19
MCAF 6 ^a	8,80	7,80	11,50	34,40	28,20	0,65	8,65
MCAF 6e	11,50	5,20	11,10	68,20	3,00	0,50	0,50
MCAF 7e	12,30	4,40	17,10	31,90	14,70	2,20	17,40
MCAF 9d	5,60	4,20	6,20	46,50	28,80	3,20	5,50
MCAF 10b	10,10	7,90	13,09	44,28	20,79	9,90	-6,05
MCAF 4f1	3,50	13,60	10,00	17,70	32,80	8,00	14,406
MCAF 4f2	15,20	68,89	3,30	3,50	6,50	2,40	0,21

Tabla 3. Distribución granulométrica de MCAF en μm (dadas en función de porcentaje)

Muestra	62,5-31 μm (Limo grueso)	31-15,6 μm (Limo medio)	15,6-7,8 μm (Limo fino)	7,8-3,9 μm (limo muy fino)	$\leq 3,9\ \mu\text{m}$ (arcillas)
MCAF 3 ^a	5,50	84,10	6,40	3,00	1,00
MCAF 3b	31,40	37,70	19,20	1,70	10,00
MCAF 4b	10,00	53,88	20,89	7,90	7,34
MCAF 4f	16,20	63,00	20,20	5,20	-4,59
MCAF 5a	14,90	5,9700	59,70	2,27	22,70
MCAF 6 ^a	16,60	45,90	28,20	0,65	8,65
MCAF 6e	16,70	79,30	3,00	0,50	0,50
MCAF 7e	16,70	49,00	14,70	2,20	17,40
MCAF 9d	9,80	52,70	28,80	3,20	5,50
MCAF 10b	17,99	57,37	20,79	9,90	-6,05
MCAF 4F1	17,10	27,70	32,80	8,00	14,41
MCAF 4F2	84,09	6,80	6,50	2,40	0,21

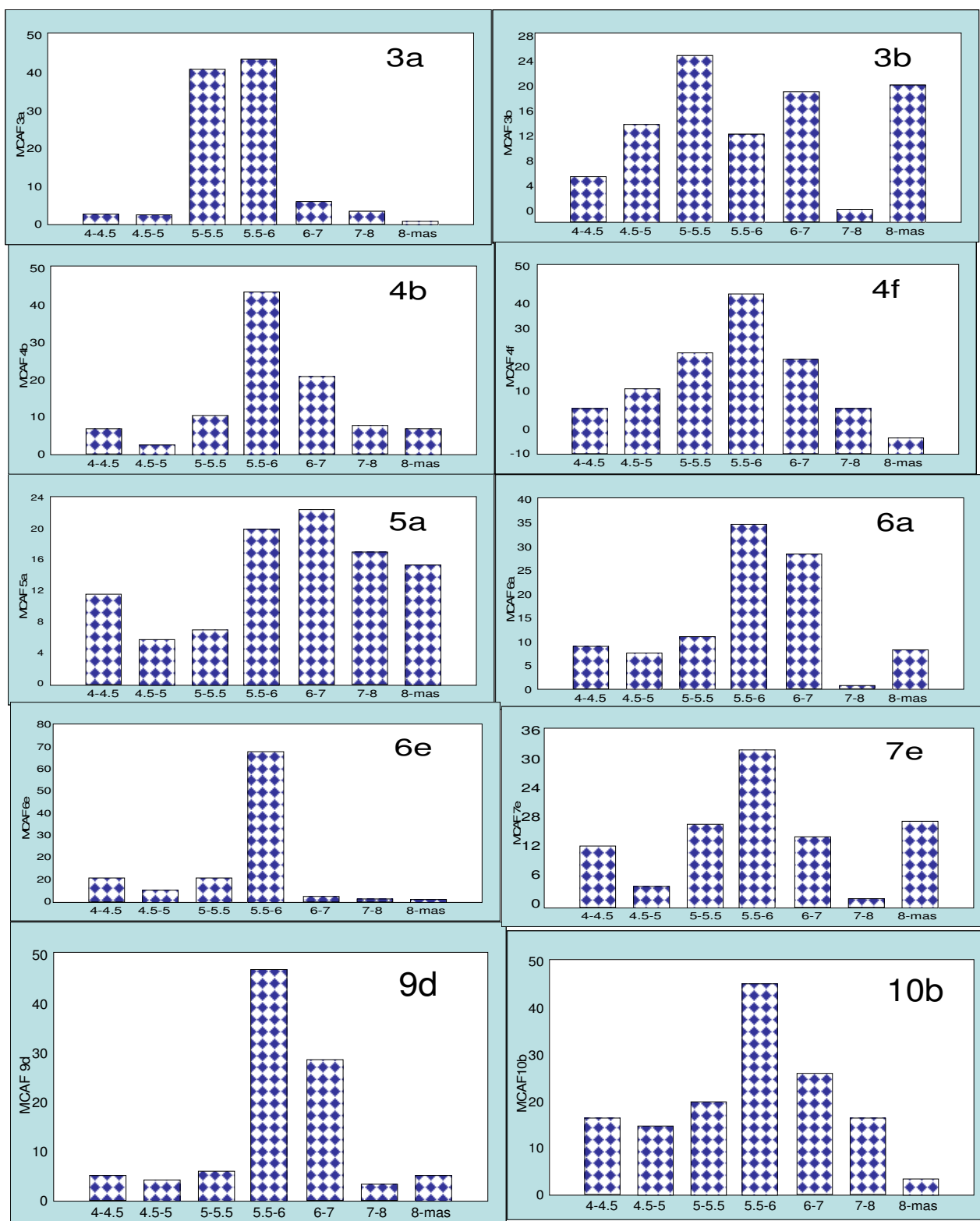


Figura 12. Distribuciones granulométricas de diferentes alícuotas de la muestra MCAF (expresadas en Φ)

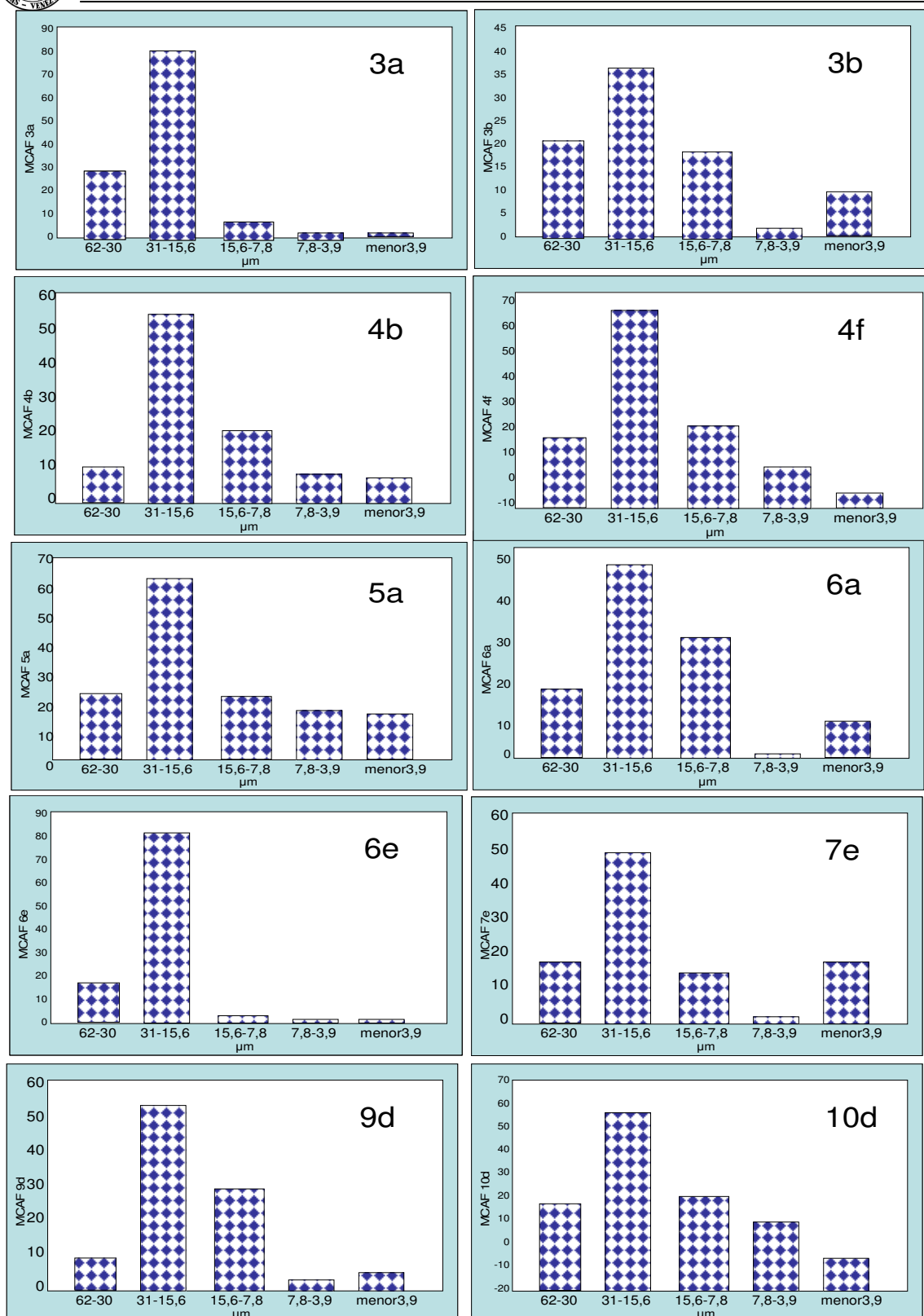


Figura 13. Distribuciones granulométricas de diferentes alícuotas de la muestras MCAF (expresado en micrómetros)



Existen casos para los cuales la distribución presenta algunas irregularidades, desde el punto de vista de la composición o el porcentaje de arcillas que presentan, esto puede deberse a que ya que como fue descrito en la sección de la metodología, el método del pipeteo se basa en una derivación matemática; en la cual dependiendo de la velocidad de una partícula y de la densidad del medio y de la misma; para un tiempo dado, dicha partícula tendrá un tamaño específico.

