

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



TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

ESTUDIO DE LA HOMOGENEIDAD QUÍMICA DE LAS VARIABLES Si, Ca, Fe, K, Ti,  
Ba, Ce, Pb, Ni, Sc, Sn, Sr, Sb, La, Y y Mo, EN LA MUESTRA COMPUESTA DE  
ARCILLITAS DE FALCÓN (MCAF), CANDIDATA A MATERIAL DE REFERENCIA

Trabajo Especial de Grado presentado  
ante la Ilustre Universidad Central de  
Venezuela, por el **Br. Castillo Plúa  
Luis Leonardo**, para optar al Título de  
Licenciado en Geoquímica.

Caracas, Julio, 2009

## ACTA

Los abajo firmantes, designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: "Estudio de la homogeneidad química de las variables Si, Ca, Fe, K, Ti, Ba, Ce, Pb, Ni, Sc, Sn, Sr, Sb, La, Y y Mo, en la Muestra Compuesta de Arcillitas de Falcón (MCAF), candidata a material de referencia", presentado por el Br. Luis Leonardo Castillo Plúa, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por esta Magna Casa de Estudios para optar al título de Licenciado en Geoquímica.

---

Prof. José Vicente Gutiérrez  
Tutor

---

Prof. Manuel Martínez  
Tutor

---

Prof. Jhonny Tapia  
Jurado

---

Prof. Santiago Marrero  
Jurado

*Dedicado a quienes siempre me dan la fuerza para seguir adelante en todo momento: Mi Dios y la Virgen. A mi madre, mis hermanos Eduardo y Gabrielito, mi padre, a tía Nancy, a mi familia, amigos y a la memoria de mis tres abuelos que yacen en el cielo...*

## **AGRADECIMIENTOS**

A mi Dios y la virgen primeramente, por permitirme poder cumplir esta meta en mi vida que es una las más importantes de muchas que tengo.

A esta Universidad por supuesto, la gran UCV, por permitirme realizar mis estudios de pregrado y formarme como profesional.

Al Proyecto de Grupo CDCH N° 03-00-5751-2004, titulado "Estudio quimioestratigráfico de la secuencia Oligo-Mioceno en la Cuenca Central de Falcón", por el financiamiento a este trabajo.

Información de uso público. Se reservan todos los derechos de autor, y el uso parcial o total de figuras, tablas o interpretaciones debe ser notificado con anticipación a través de la dirección de correo electrónico [luis\\_l\\_castillo@hotmail.com](mailto:luis_l_castillo@hotmail.com)

A mi Madre, Padre, Hermano Eduardo, y Tía Nancy quienes fueron mis más grandes apoyos en todo momento de la carrera y en todos los sentidos; a ellos, les quiero expresar mis más sinceras palabras de agradecimiento. Igualmente a mis Tías Martha y Bertha, mi Abuela Florita y mi padrino Carlos por estar siempre pendientes de mi.

A los profesores Manuel Martínez y en especial al profesor José Vicente Gutiérrez quien siempre me demostró absoluta confianza, lo cual fue fundamental para mí en la ejecución de este proyecto. En general a ambos profesores por haber aceptado ser mis tutores de este T.E.G.

A los profesores J. Tapia, S. Lo Mónaco y S. Marrero del I.C.T., Luis Vilchez de Plasma, y Roschman González del Centro de Microscopía Electrónica por guiarme cuando tuve dudas relacionadas con este trabajo, y en general, a todos mis profesores de pregrado por impartirme sus conocimientos tan valiosos.

A César, mi amigo de toda la carrera y con quien compartí absolutamente todos mis buenos y malos momentos durante esta, con asuntos de la universidad y muchas otras cosas....que bueno haber contado contigo...sabes que eres como un hermano...!., así como a su mamá Cecilia, su hermana Aileen y a Amada quienes estuvieron siempre muy pendientes de mi y me recibieron en su casa muchos días dándome una atención de primera; a ustedes, muchas gracias.