En virtud de optimizar el trabajo de laboratorio, bajo el principio anterior, fue realizada una prueba previa hasta llegar a las 72 horas de ensayo y varias hasta las 3 horas que corresponden al rango de separación para la fracción arcilla, observándose que la cantidad de muestra obtenida para todos los casos era insignificante y no era necesario llevar los ensayos hasta ese punto. Si se parte del punto que lo propuesto en este trabajo de investigación es una muestra compuesta, donde todos los lotes son iguales e indistinguibles entre sí, todas deberían presentar el mismo comportamiento, por lo que casos como las muestras 3b, 5a y 7e donde la distribución se vuelve bimodal podrían acarrear más a lo que serían errores experimentales de pesada, trasvase entre otras. Ello incluso puede ser más visible en las repeticiones de la muestra 4f donde la varianza del método es elevada.

Los aspectos estadísticos para la granulometría pueden ser tratados como parámetros que los describen y pruebas de normalidad, mostrando una kurtosis (Apéndice, tabla 24) en la muestra considerada leptocúrtica y bajo las pruebas estadísticas de normalidad, Shapiro-Wilks, Kolmogorov-Smirnov y la prueba F (tabla 4) de una cola, cumplen la hipótesis nula y por tanto la muestra es indistinguible entre sí (Tabla 5).

Tabla 4. Relaciones estadísticas para la prueba de F

Muestra	En phi	En micrómetros
	Varianza	Varianza
MCAF_3a	362,86	1288,51
MCAF_3b	65,24	182,06
MCAF_4b	196,65	388,79
MCAF_4f	221,31	671,77
MCAF_5a	364,11	364,11
MCAF_6a	149,30	313,21
MCAF_6e	585,73	1144,12
MCAF_7e	95,97	300,91
MCAF_9d	281,83	435,80
MCAF_10d	239,11	545,58
MCAF_4f1	101,69	101,69
MCAF_4f2	1291,35	1291,35
MS _A	255,03	563,49
MS _w	538,11	688,27

Tabla 5. Pruebas de normalidad para homogeneidad física

Muestra	Análisis	Kolmogorov-Smirnov		Shapiro-Wilk		F de una cola	
		D _{teórica}	D _{práctica}	W _{teórica}	W _{práctica}	F _{teórica}	F _{práctica}
Todas	Granulometría	0,489	0,28	0,781	0,83	19,38	0,82

En conclusión la muestra es físicamente homogénea, con los resultados analizados teniendo un $53\% \pm 11\%$ de la muestra se encuentra en tamaño limo medio ($31-15,6 \mu\text{m}$) y un $(16 \pm 6) \%$ y $(20 \pm 6) \%$ en limo grueso ($62,5-31 \mu\text{m}$) y limo fino ($15,6-7,8 \mu\text{m}$) respectivamente; lo cual permite decir que el 89 % de la muestra se encuentra entre $62,5-7,8 \mu\text{m}$.

Si se observa además, las descripciones físicas de las muestras en los antecedentes mencionados anteriormente para las formaciones de interés, se corrobora que la mayoría de estas correspondían a rocas tamaño limo o limolitas tanto en sus características físicas como químicas.

Homogeneidad química

La homogeneidad química es un atributo propio de cada uno de los análisis o atributos de la muestra, así para este caso se muestran los resultados obtenidos para humedad, pérdida al rojo y fósforo, en cada uno de ellos se analizó la dispersión intralote e interlote a través de la evaluación de los 47 lotes derivados del tratamiento físico y la repetición de 3 de estos lotes, correspondientes al 1a, 6b y 10f; es por ello que primero serán analizados desde el punto de vista de la desviación interlote, la muestra como un todo y luego la dispersión intralote, para llegar a la determinación de la homogeneidad para cada uno de los casos.

En orden de ideas se exponen a continuación una tabla resumen (tabla 6) con todos los resultados obtenidos para cada uno de las determinaciones realizadas, en cada uno los Cajas gráficas respectivos y los resultados de las pruebas estadísticas realizadas. Además puede observarse en el apéndice 4, 5 y 6, las tablas de frecuencia, histogramas y estadísticos, correspondientes para cada uno de los análisis y de las réplicas realizadas durante los ensayos.

Tabla 6. Resultados de los análisis realizados

Lote	Letra	Humedad (% $\pm 0,01$)	Pérdida al rojo (% $\pm 0,1$)	P en base seca (% $\pm 0,002$)	P ₂ O ₅ (%)
1	a	3,07	10,1	0,055	0,18
	b	3,11	10,1	0,050	0,16
	c	3,01	10,0	0,055	0,18
2	a	2,92	10,7	0,052	0,17
	b	2,92	10,1	0,050	0,16
	c	2,98	10,3	0,049	0,16
3	a	3,18	9,9	0,053	0,17
	b	2,82	10,1	0,041	0,13
	c	2,86	9,7	0,050	0,16
	d	2,94	10,0	0,054	0,18
	e	2,89	10,3	0,053	0,17



4	a	2,76	10,1	0,041	0,13
	b	2,52	10,2	0,056	0,18
	c	2,66	10,0	0,058	0,19
	d	3,10	10,1	0,051	0,16
	e	3,03	9,6	0,062	0,20
	f	2,78	10,6	0,043	0,14
5	a	2,85	10,0	0,054	0,17
	b	2,97	10,2	0,054	0,18
	c	2,51	10,0	0,059	0,19
	d	2,87	10,3	0,057	0,18
6	a	2,97	10,1	0,053	0,17
	b	2,86	10,0	0,064	0,21
	c	3,02	10,0	0,053	0,17
	d	2,79	10,1	0,043	0,14
	e	2,89	9,7	0,048	0,16
7	a	2,70	9,7	0,051	0,17
	b	2,73	10,4	0,064	0,21
	c	2,95	10,5	0,040	0,13
	d	3,61	10,0	0,045	0,15
	e	3,07	10,2	0,036	0,12
8	a	3,22	10,2	0,053	0,17
	b	3,28	10,2	0,047	0,15
	c	3,13	10,2	0,048	0,16
	d	3,19	9,9	0,049	0,16
	e	3,39	10,5	0,051	0,17
9	a	3,26	10,1	0,055	0,18
	b	3,09	10,2	0,040	0,13
	c	3,38	10,2	0,055	0,18
	d	3,15	10,0	0,055	0,18
	e	3,26	10,3	0,038	0,12
10	a	3,05	10,2	0,044	0,14
	b	3,22	10,3	0,044	0,14
	c	3,25	11,1	0,059	0,19
	d	3,59	10,6	0,053	0,17
	e	3,07	10,2	0,039	0,13
	f	3,07	10,4	0,049	0,16
R10	f	3,18	10,3	0,033	0,11
	f	3,16	10,5	0,042	0,14
	f	3,29	10,4	0,058	0,19
	f	3,24	10,1	0,055	0,18
	f	3,25	10,3	0,054	0,17
	f	3,38	10,4	0,057	0,19
R1	a	3,06	10,2	0,064	0,21
	a	3,26	9,9	0,042	0,14
	a	2,81	10,2	0,028	0,09
	a	2,28	9,7	0,039	0,13
	a	3,10	10,2	0,040	0,13

	a	3,86	10,8	0,042	0,14
R6	b	3,04	10,0	0,061	0,20
	b	3,14	10,3	0,053	0,17
	b	2,99	10,2	0,040	0,13
	b	3,04	10,0	0,076	0,25
	b	2,69	9,5	0,046	0,15
	b	3,15	10,1	0,047	0,15

La humedad de la muestra puede observarse a través de las tablas 1-4 en el apéndice 4 y los gráficos en las figura 14 y 1 en el apéndice 5; que corresponden a MCAF y a las replicas de esta realizadas. Así puede observarse una distribución normal bastante cercana a la dada por el histograma para la muestra y un caja gráfica bastante simétrico sin anomalías representativas.

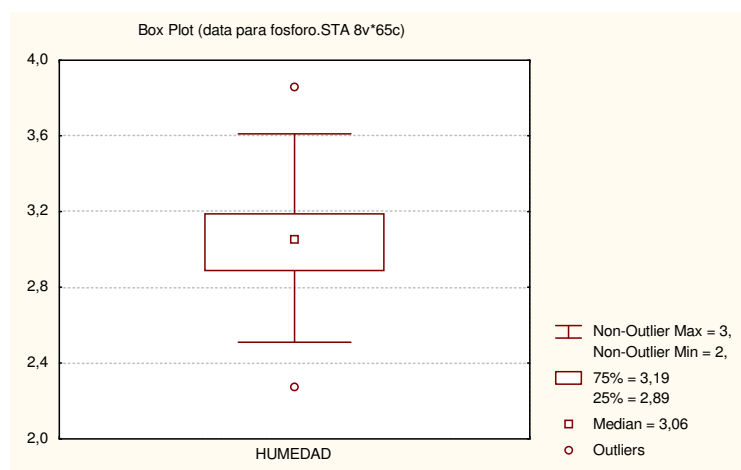


Figura 14. Caja gráfica que representa la dispersión en los valores de humedad para todas las alícuotas tomadas de la muestra MCAF

Para los análisis químicos a diferencia de los físicos, se hacen importantes los valores estadísticos ya que representan la precisión y exactitud de los datos, la precisión en este caso viene dada por la desviación estándar relativa o coeficiente de variación, 8,7% (apéndice 6) para este caso y buena para el total del resultado, otro parámetro que permite observar la dispersión de la muestra y por tanto la precisión de la misma es la kurtosis cuyo valor es 1,50 lo cual lo hace una distribución leptocúrtica. La exactitud no pudo constatarse debido a que no se poseía

para el momento de la investigación, un material estándar o certificado que reportara este valor en su record ni de la cantidad necesaria para el análisis y sus replicas. Las pruebas estadísticas realizadas son las mismas que las utilizadas durante la determinación granulométrica y serán las mismas a lo largo del texto

Ahora si se analiza la dispersión intralote pueden observarse que en general las alícuotas son homogéneas todas y se consideran indistinguibles entre sí, sin embargo existen ciertos aspectos que permiten realizar algunas diferencias, como la desviación estándar relativa donde en orden de proceso de homogeneización el lote 1a presenta mayor error que el 6b y ese a su vez que el 10f lo cual es lógico y muestra que este lote posee los valores mas ideales; lo cual puede deberse a lo que sería el proceso de cuarteo; ya que aunque el primer lote es tan representativo de la muestra como sería el último, el proceso de homogenización va adquiriendo rigor de un cuarteo a otro y por tanto las medidas estadísticas se van haciendo más optimas y la muestra obviamente “más homogéneas”. Los histogramas de estas alícuotas son más dispersos que la distribución para MCAF, ya que debido a la menor cantidad de muestras se desvía más de la distribución normal, pero las cajas gráficas si muestran una distribución simétrica. De igual forma las pruebas estadísticas de normalidades aplicadas soportaron la hipótesis nula (Tabla 7).

Tabla 7. Resultados de las pruebas de distribución normal para humedad

Muestra	Kolmogorov-Smirnov		Shapiro-Wilk		F de una cola	
	D _{teórica}	D _{práctica}	W _{teórica}	W _{práctica}	F _{teórica}	F _{práctica}
Todas	0,202	0,08	0,93	0,977	3,874	0,27
1 ^a	0,713	0,3	0,730	0,88		1
6b		0,22		0,90		1
10f		0,14		0,99		1

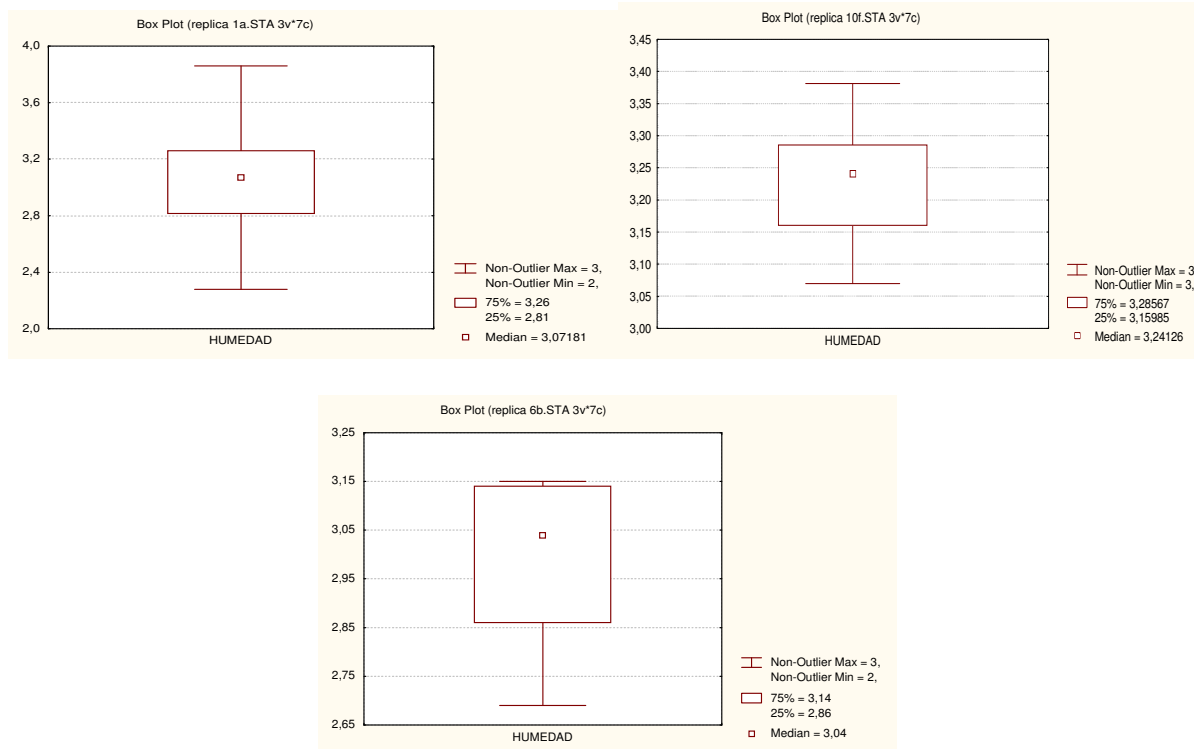


Figura 15. Cajas gráficas que representa la dispersión en los valores de humedad en las repeticiones tomadas de la muestra MCAF

Por último y según los resultados obtenidos se puede indicar que la muestra MCAF posee una humedad del $3,05\% \pm 0,08\%$ con un intervalo de confianza del 99% y con las condiciones trabajadas durante esta investigación.

La pérdida al rojo de la muestra puede observarse a través de las tablas 5-8 en el apéndice 4 y de los gráficos en las figuras 15, 16 y en el apéndice 5 figura 2 de igual forma que para la humedad la distribución se asemeja a la normalidad; es decir, las marcas de clase del histograma se aproxima a la líneas normal esperada y en la caja gráfica se observan 3 valores extremos mas no anómalos por lo cual no pueden ser desechados y que considerando el proceso de determinación del parámetro podría deberse a errores experimentales de carácter personal.

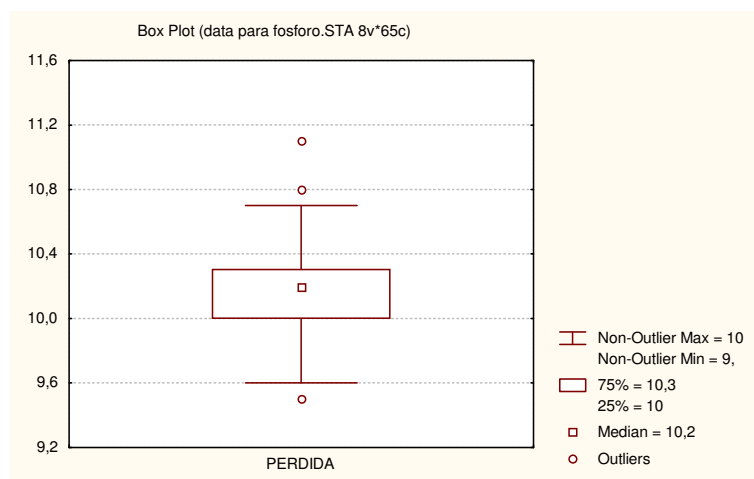


Figura 16. Caja gráfica que representa la dispersión en los valores de pérdida al rojo para todas las alícuotas tomadas de la muestra MCAF

Con respecto a la dispersión intralotes para este análisis, puede observarse en los histogramas de cada una de las replicas de MCAF realizadas una dispersión con respecto a la curva esperada como normal, sin embargo esto no se observa para el lote 10f donde la las barras muestran una curva casi perfecta y comparado con el factor de dispersión o de precisión para este de un 1% muestra la alta homogeneidad que este lote presenta; a pesar que en la caja gráfica del mismo no sea tan simétrico por la presencia de un valor extremo, de los observados en la distribución total; ya que incluso de forma casual los valores extremos observados en la distribución total se refieren a valores pertenecientes a las repeticiones de los lotes seleccionados.

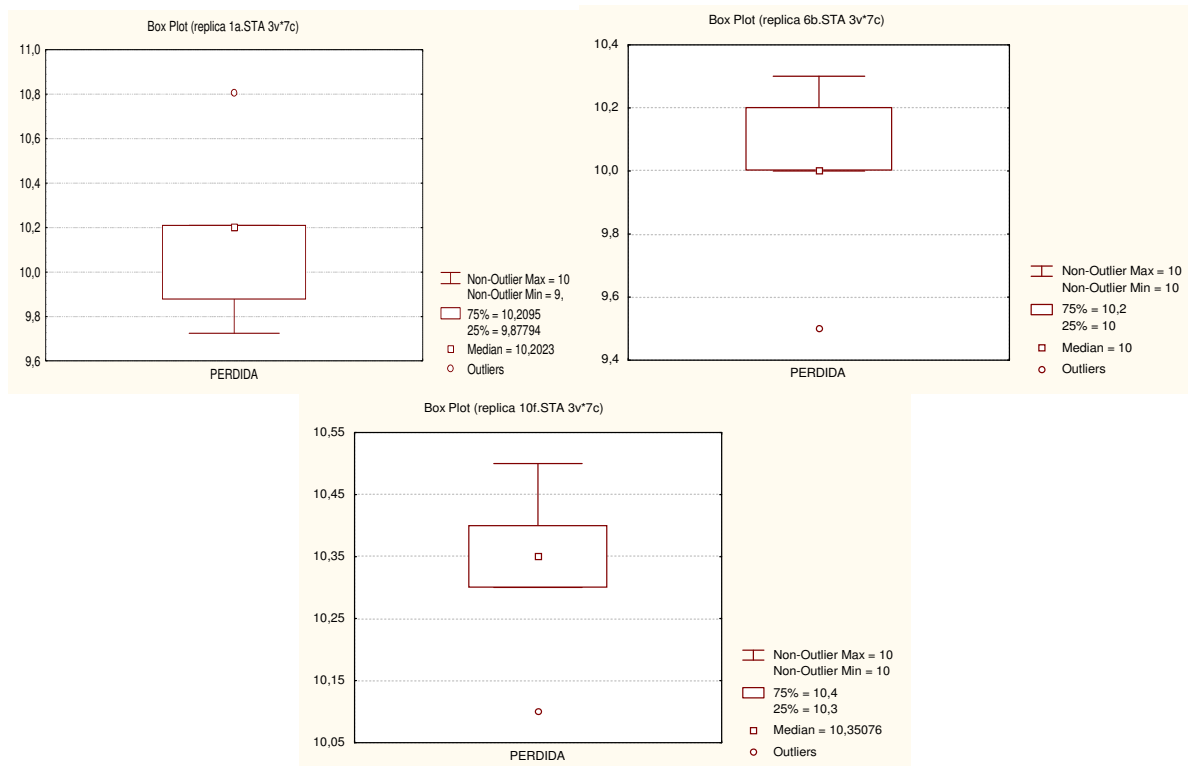


Figura 17. Cajas gráficas que representa la dispersión en los valores de pérdida al rojo en las repeticiones tomadas de la muestra MCAF

Los estadísticos (apéndice 6) para este caso en cuanto a la precisión son mejores que para humedad ya que solo representa el 2% del valor total. En cuanto a la kurtosis posee se llega a la misma interpretación e incluso un valor nominal muy cercano; es decir, una distribución leptocúrtica. La exactitud al igual que en el caso anterior no pudo ser determinada debido a falta de material con el cual realizar la comparación. Con respecto a los estadísticos con pruebas de normalidad al igual que en casos anteriores mostró la confirmación de la hipótesis nula para la muestra y las repeticiones realizadas. Esto lleva a decir que entonces la pérdida al rojo de la muestra MCAF es de $10,3 \pm 0,2\%$ con un 99% de confianza.