A Geomar y Ender, excelentes personas y amigos, por su entusiasmo y buen compartir para conmigo; Alexmar y Khely quienes siempre me ayudaron en muchos de los “corre corre” por los que pasé, haciendo que fuesen menos complicados, y especialmente Alexmar con su incondicional apoyo, gracias bella; al gordo David por sus ocurrencias y amistad. Igualmente a Emmely, una persona que me ayudo mucho y fue clave en el comienzo de esta particular etapa de mi carrera; y a Mariana Sulbarán por estar siempre tan pendiente de mi.

A todos mis compañeros de laboratorio Maria Emilia, Edwin, Kizzy y Josluisette quienes me demostraron en este corto tiempo juntos lo verdaderamente buenos compañeros que son, igualmente al Profesor Carlitos quien siempre tuvo y tiene una palabra de aliento para todos nosotros. A Wilbert, un tremendo compañero, especialmente en el Centro de Geología, Leonardo Castillo, Carlos, Ana Karina, Andry Martínez, Katty, Nadeztha (Chavezta), Albani y todos quienes hicieron más grata mi estadía en la facultad.

A los laboratorios de Geoquímica Orgánica, Plasma y Difracción de Rayos X, y su personal, por permitirme usar sus instalaciones para llevar a cabo los análisis y al Centro de Geología y Asociación Geoquímica donde pasé gran parte del tiempo.

A TODOS MUCHAS GRACIAS

## **RESUMEN**

El presente trabajo de investigación estuvo enfocado en realizar un estudio sobre la homogeneidad de distintos elementos químicos en la Muestra Compuesta de Arcillitas de Falcón (*MCAF*). La muestra fue preparada por Escorcia en 2008, a partir de la mezcla de muestras simples pertenecientes a las Formaciones geológicas Urumaco, Socorro, Querales, Cerro Pelado, Agua Clara, Pedregoso, Pecaya y El Paraíso, de la Cuenca Central de Falcón. Los elementos químicos que constituyeron las variables de estudio fueron Si, Fe, Ca, K, Ti, Ba, Pb, Sc, Sn, Sr, La, Mo, Y, Ni, Ce y Sb. La metodología analítica empleada consistió en seleccionar aleatoriamente 15 submuestras de la *MCAF* y realizar el análisis químico por duplicado de cada una, una vez que estas fueron llevadas a solución mediante el método de fusión alcalina. Otras 4 submuestras se seleccionaron igualmente al azar para realizar el análisis mineralógico. Las técnicas de análisis empleadas fueron Espectrometría de Emisión Atómica con fuente de Plasma, EEO-IAP y Espectrometría de Emisión Atómica, (EEA-Llama, en el caso del K), para determinar las concentraciones elementales; y para las determinaciones mineralógicas se empleó la técnica de Difracción de Rayos X.

Posteriormente se realizó un análisis exploratorio de datos que involucró pruebas de normalidad y datos anómalos y se procedió a realizar las pruebas de homogeneidad a los datos de composición química obtenidos para cada variable (excepto para Ce, Ni y Sb los cuales están por debajo del límite de detección y no se determinaron), utilizando el ANOVA de un factor y la prueba de '*homogeneidad suficiente*' descrita por Fearn y Thompson, (2001) para pruebas de homogeneidad en materiales. Los resultados obtenidos revelaron que todas las variables que pudieron ser determinadas presentan homogeneidad en el material para un 95% de confianza. Los datos son reportados como provisionales, o provisionales no recomendados para los casos en los que se presentó muy baja exactitud y precisión (obtenido para Pb, Mo y La). Por su parte, el análisis mineralógico reveló la presencia de al menos 6 fases minerales, de las cuales, 3 corresponden a las arcillas illita, caolinita y montmorillonita, y el resto a cuarzo, anatasa y yeso. Se establece que el material es un buen prospecto para ser actualmente un material de referencia intralaboratorio y para continuar con estudios sobre el mismo que permitan incrementar su rango de clasificación.