Tabla 8. Resultados de las pruebas de normalidad para Pérdida al rojo

Muestra	Kolmogorov-Smirnov		Shapiro-Wilk		F de una cola	
	D _{teórica}	D _{práctica}	W _{teórica}	W _{práctica}	F _{teórica}	F _{práctica}
Todas	0,202	0,14	0,93	0,95	3,874	0,78
1 ^a	0,713	0,3	0,730	0,90		1
6b		0,33		0,85		1
10f		0,24		0,92		1

El porcentaje de fósforo para MCAF puede observarse en las tablas 9-12 en el apéndice 4 y con los gráficos de las figuras 18, 19 y 3 en el apéndice 5. Presenta una distribución de los datos normal al igual que en los casos anteriores pero con una mayor simetría; ello puede deberse a que gracias a la metodología para determinarlo se presentan mayor cantidad de datos para llegar al producto final y por tanto un mejor resultado que para los anteriores, tal como se observa en diferencia entre el total de alícuotas y las réplicas realizadas a los lotes seleccionados.

Por otro lado y en función de la forma en la cual fósforo es reportado en materiales de referencia y los datos digitales de muestras conocidas como SDO-1 (Devonic Ohio Shale) y NASC(North American Shale Composite), los datos serán tratados en función del porcentaje del óxido de fósforo (V).

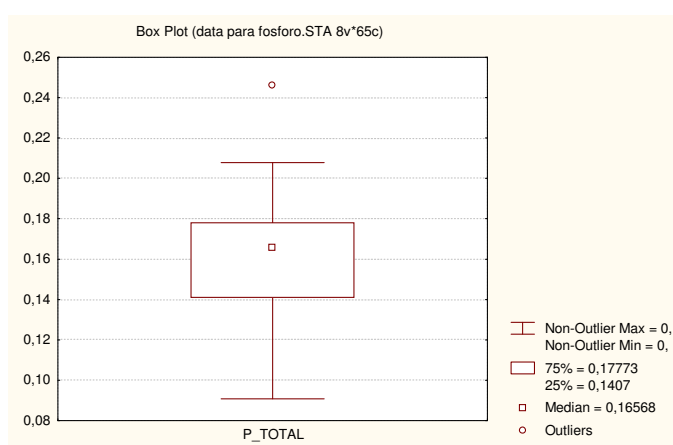


Figura 18. Caja gráfica que representa la dispersión en los valores de fósforo para todas las alícuotas tomadas de la muestra MCAF

La dispersión intralote para MCAF sigue la misma tendencia de los datos observados y a pesar que las réplicas del lote 10f presenta un sesgo positivo no deja de ser la que presenta una mejor distribución de las barras del histograma y si se observan los patrones de dispersión se mantiene el 10f es el que posee una menor dispersión, sin embargo al este factor ser producto de un mayor número de datos, la diferencia de homogeneización de los datos se pierde y la diferencia entre los 3 lotes no se hace tan notable.

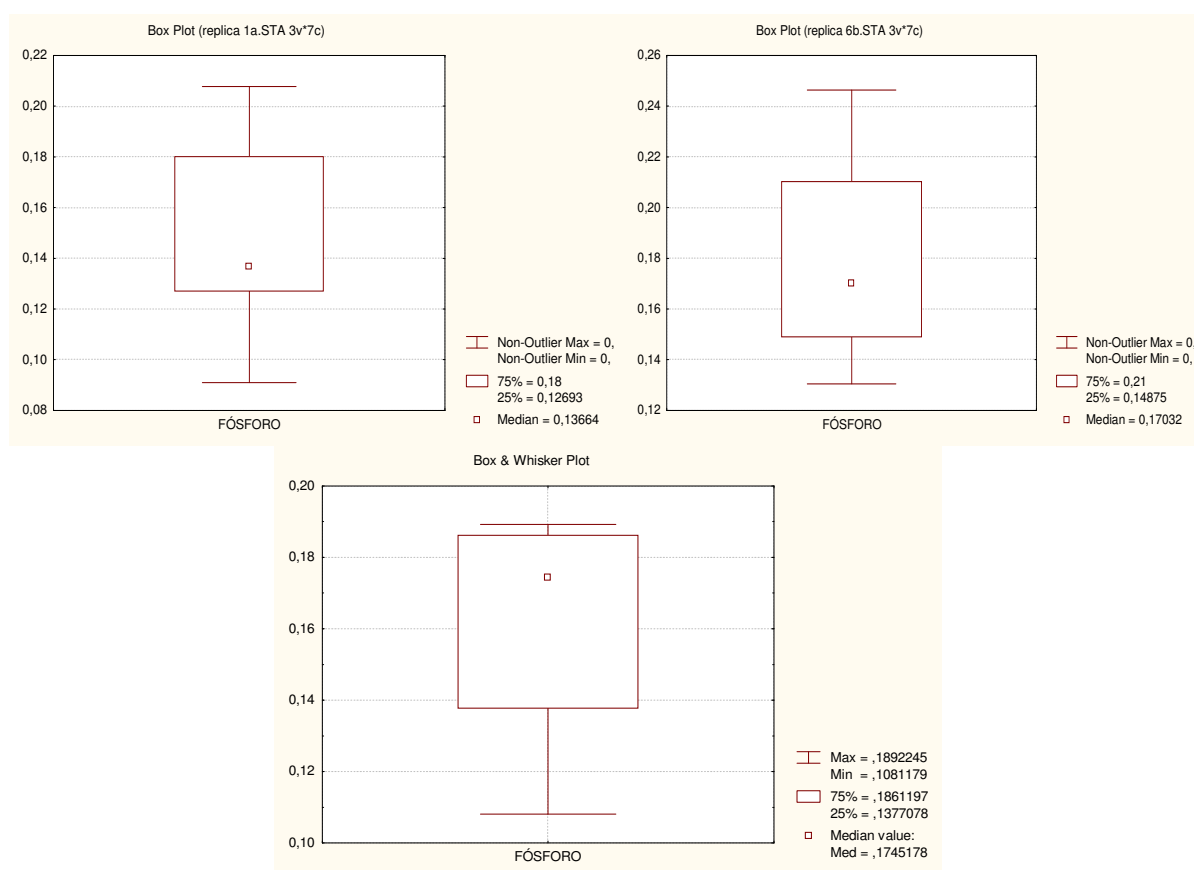


Figura 19. Cajas gráficas que representa la dispersión en los valores de fósforo en las repeticiones tomadas de la muestra MCAF

En cuanto a los estadísticos (apéndice 6) de precisión corresponde a un 16% que a pesar que aun se considera un valor aceptable, es mayor que en los datos

anteriores y que puede deberse en parte al arrastre de errores instrumentales y personales a lo largo del método, ya que sólo el error por propagación de errores es 0,30%. Sin embargo al igual que en humedad la distribución de este parámetro tanto en interlote es normal respecto a la kurtosis varía de leptocúrtica y mesocúrtica; es decir, el valor obtenido es de 0,64, e incluso si pudiese considerarse comparaciones, en las pruebas estadísticas, en cuanto a que mientras más cierta sea la hipótesis nula presenta una mejor homogeneidad, este sería el parámetro que cumpliría mejor con esta condición (tabla 9).

Tabla 9. Sobre la homogeneidad de las muestras en fósforo (99% confianza)

Muestra	Kolmogorov-Smirnov		Shapiro-Wilk		F de una cola	
	D _{teórica}	D _{práctica}	W _{teórica}	W _{práctica}	F _{teórica}	F _{práctica}
Todas	0,202	0,09	0,93	0,98	3,874	0,75
1 ^a	0,713	0,28	0,730	0,92		1
6b		0,17		0,96		1
10f		0,24		0,87		1

Para fósforo, si existe un material y cantidad necesaria para la exactitud que además permite validar el método, conocido como Granito de Mogote a la cual se le realizó el análisis de fósforo bajo la misma metodología en tres réplicas; el resultado obtenido es un contenido de P_2O_5 de $0,18\% \pm 0,01\%$ que proporciona un rango de 0,17-0,19% que al compararlo con el valor reportado de la muestra de 0,15% genera un error relativo de 20% y absoluto de 0,3% cabe destacar que aunque será tratado mas adelante el valor reportado para la muestra de referencia es húmedo pues no se posee el valor de humedad para el mismo.