## **ÍNDICE GENERAL**

	<b>Pág.</b>
<b>1. Introducción</b>	1
<b>2. Fundamentos teóricos</b>	6
Rocas sedimentarias e importancia de su estudio	6
Arcillitas	11
- Composición química y mineralógica de las arcillitas	12
Muestras compuestas	14
Materiales de Referencia (MR) y Materiales de Referencia Certificados (MRC)	15
La homogeneidad en los materiales	17
Criterios de calidad de los resultados analíticos	22
Estadística	26
Análisis exploratorio de datos	27
Normalidad de los datos	29
Pruebas de hipótesis	31
Análisis de varianza	32
<b>3. Antecedentes</b>	35
Antecedentes nacionales	35
Antecedentes internacionales	37
<b>4. Contexto geológico</b>	40
Ubicación geográfica de la Cuenca del Estado Falcón	40
Evolución tectónica de la cuenca (Eoceno – Mioceno)	41
Algunos aspectos estructurales	43
Formaciones geológicas de la cuenca central	44
<b>5. Metodología</b>	47
Etapa de laboratorio	49
- Cuarteo de la muestra	50

- Selección de las submuestras para el análisis	51
- Determinación del contenido de humedad	51
- Tratamiento químico	52
- Determinaciones analíticas mediante EEA-IAP y EEA	54
- Determinación mineralógica mediante DRX	56
Etapa de tratamiento estadístico de los datos y pruebas de normalidad	57
- Análisis exploratorio de datos y prueba de normalidad de Shapiro & Wilk	58
- Evaluación de datos anómalos	58
- Homogeneidad química - pruebas de homogeneidad	59
- ANOVA de un factor	62
<b>6. Resultados y discusión</b>	<b>63</b>
Contenido de humedad	64
Determinaciones elementales	65
Pruebas de homogeneidad	79
Mineralogía	86
<b>7. Conclusiones</b>	<b>90</b>
<b>8. Recomendaciones</b>	<b>92</b>
<b>9. Referencias bibliográficas</b>	<b>93</b>
<b>10. Apéndices</b>	<b>99</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
<b>Figura 1</b>	Relación entre la composición química y el tipo de roca a partir de un diagrama triangular. 11
<b>Figura 2</b>	Exactitud y precisión 24
<b>Figura 3</b>	Ejemplo de una caja gráfica y sus parte esenciales 27
<b>Figura 4</b>	Ejemplo de un diagrama de puntos 28
<b>Figura 5</b>	Ejemplo de un diagrama de dispersión 28
<b>Figura 6</b>	Ejemplo de un histograma 29
<b>Figura 7</b>	Ilustración de la distribución normal de un conjunto de datos 30
<b>Figura 8</b>	Ubicación de la Cuenca Central de Falcón y sus Límites (Tomado y modificado de Boesi <i>et al</i> , 1988) 40
<b>Figura 9</b>	Cuadro de correlación litoestratigráfica de la Cuenca de Falcón para el Eoceno – Mioceno, (Tomado y modificado de Léxico PDVSA 2009) 45
<b>Figura 10</b>	Esquema simplificado del diseño metodológico empleado en la investigación 48
<b>Figura 11</b>	Diagrama ilustrativo del cuarteo de las muestras 50
<b>Figura 12</b>	Montaje experimental para la disolución de las perlas de las muestras y posterior filtrado para la eliminación de posibles impurezas. Muestras (seleccionadas) en solución. 53
<b>Figura 13</b>	Ejemplo ilustrativo de la extracción de las alícuotas para el análisis químico 54
<b>Figura 14</b>	Equipo de EEO-IAP, Horiba Jobín – Ybon Modelo ULTIMA 2 55
<b>Figura 15</b>	Equipo de EEA, Perkin Elmer, modelo 200 56
<b>Figura 16</b>	Equipo de DRX, marca Siemens, modelo AXS Bruker D8 advance 57
<b>Figura 17</b>	Histogramas obtenidos para las variables Ti y Fe en la muestra MCAF 66

<b>Figura 18</b>	Cajas gráficas obtenidas para las variables Ca y Ba en la muestra MCAF	67
<b>Figura 19</b>	Espectro de DRX para la muestra Lote 5.b – 3	88
<b>Figura 20</b>	Espectro de DRX para la muestra Lote 10.b – 2	89
<b>Figura 21</b>	Espectro de DRX para la muestras Lote 9.b – 2 y ME – C3	120
<b>Figura 22</b>	Cuarteador universal de Jones empleado en el cuarteo de las muestras originales	121
<b>Figura 23</b>	Imagen de las submuestras seleccionadas para las el análisis químico y de humedad.	121
<b>Figura 24</b>	Montaje experimental para la disolución de las perlas y filtrado de las soluciones	121
<b>Figura 25</b>	Imagen de las submuestras en solución	121

## ÍNDICE DE TABLAS

	<b>Pág.</b>	
<b>Tabla 1</b>	Composición química de las rocas sedimentarias en comparación con las rocas ígneas, (Tomado y modificado de S. Lo Mónaco, 2008)	9
<b>Tabla 2</b>	Composición química promedio de arcillitas reportadas en la literatura, (modificado de Boggs, 1995)	12
<b>Tabla 3</b>	Porcentaje promedio de composición mineral de arcillitas de distintas edades, (modificado de Boggs, 1995)	13
<b>Tabla 4</b>	Breve descripción de las características litológicas de las formaciones geológicas relacionadas con la MCAF	46
<b>Tabla 5</b>	Submuestras seleccionadas aleatoriamente	64
<b>Tabla 6</b>	Resultados de la aplicación a los datos de la prueba de normalidad Shapiro & Wilks (95% L.C.)	68
<b>Tabla 7</b>	Resultados obtenidos para el Contraste de Grubbs (95% L.C.)	62
<b>Tabla 8</b>	Resultados obtenidos para el Contraste de Dixon (o Contraste Q) (95% L.C.)	71
<b>Tabla 9</b>	Exactitud de las medidas realizadas a los materiales de referencia	73
<b>Tabla 10</b>	Datos de concentración elemental y desviación estándar de las medidas	76
<b>Tabla 11</b>	Datos de precisión para el elemento Si.	78
<b>Tabla 12</b>	Datos generales obtenidos de la prueba de Cochran (95% L.C.) para datos anómalos en pruebas de homogeneidad	80
<b>Tabla 13</b>	Datos de la prueba de 'homogeneidad suficiente' para Si y Fe	82
<b>Tabla 14</b>	Prueba de homogeneidad mediante ANOVA de un factor	84
<b>Tabla 15</b>	Presentación de los resultados de homogeneidad y clasificación de los datos por variable	85
<b>Tabla 16</b>	Fases minerales y su relación con los elementos mayoritarios de interés	87