Cabe destacar que los resultados del análisis de fósforo total en las muestras, fueron llevados a lo que se conoce como valor en base seca, que toma en cuenta la humedad de las muestras; es decir, ya que el valor de humedad para cada



muestra depende en mucho de las condiciones en las cuales se encuentre el lugar de trabajo, se presentan los resultados del fósforo sin humedad. Ello quiere decir que en análisis futuros para la determinación de fósforo en la muestra MCAF, debe realizarse un análisis previo de humedad a la muestra, para llevarlo a las mismas condiciones de este análisis. Es decir, el contenido promedio de fósforo total en función de P_2O_5 en MCAF es de $0,16 \pm 0,01\%$ en base seca.

Una vez finalizada la discusión sobre la homogeneidad física y química de la muestra se pasa al otro parámetro que es la trazabilidad de la muestra la cual no puede ser estudiado para este proyecto y solo se puede garantizar los errores nominales de los análisis realizados. A modo de recuento en análisis como humedad y pérdida al rojo se utilizó para su análisis una balanza analítica de apreciación de 0,0001g y que esta calibrada mediante pesos certificados nacionalmente. Por otro lado en fósforo todo el material de vidrio pertenecía a clase A y estaba garantizado su volumen por las empresas que los elaboran.

A su vez, resultados como estos han sido presentado cantidad de trabajos, tales como Bernal *et al.*, 2004 donde la homogeneidad ha sido dividida en lo que sería la homogeneidad física, y la homogeneidad química de la muestra y son considerados materiales homogéneos con menos exigencias que las aquí trabajadas, Luo *et al.*, 1997 quienes determinan la homogeneidad y estabilidad de 4 muestras en estudio a través de los test estadísticos utilizados en este trabajo, proporcionándoles buenos resultados y por tanto la certificación de los materiales propuestos. O como en trabajos de certificación de materiales como Potts, 2005 donde se siguen los protocolos utilizados en este trabajo.



CONCLUSIONES

- La muestra MCAF es físicamente homogénea según las pruebas de Shapiro-Wilks, F de una cola y Kolmogorov-Smirnov y presenta el 89 % de la muestra se encuentra entre 62,5-7,8 μm (limo grueso a limo fino).
- El valor de humedad reportado para la muestra MCAF ($3,05\% \pm 0,08\%$) conlleva un bajo nivel de incertidumbre y representa un alto grado de homogeneidad química para las condiciones de trabajo de esta investigación.
- El porcentaje de pérdida al rojo en la muestra MCAF ($10,3 \pm 0,2\%$) muestra un bajo nivel de incertidumbre que al ser analizado y evaluado por métodos estadístico, demuestra el elevado grado de homogeneidad en la misma para un nivel de confianza del 99%.
- La concentración de fósforo total en base seca en la muestra MCAF ($0,16 \pm 0,01\%$ P_2O_5) es un valor reproducible de baja incertidumbre y por tanto con un alto nivel de homogeneidad para las evaluaciones realizadas en este trabajo con una 99% de confianza.
- La Muestra Compuesta de Arcillitas de Falcón (MCAF), posee un grado de homogeneidad física y química suficientemente buena para ser considerada como material de referencia intralaboratorio para análisis de interés geoquímico.



RECOMENDACIONES

- Realizar una caracterización más amplia al material de referencia propuesto con la finalidad de ir aumentando su calidad geoquímica.
- Determinar por otros métodos y laboratorios los análisis reportados y los que vendrán por reportar con el fin de manejar una mejor y mayor base de datos sobre la muestra y por tanto se vaya acercando cada vez más a lo que sería un valor real o certificado.
- Realizar gráficos exploratorios que permitan la caracterización no solo analítica sino su información geológica y geoquímica de referencia a través de las herramientas de la geoquímica sedimentaria.
- Al momento del uso de la Muestra Compuesta de Arcillitas de Falcón en la determinación de fósforo, se recomienda determinar a su vez la humedad para las condiciones de trabajo; ya que al reportar el valor como base seca pueden haber discrepancias con los resultados de la investigación.
- Determinar y evaluar la trazabilidad de los resultados aquí mostrados y de los consecuentes al mismo.
- Realizar ensayos de evaluación del contenido de agua en la muestra para diferenciar dicho valor en los resultados de humedad y pérdida al rojo y observar el contenido de volátiles y otros en los valores reportados.



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 Vol 34.155.
- **Audemard, Frank (1997).** *Tectónica activa de la Región Septentrional de la Cuenca Invertida de Falcón, Venezuela Occidental.* Memorias del VIII Congreso Geológico Venezolano. Tomo I.
- **Ávila, Yinimber (2006).** *Estudio quimioestratigráfico de los litotipos de grano grueso de la Formación Socorro, Cuenca Central de Falcón, Venezuela.* Trabajo Especial de Grado, Escuela de Geoquímica, Facultad de Ciencias, U.C.V.
- **Bernal, J; Lozano, R; Girón, P; Peñaflor, P; y Morales, E (2004).** *8 nuevos materiales geológicos de referencia: valoración de 24 elementos mayores y traza determinados por fluorescencia de rayos X.* Memorias in extenso XVIII Congreso Nacional de Química Analítica. México
- **Bhatia M y Crook K (1986).** *Trace elements characteristics of graywackes and tectonic setting discrimination of sedimentary basins.* Contribution to Mineralogy and Petrology 992 pp 181-193.
- **Blatt y Tracy (1999).** *Petrology.* Editorial Hill Freeman and Company. New York. Segunda edición. 529 pp.
- **Boesi, T y Goddard, D (1991).** *A new geology model related to the distribution of Hydrocarbon Source Rocks in the Falcón. Basin, Northwestern Venezuela.* Active margin. Basin American Association of Petroleum geologists (AAPG) Memoir 52.



- **Boggs Samuel (1992).** *Petrology of sedimentary rocks*. Macmillan Publishing Company. New York. 707pp.
- **Brownlow A.H. (1996).** *Geochemistry*. Prentice Hall. 2da edición. New Jersey. 580pp
- **Castro, G. (2002).** *Quimioestratigrafía de la sección superior de la Formación Cerro Pelado (Mioceno), Cuenca de Falcón, Venezuela*. Trabajo Especial de Grado, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, U.C.V., 107pp.
- **Carber, Robert (1970).** *Procedures in sedimentology*. 641 pag
- **Davis, Jhon (1973).** *Statistics and Data Analysis in Geology*. John Wiley sons, Inc. USA.
- **De Abreu, Daniel (2005).** *Estudio Quimioestratigráfico de las lutitas de la Formación Paraíso, quebrada Paraíso estado Falcón Venezuela*. Trabajo Especial de Grado, Escuela de Geoquímica, Facultad de Ciencias, U.C.V.
- **Díaz de Gamero, M. L.(1977).** *Estratigrafía y Micropaleontología del Oligoceno y Mioceno Inferior del Centro de la Cuenca de Falcón*. GEOS 22, 3-60.
- **Fearn, T y Thompson, M (2001).** *A new test for "sufficient homogeneity"*. The Analyst Vol 126 N°8.
- **Fragiel, Savier (2006).** *Estudio quimioestratigráfico de los litotipos de grano fino de la Formación Socorro, Cuenca Central de Falcón, Venezuela*. Trabajo Especial de Grado, Escuela de Geoquímica, Facultad de Ciencias, U.C.V., 86pp.
- **Fralick P. y Kronberg B. (1997).** *Geochemical discrimination of clastic sedimentary rocks sources*. Sedimentary Geology Vol. 113 pp 111-124.



- **Gromet, P.; Dymeck, R; Hasking, L y Korotev, R (1984).** *The North American Shale Composite: Its compilation major and trace element characteristics.* Geochemica et Cosmochemical Acta Vol 48 number 2. pp 2469-2482.
- **Guerra, Elio (2002).** *Quimioestratigrafía de la sección inferior de la formación inferior de la Formación Cerro Pelado (Mioceno), Cuenca de Falcón, Venezuela.* Trabajo Especial de Grado, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, U.C.V., 165pp.
- **Guerrero Rosly. (2008).** *Estudio quimioestratigráfico de la sección inferior de la Formación Querales (Mioceno), Cuenca Central de Falcón, Venezuela.* Trabajo Especial de Grado, Escuela de Geoquímica, Facultad de Ciencias, U.C.V. (inédito)
- **Hambaleck, Nancy (1993).** *Palinoestratigrafía del Mioceno-Plioceno de la región de Urumaco, Falcón nororiental.* Trabajo Especial de Grado, escuela de Geología, Minas y Geofísica, Facultad de Ingeniería, U.C.V., 168pp.
- **Hambaleck N; Rull, V.; Digiacomo, E. y Díaz de Gamero, M. (1994).** *Evolución paleoecológica y paleoambiental de la secuencia Neógeno en el surco de Urumaco,* Boletín de la sociedad Venezolana de Geología, Vol.19-1.
- **Kane, J. y Potts, P (1997).** *Iso guide for Reference Material Certification and Use: aplicación to Geochemical Reference Material.* Geostandar newsletters Vol 21 n° 1.
- **Kane, Jean (2001).** *The use of reference material: a tutorial.* Geostandar newsletters Vol 25 n° 1.
- **Leal, F.J. y Rivero O.J. (2004).** *Estudio de litofacies y quimioestratigrafía de*



la sección superior de la Formación Paraíso como herramienta para determinar posibles características de potencialidad generadora y/o almacenadora de Hidrocarburos en la sección geológica del Río Paraíso.

Trabajo Especial de grado, Escuela de Geología, Minas y Geofísica, Facultad de Ingeniería, U.C.V, 196pp.