<b>Tabla 17</b>	Datos obtenidos en las determinaciones del contenido de humedad en la MCAF	103
<b>Tabla 17.1</b>	Estadísticos de las medidas del contenido de humedad en la MCAF	103
<b>Tabla 18</b>	Selección de las submuestras sometidas al análisis químico y otras determinaciones, mediante el uso de números aleatorios	104
<b>Tabla 19</b>	Normalidad de las variables	105
<b>Tabla 20</b>	Algunos parámetros descriptivos de las variables en la muestra MCAF	107
<b>Tabla 21</b>	Resultados de ANOVA de un factor mediante el paquete estadístico STATISTIC 7.0	108
<b>Tabla 22</b>	Datos obtenidos por variable para la prueba de “homogeneidad suficiente”	109
<b>Tabla 23</b>	Factores $F_1$ y $F_2$ empleados en las pruebas de hipótesis	109
<b>Tabla 24</b>	Prueba de Cochran y datos generales obtenidos para el Sn	110
<b>Tabla 25</b>	Condiciones del equipo de EEO-IAP “Jobin Yvon”	111
<b>Tabla 26</b>	Límites de determinación de los elementos analizados con el equipo EEO-IAP “Jobin Yvon”	111
<b>Tabla 27</b>	Longitudes de ondas seleccionadas para el análisis realizado mediante EEO-IAP “Jobin Yvon”	112
<b>Tabla 28</b>	Datos generales obtenidos en los análisis de los materiales de referencia empleados	113
<b>Tabla 29</b>	Concentración en muestra para elementos mayoritarios determinados en la muestra MCAF	115
<b>Tabla 29.1</b>	Determinación de errores sistemáticos para medidas del elemento Si en los materiales de referencia	116
<b>Tabla 29.2</b>	Corrección de errores sistemáticos de las mediciones de Si en las muestras (MCAF).	117
<b>Tabla 30</b>	Concentración en muestra para elementos traza determinados en la muestra MCAF	118

<b>Tabla 31</b>	Valores de precisión obtenidos para elementos mayoritarios calculada sobre los datos obtenidos en las determinaciones individuales	119
<b>Tabla 32</b>	Valores de la precisión interfrasco e intrafrasco para elementos traza calculada sobre los datos obtenidos en las determinaciones individuales	119

## 1. INTRODUCCIÓN

El estudio de las rocas sedimentarias permite obtener una amplia información relativa a las condiciones y procesos físicos, químicos y biológicos presentes durante su formación en el ambiente en el cual se originaron, lo cual sugiere que es posible establecer la composición química y mineralógica de éstas rocas y conocer las características que ayudan a obtener información sobre condiciones y los procesos en sí, de sedimentación, acumulación, diagénesis y litificación que prevalecieron durante su formación. Entre las disciplinas encargadas del estudio de este tipo de rocas destacan la Petrología Sedimentaria, la Estratigrafía, la Sedimentología, la Mineralogía, la Paleontología, la Geoquímica de rocas sedimentarias, entre otras, a partir de cada una de las cuales se pueden obtener datos específicos y detallados y, en conjunto, establecer un ambiente sedimentario.

En términos generales, las rocas sedimentarias están constituidas por dos grandes grupos, que son, rocas detríticas y rocas químicas. Ambas tienen un origen distinto y se diferencian tanto por esta característica, como por la textura que presentan, contenido de fósiles, estructuras sedimentarias, geometría y composición química y mineralógica, (Brownlow, 1992). Dentro de las rocas sedimentarias de origen detrítico se presentan las areniscas y conglomerados en sus distintos tipos o clasificaciones, las limolitas, las lutitas y las arcillitas (comúnmente llamadas argilitas).

Las arcillitas constituyen un tipo de roca sedimentaria detrítica caracterizada por presentar un tamaño de grano menor a 62  $\mu\text{m}$  de diámetro, lo cual equivale a una granulometría del tamaño limos y arcillas, con predominancia de estos últimos, y materiales de diversa composición que incluyen detritos, arcillas, minerales autigénicos, entre otros. Estas rocas registran una diversidad de procesos que ocurren en el ambiente de sedimentación, por lo cual, su estudio es de gran importancia en la búsqueda del entendimiento de dichos procesos.

Las arcillitas pueden constituir muestras simples o compuestas de acuerdo a su definición, ya que se componen de granos tamaño limos y arcillas; es decir, el término arcillitas obedece más a una característica granulométrica de la roca que composicional.

Una muestra compuesta es aquella que se compone por la unión de dos o más muestras simples. Cuando se trata de una muestra compuesta del tipo geológica, ésta puede ser representativa de una o varias características específicas de un determinado sistema geológico cuando se conocen las características geológicas y geoquímicas del ambiente de sedimentación y las condiciones de formación, que identifican a cada muestra del material geológico por separado.

Parte de la caracterización que debe llevarse a cabo en las muestras simples o compuestas, bien sea de rocas, suelos, sedimentos u otro material geológico, es la composición química y mineralógica, donde a partir de dichos datos se puedan entender y explicar los procesos geológicos o geoquímicos ocurridos en el ambiente sedimentario; sin embargo, cuando se intenta hacer de estas muestras un material de referencia o un patrón, la perspectiva cambia un poco; esto quiere decir que además de conocer la composición química y mineralógica, debe evaluarse la homogeneidad tanto física como química en el material y este debe cumplir con ciertos requerimientos que permitan considerarlo o no como material de referencia.

La composición química debe ir acompañada de parámetros específicos de calidad que representen confiabilidad en los datos reportados, de tal manera que puedan ser empleados como valores de referencias útiles y confiables para futuras investigaciones bajo esta misma línea u otra que involucre métodos de análisis y uso de este tipo de materiales. En función de obtener análisis químicos de calidad y confiabilidad, se busca que estos presenten una buena exactitud y precisión en las mediciones, y que a su vez, las incertidumbres asociadas a los datos reportados sean lo más bajas posible.

Los materiales de referencia geológicos y geoquímicos son elementos esenciales en las etapas del análisis químico e interpretación de resultados en las investigaciones que se desarrollan en este ámbito, tanto para la validación del o de los métodos analíticos empleados, como para realizar comparaciones e interpretaciones de los resultados obtenidos, puesto que representan un ambiente sedimentario específico, un tipo de roca, un tipo de suelo, una característica específica de un sistema geológico u otra particularidad.

Actualmente no se cuenta con una muestra simple o compuesta que haya sido caracterizada y categorizada como material de referencia geológico o geoquímico para y en Venezuela y que se utilice como una referencia en las investigaciones científicas bajo esta línea. Debido a esto, es usual recurrir al uso de estándares internacionales o materiales de referencia de otros sistemas geológicos que no representan en su totalidad a aquellos presentes en esta región del mundo. Este hecho puede generar incertidumbre al reportar los resultados obtenidos en las investigaciones geoquímicas cuyas referencias han sido éstas, especialmente cuando se realizan comparaciones, interpretaciones o correlaciones en función de éstos materiales, por el mismo hecho de ser materiales de referencia que son representativos de otros sistemas geológicos, principalmente cuando se tratan de ambientes sedimentarios y los aspectos geoquímicos que lo caracterizan, mas que cuando se trata de un material más específico de algún tipo de roca, sedimentos o suelo, agua u otro.

Por esta razón, se propone obtener los datos de composición química y mineralógica, y datos de homogeneidad química de algunas variables en una muestra compuesta de arcillitas cuyo nombre es MCAF (Muestra Compuesta de Arcillitas de Falcón), característica de la evolución tectónica de una cuenca del tipo Pull-Apart como lo es la Cuenca de Falcón (Ostos, 1990), para la sección Terciaria (Oligoceno Medio – Mioceno Tardío), mediante la determinación de elementos mayoritarios y traza, siguiendo los debidos parámetros que permitan indicar que los datos obtenidos y reportados son lo suficientemente confiables en cuanto a exactitud y precisión y que cada variable evaluada presenta o no la característica de homogeneidad, pudiendo estos datos ser empleados o no en la generación de un material de referencia de referencia que será en principio, utilizado como un material de referencia interno del Instituto de Ciencias de La Tierra de la U.C.V.

Para este fin, se formulan los siguientes objetivos:

## **Objetivo General**

Realizar la evaluación de la homogeneidad química en la muestra compuesta de arcillitas M.C.A.F., representativa de la sección Terciaria de la Cuenca Central de Falcón, a partir de los datos de concentraciones de algunos elementos mayoritarios y traza.