- **Luo, D.; Chen, J.; Bao, Q.; Wang, J. y Shen, H.(1997).** *Four Chinese sulfide Mineral Reference Materials: Preparation and Certification.* Geostandars Newsletter 21 N°1 p.145-156.
- **Martínez, M et al. (2007).** *Geoquímica Orgánica de la Cuenca de Falcón.* Memorias del 9no Congreso de Geología, edición digital.
- **Méndez, Adriana (2006).** *Proveniencia los sedimentos que dieron origen a la Formación Pecaya, mediante su estudio quimioestratigrafía.* Trabajo Especial de Grado, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, U.C.V.
- **Mendoza Alexandra. (2006).** *Estudio geoquímico petrográfico integrado de areniscas pertenecientes a la Formación Cerro Pelado (Mioceno), Cuenca de Falcón, Venezuela.* Implicaciones sobre proveniencia y procesos diagenéticos. Trabajo Especial de grado, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, U.C.V.
- **Miller, J y Miller, J (2002).** *Estadística y quimiometría para química analítica.* Pearson Education, S.A., 4ta edición, Madrid, 296p.
- **Montero, J.C. (2004).** *Determinación, caracterización y correlación de quimiofacies de la Formación Cerro Pelado (Mioceno), Cuenca Central de Falcón, Estado Falcón-Venezuela.* Trabajo Especial de Grado, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, U.C.V., 90pp.



- **Muessig (1984).** *Structure and Cenozoic tectonics of the Falcón Basin, Venezuela and adjacent areas in W.E.Bonini. The Caribbean South American plate boundary and regional tectonics.* GSA memoir 162 pp 217-230.
- **Noya, J.A. (2001).** *Estudio de la proveniencia y ambiente de sedimentación de la Formación Pedregoso, Estado Falcón.* Trabajo Especial de Grado, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, U.C.V., 75pp.
- **Okay, T.; Suzuki, A; Kawahata, H.; Terashima, S. y Imai, N (2002).** *Preparation of a new geological survey of Japan Geochemical Reference Material; Coral ICP-1.* Geostandard newsletters Vol. 24 n° 1.
- **Ostos, Marino (1990).** *Evolución tectónica del margen Sur-Central del Caribe basado en datos geoquímicos.* Geos N° 30 Caracas, Venezuela. 274pa
- **Potts, P. y Kane, J (2005).** *International association of geoanalyst certificated of analysis: Certified Referenced Matterial OU-6.* Geostandard and Geoanalytical Research Vol 29 n°2.
- **Rhodes (1978).** *The encyclopedia of Sedimentology.* Dowden Hutchinson & Ross. 901 p.
- **Rojas, H (2001).** *Quimioestratigrafía de la Formación Pedregoso, Estado Falcón: variaciones redox y patrones cíclicos.* Trabajo Especial de Grado, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, U.C.V., 67pp.
- **Saito, Saneatzu (1998).** *Major and trace element geochemistry of sediments from East Greenland, continental rise: and implications for sediment provenance and source area weathering.* Proceedings of the Ocean Drilling program, Scientific Results, Vol. 152.
- **Salas, Maren (2006).** *Quimioestratigrafía de la Formación Pecaya*



(Oligoceno) *Cuenca Central de Falcón, Venezuela*. Variaciones redox. Trabajo Especial de Grado, Escuela de Geoquímica, Facultad de Ciencias, U.C.V.

- **Thompson M, y Wood, R. (1993).** *International Harmonized Protocol for Proefficient Testing of Chemical Analytical Laboratories*. Pure and Applied Chemistry 65(9), 2123-2144.
- **Valencia, Luis (2007).** *Estudio quimioestratigráfico de la sección inferior de la Formación Urumaco (Mioceno Tardío), Cuenca Central de Falcón, Venezuela*. Trabajo Especial de Grado, Escuela de Geoquímica, Facultad de Ciencias, U.C.V.
- **Villarroel, Victoria (2007).** *Estudio quimioestratigráfico de la sección superior de la Formación de Urumaco (Mioceno Tardío).Cuenca Central de Falcón, Venezuela*. Trabajo Especial de Grado, Escuela de Geoquímica, Facultad de Ciencias, U.C.V.
- **Volkert, R. y Drake, A.(1999).** *Geochemistry and stratigraphic relations of middle Proterozoic Rocks of de New Jersey, Highlands*. U.S. Geological Survey. Paper 1565-C.
- **Zhang, X; Li, T y Zhang, F .(2001).** *Comprehensive constraint on the tectono-sedimentary setting of Late Paleozoic Turbidites of the Kamuste Area, Eastern Junggar, Xinjiang*. Science in Cina. Vol. 44 N'12.



Consultas electrónicas:

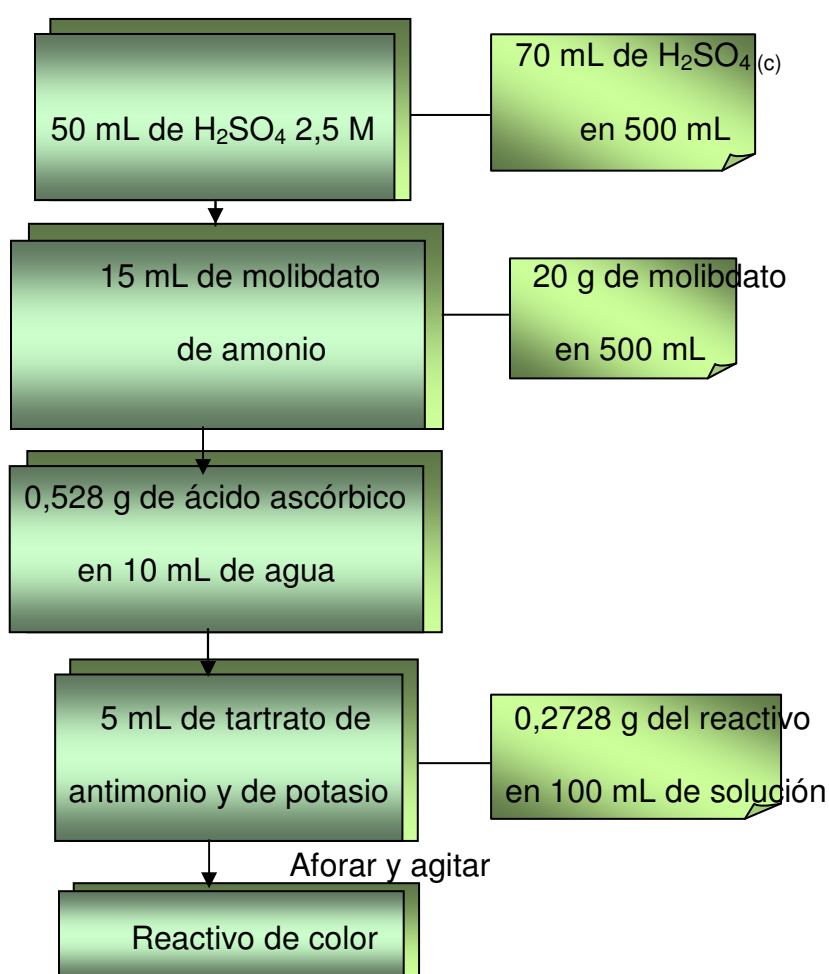
- http://www.qualityadvisor.com/sqc/formulas/kurtosis_f.php visitado 3 enero 2009
- <http://kolmogorov.unex.es/~mvelasco/Bioestadistica/descriptiva.pdf>. Libro digital de Gonzáles.
- **Biblioteca UAM. Estudio de evaluación.** *Resumen ejecutivo Estudio de evaluación de necesidades y requerimientos de los usuarios de la biblioteca de la Universidad Autónoma de Madrid con especial incidencia en los factores de cambio asociados al uso de las publicaciones y la información en soporte electrónico. II resumen ejecutivo. Anexo III: determinación de las muestras representativas de las poblaciones de usuarios y diseño del trabajo de campo.* Madrid, 20 de diciembre de 2001. Disponible en :http://biblioteca.uam.es/sc/documentos/encuesta/anexo_iii.pdf
- *Léxico Estratigráfico de Venezuela* (1997). PDVSA Intevep. www.pdvsa.com/lexico Mariano Castro encargado. Visitado en mayo 2008.

APÉNDICES

Apéndice 1. Disponibilidad de los residuos

Los desechos generados durante el desarrollo del proyecto, deberán ser colocados en frascos ámbar, esto con el fin de que no sean desechados directamente por el desagüe y evitar la contaminación que estos puedan ocasionar.

Apéndice 2. Preparación del reactivo (100 mL)



Apéndice 3. Estadísticos y ecuaciones utilizadas

1. Coeficiente de variación:

$$CV: \frac{s}{\bar{x}} * 100$$

Ecuación 7. Coeficiente de variación.
Tomado de Miller y Miller 2002



S: desviación estándar de la muestra

X: media muestral

2. Límite de confianza:

$$LC: \bar{x} \pm 1,96 \frac{s}{\sqrt{n}}$$

Ecuación 8. Límite de confianza.
Tomado de Miller y Miller 2002

1,96: valor teórico del área bajo la curva con un intervalo de confianza de 95%

2,58: valor teórico del área bajo la curva con un intervalo de confianza de 99%

N: numero de observaciones

S: desviación estándar

X: media poblacional

3. Kurtosis:

$$Kurtosis = \frac{\sum \left(\frac{x - \bar{x}}{s} \right)^4}{n} - 3$$

Ecuación 9. Kurtosis. Tomado de
http://www.qualityadvisor.com/sqc/formulas/kurtosis_f.php visitado 3 enero 2009

4. Cuartiles:

0	Valor mínimo
1	25% de los datos
2	Mediana
3	75% de los datos
4	Valor máximo

5. Mediana:

50% de los datos geográficamente

6. Prueba Z:

$$Z: 1 - \text{Distribución normal} \quad \frac{(\bar{x} - \mu_0)}{s^* \sqrt{n}}$$

Ecuación 10. Prueba Z.
Tomado Thompson y Wood, 1997

N: numero de observaciones

S desviación estándar

X: media poblacional



μ_0 : curva a cero

7. Ley de Sturges:

$$K = 1 + \log_2 n = 1 + 3.322 \log n$$

N: numero de muestras totales

Ecuación 11. Cantidad de clases. Tomado de Gonzáles en <http://kolmogorov.unex.es/~mvelasco/Biostatistica/descriptiva.pdf>

8. Propagación de los errores:

$$\frac{\sigma_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_b}{b}\right)^2 + (\dots) + \left(\frac{\sigma_n}{n}\right)^2}$$

Ecuación 12. Propagación de errores. Tomado de Miller y Miller 2002

$\frac{\sigma_y}{y}$: error dado por el instrumento entre el valor obtenido del mismo

9. Humedad:

$$\%H: \frac{(M_o - M_f + \text{blanco})}{M_o} * 100$$

Ecuación 13. Humedad

M_o : peso inicial

M_f : peso final

10. Pérdida al rojo:

$$\%PAR: \frac{(M_o - M_f + \text{blanco})}{M_o} * 100$$

Ecuación 14. Pérdida al rojo

11. Fósforo:

11.1 Masa pérdida a 550°C:

$$M_p: M_o - M_f$$

Ecuación 15. Masa perdida

11.2 Absorbancia:

$$A = -\log_{10} T = -\log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right)$$

Ecuación 16. Absorbancia tomado de Skoog, 1996

11.3 Concentración en la alícuota tomada:

$$C: 0,353A + 0,0112$$

$$r^2: 0,99$$

Ecuación 17. Curva de calibración en fotocolorimetría



11.4 Fósforo total en la muestra:

$$P_{\text{por digestión}}(\%): \frac{P_{\text{disponible}}(\mu\text{g/mL}) * V_{i \text{ solución}}(\text{mL})}{\text{Alícuota}(\text{mL})} * \frac{V_{f \text{ solución}}(\text{mL})}{\text{Muestra}_{\text{inicial}}(\text{g})} * 100 (\%)$$

Ecuación 18. Fósforo por digestión tomado de Rivera, 2008

$$P_{\text{total}}(\%): P_{\text{HCl}}(\%) + P_{\text{HNO}_3}(\%) + P_{\text{HNO}_3\text{-HF}}(\%)$$

Ecuación 19. Fósforo total

$P_{\text{disponible}}$: Concentración obtenida por la ecuación de regresión lineal de la alícuota tomada de cada digestión realizada

$V_{i \text{ solución}}$: Volumen al cual fue llevada la muestra luego del tratamiento químico

Alícuota: alícuota tomada del volumen inicial de muestra tratada calculado como centroide de la curva de calibración e independiente para cada digestión.

$V_{f \text{ solución}}$: Volumen al cual fue llevado la alícuota tomada de la disolución de la muestra para su análisis por fotolorimetría

$\text{Muestra}_{\text{inicial}}$: cantidad de muestra tomada para realizar el análisis

11.5 Fósforo en base seca:

$$P_{\text{bs}}: \frac{P_{\text{total}}(\%) * 100}{\text{Humedad} - 100}$$

Ecuación 20. Fósforo en base seca

12. Homogeneidad física:

11.1. Ley de Stokes:

$$F_r = 6\pi R\eta v$$

Ecuación 21. Ley de Stokes tomado de Galehouse, 1971

R: radio de una partícula esférica

v: velocidad de una partícula

η : viscosidad

F_r : fuerza de roce entre el fluido y la partícula

$$V_s = \frac{2}{9} \frac{r^2 g (\rho_p - \rho_f)}{\eta}$$

Ecuación 22. Ley de stokes derivada. Tomado de Galehouse, 1971

V_s : velocidad de caída de una partícula

g : gravedad

ρ_p : densidad de la partícula

ρ_f : densidad del fluido

11.3. Factor del volumen:

$$Masa_{total}(g) = Masa_{alícuota}(g) * \frac{Volumen\ total\ (mL)}{Volumen\ alícuota\ (mL)}$$

Ecuación 23. Masa en el volumen total

11.4. Intervalos:

$$[A-B](\Phi, \mu m) : [A](\Phi, \mu m) - [B](\Phi, \mu m)$$

$$\%[A-B] : \frac{[A-B](\Phi, \mu m)}{Muestra_{inicial}(g)} * 100$$

Ecuación 24. Masa para cada intervalo granulométrico

Apéndice 4. Tablas de frecuencia de los análisis realizados

1. Humedad:

Tabla 1. Tabla de frecuencia para humedad a toda la muestra

	Cantidad	acumulada	Porcentaje	acumulado
$2,28 \leq x < 2,53$	3	3	4,62	4,62
$2,53 \leq x < 2,78$	5	8	7,69	12,31
$2,78 \leq x < 3,03$	20	28	30,77	43,08
$3,03 \leq x < 3,28$	29	57	44,62	87,69
$3,28 \leq x < 3,53$	5	62	7,69	95,38
$3,53 \leq x < 3,78$	2	64	3,08	98,46



$3,78 \leq x < 4,03$	1	65	1,54	100,00
----------------------	---	----	------	--------

Tabla 2. Tabla de frecuencia para humedad en el lote 1a

	Cantidad	acumulada	Porcentaje	acumulado
$2,28000 \leq x < 2,68000$	1	1	14,29	14,29
$2,68000 \leq x < 3,08000$	3	4	42,86	57,14
$3,08000 \leq x < 3,48000$	2	6	28,57	85,71
$3,48000 \leq x < 3,88000$	1	7	14,29	100,00

Tabla 3. Tabla de frecuencia para humedad en el lote 6b

	Cantidad	acumulada	Porcentaje	acumulado
$2,61 < x \leq 2,77$	1	1	14,29	14,29
$2,77 < x \leq 2,92$	1	2	14,29	28,57
$2,92 < x \leq 3,07$	3	5	42,86	71,43
$3,07 < x \leq 3,23$	2	7	28,57	100,00

Tabla 4. Tabla de frecuencia para humedad en el lote 10f

	Cantidad	acumulada	Porcentaje	acumulado
$3,06997 \leq x < 3,14997$	1	1	14,29	14,29
$3,14997 \leq x < 3,22997$	2	3	28,57	42,86
$3,22997 \leq x < 3,30997$	3	6	42,86	85,71
$3,30997 \leq x < 3,38997$	1	7	14,29	100,00

2. Pérdida al rojo:

Tabla 5. Tabla de frecuencia para pérdida al rojo en todas las muestras

	Cantidad	acumulada	Porcentaje	acumulado
$9,50 \leq x < 9,75$	6,00	6,00	9,23	9,23
$9,75 \leq x < 10,00$	3,00	9,00	4,62	13,85
$10,00 \leq x < 10,25$	36,00	45,00	55,38	69,23
$10,25 \leq x < 10,50$	12,00	57,00	18,46	87,69
$10,50 \leq x < 10,75$	6,00	63,00	9,23	96,92
$10,75 \leq x < 11,00$	1,00	64,00	1,54	98,46
$11,00 \leq x < 11,25$	1,00	65,00	1,54	100,00

Tabla 6. Tabla de frecuencia para pérdida al rojo en el lote 1a

	Cantidad	acumulada	Porcentaje	acumulado
$9,70000 \leq x < 9,90000$	2	2	28,6	28,6
$9,90000 \leq x < 10,1000$	1	3	14,3	42,9
$10,1000 \leq x < 10,3000$	3	6	42,9	85,7
$10,3000 \leq x < 10,5000$	0	6	0,0	85,7
$10,5000 \leq x < 10,7000$	0	6	0,0	85,7
$10,7000 \leq x < 10,9000$	1	7	14,3	100,0

Tabla 7. Tabla de frecuencia para pérdida al rojo en el lote 6b

	Cantidad	acumulada	Porcentaje	acumulado
$9,37 < x \leq 9,63$	1	1	14,29	14,29
$9,63 < x \leq 9,90$	0	1	0,00	14,29



$9,90 < x \leq 10,17$	4	5	57,14	71,43
$10,17 < x \leq 10,43$	2	7	28,57	100,00

Tabla 8. Tabla de frecuencia para pérdida al rojo en el lote 10f

	Cantidad	acumulada	Porcentaje	acumulado
$10,03 < x \leq 10,17$	1	1	14,29	14,29
$10,17 < x \leq 10,30$	2	3	28,57	42,86
$10,30 < x \leq 10,43$	3	6	42,86	85,71
$10,43 < x \leq 10,57$	1	7	14,29	100,00

3. Fósforo:

Tabla 9. Tabla de frecuencia para fósforo total en todas las muestras

	Cantidad	acumulada	Porcentaje	acumulado
$0,078 < x \leq 0,10$	1	1	2	2
$0,10 < x \leq 0,13$	7	8	11	12
$0,13 < x \leq 0,16$	15	23	23	35
$0,16 < x \leq 0,18$	30	53	46	82
$0,18 < x \leq 0,21$	9	62	14	95
$0,21 < x \leq 0,23$	2	64	3	98
$0,23 < x \leq 0,26$	1	65	2	100

Tabla 10. Tabla de frecuencia para fósforo total en el lote 1^a

	Cantidad	acumulada	Porcentaje	acumulado
$0,07 < x \leq 0,11$	1	1	14	14
$0,11 < x \leq 0,15$	4	5	57	71
$0,15 < x \leq 0,19$	1	6	14	86
$0,19 < x \leq 0,23$	1	7	14	100

Tabla 11. Tabla de frecuencia para fósforo total en el lote 6b

	Cantidad	acumulada	Porcentaje	acumulado
$0,11 < x \leq 0,15$	2	2	29	29
$0,15 < x \leq 0,19$	2	4	29	57
$0,19 < x \leq 0,23$	2	6	29	86
$0,23 < x \leq 0,27$	1	7	14	100

Tabla 12. Tabla de frecuencia para fósforo total en el lote 10f

	Cantidad	acumulada	Porcentaje	acumulado
$0,095 < x \leq 0,12$	1	1	14	14
$0,12 < x \leq 0,15$	1	2	14	29
$0,15 < x \leq 0,18$	2	4	29	57
$0,18 < x \leq 0,20$	3	7	43	100

Apéndice 5. Histogramas de frecuencia de los análisis realizados

1. Humedad:

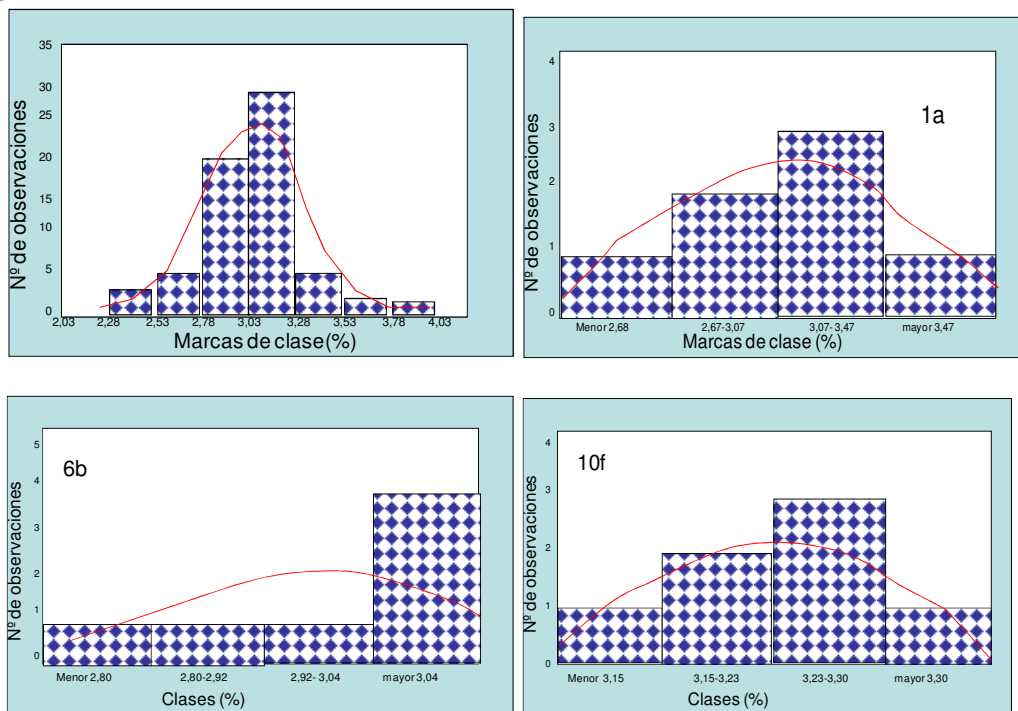


Figura 1. Histogramas de la muestra y las réplicas realizadas en humedad

2. Pérdida al rojo

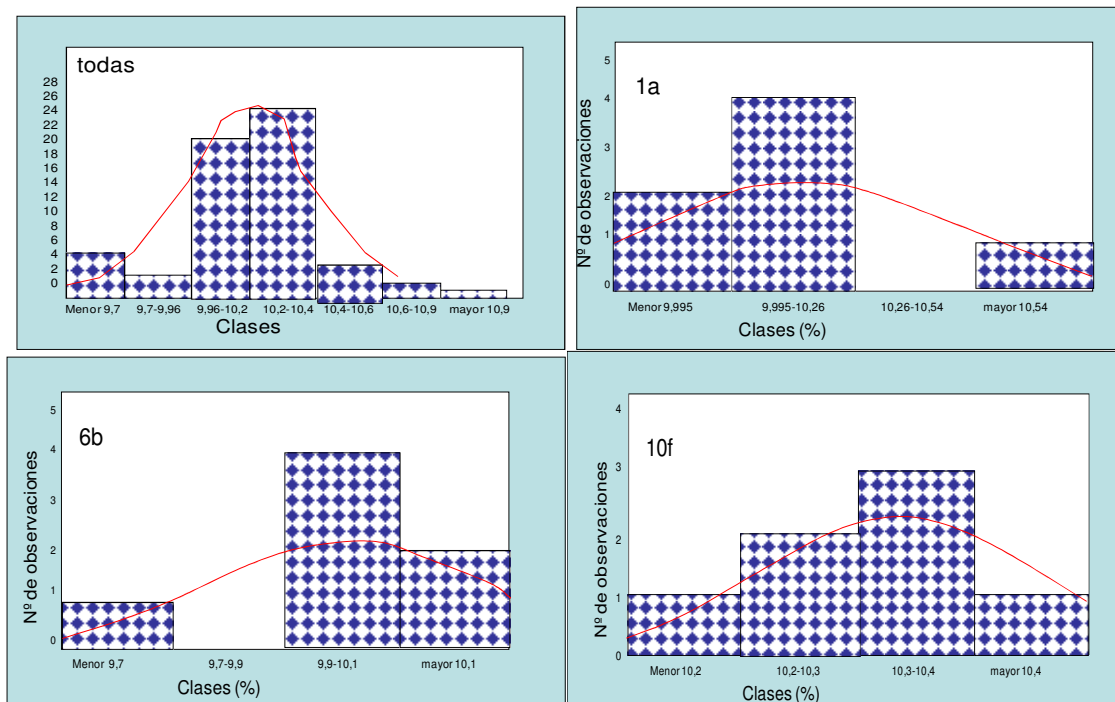


Figura 2. Histogramas de la muestra y las réplicas realizadas en pérdida al rojo

3. Fósforo

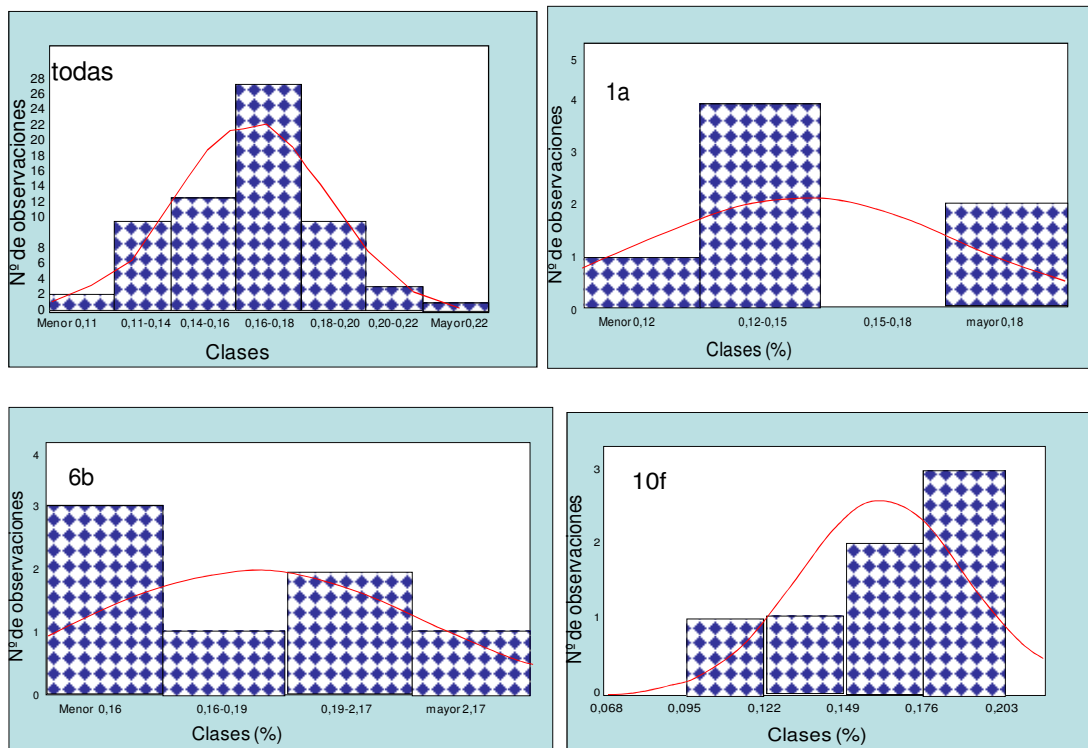


Figura 3. Histogramas de la muestra y las réplicas realizadas en fósforo

Apéndice 6. Estadísticos de los análisis realizados

Estadística	todas			1a			6b			10f		
	humedad	pérdida al rojo	fósforo en base seca	humedad	pérdida al rojo	fósforo en base seca	humedad	pérdida al rojo	fósforo en base seca	humedad	pérdida al rojo	fósforo en base seca
Cuartiles 0	2,28	9,4	0,028	2,28	9,7	0,028	2,69	9,5	0,04	3,06	10,1	0,033
1	2,79	10	0,043	2,87	10,0	0,039	2,99	10,0	0,046	3,19	10,3	0,045
2	3,05	10,2	0,051	3,08	10,2	0,041	3,04	10,0	0,05	3,24	10,3	0,054
3	3,2	10,3	0,055	3,22	10,2	0,042	3,04	10,2	0,059	3,28	10,4	0,057
4	3,86	11,1	0,076	3,86	10,8	0,064	3,14	10,3	0,076	3,38	10,5	0,058
Kurtosis	1,5	1,9	0,555	1,3	1,4	3,161	3,25	2,8	0,874	0,56	2	0,097
Desv. Estandar	0,26	0,3	0,009	0,52	0,4	0,012	0,17	0,3	0,013	0,08	0,1	0,01
Media aritmética	3,04	10,2	0,05	3,06	10,2	0,043	2,98	10,0	0,054	3,25	10,3	0,05
Interv. Conf 95	0,06	0,06	0,002	0,42	0,3	0,009	0,14	0,3	0,01	0,06	0,1	0,008
99	0,08	0,09	0,003	0,55	0,4	0,012	0,18	0,3	0,014	0,08	0,1	0,01
mediana	3,05	10,2	0,051	3,08	10,2	0,041	3,04	10,0	0,05	3,24	10,3	0,054
Prueba Z	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Varianza	0,07	0,08	0	0,27	0,1	0	0,03	0,1	0	0,01	0	0
Reproducibilidad	9	3	17	17	4	28	6	3	24	2	1	20