## **Objetivos Específicos**

- Evaluar la homogeneidad química de las variables en la muestra *MCAF*, mediante el análisis de varianza de los datos de composición química y pruebas de homogeneidad de las variables en el material.
  
- Determinar mediante la técnica de Espectrometría de Emisión Óptica Inductivamente Acoplado a Plasma (EEO-IAP) las concentraciones de los siguientes elementos mayoritarios: Si, Fe, Ca, K y Ti y traza: Ba, Ce, Pb, Sc, Sr, Sb, Ni, Mo, La, e Y
  
- Proponer o no el uso de los datos químicos como componentes homogéneos, en la elaboración de un material de referencia geoquímico, de uso interno en los laboratorios del ICT – UCV.
  
- Identificar las fases minerales presentes en la *MCAF* mediante la técnica de Difracción de Rayos X, como información complementaria del material candidato a material de referencia.

## **Importancia del estudio**

La localidad de Falcón, específicamente la Cuenca de Falcón, es una zona ampliamente estudiada, donde destacan investigaciones del tipo geológicas, geoquímicas, geofísicas, quimioestratigráficas, bioestratigráficas, petroleras y de otras áreas de interés de las Geociencias que han permitido comprender los diversos procesos sedimentarios, tectónicos, sísmicos, físicos, químicos y de otra índole que han afectado a la cuenca desde su formación hasta nuestros días.

Es por ello que el producir un material de referencia de esta zona tan ampliamente estudiada, a partir del análisis químico y mineralógico de una muestra compuesta de arcillitas (en este caso), y enfocado en el estudio de uno de los aspectos más importantes en la producción de estos materiales como lo es la homogeneidad química de sus propiedades, le atribuye un gran valor e importancia a esta investigación desde el punto de vista científico, académico e institucional, ya que, entre otros aspectos, se contará en el Instituto de Ciencias de La Tierra de la UCV con un recurso de gran utilidad y aplicabilidad en todo el sentido de lo que una muestra de referencia representa, lo cual involucra su utilidad de material empleado como referencia en futuras investigaciones bajo esta misma línea y ser característico o representativo de la sección Terciaria de la Cuenca Central del Estado Falcón (Oligoceno Medio – Mioceno Tardío).

Adicionalmente, adquiere un valor añadido desde el punto de vista comercial y económico, bien sea a nivel interinstitucional, en un ámbito local, regional o nacional, e incluyendo algunos países cercanos que carezcan de este recurso y que requieran de información de este tipo.

## **REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA**

Con el objeto de dar soporte a los aspectos que involucran la caracterización de la muestra desde el punto de vista químico y mineralógico, así como de la evaluación de la homogeneidad del material y dar un contexto que sustente la investigación, se presentan tres secciones correspondientes al fundamento teórico, contexto geológico e investigaciones previas relacionadas con el proyecto de investigación a desarrollar.

### **2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS**

#### **Rocas sedimentarias e importancia de su estudio**

Los sedimentos y las rocas sedimentarias se originan por los diversos procesos que operan dentro del sistema hidrológico, atmosférico y biosférico. El origen está relacionado con la meteorización, erosión y transporte de las partículas y granos derivados de las rocas preexistentes ígneas, metamórficas o sedimentarias, así como por el producto de precipitaciones químicas directas y por medio de organismos, de minerales de carbonatos, sulfatos, fosfatos, u otras especies químicas. Una vez depositados, los sedimentos están sujetos a procesos de diagénesis que incluyen procesos físicos, químicos y biológicos los cuales implican la compactación, cementación, recristalización y otras modificaciones a los sedimentos originales, (Méndez, 2006).

Las rocas sedimentarias del registro geológico fueron depositadas en toda la variedad de los ambientes naturales que actualmente existen. El estudio de estos ambientes modernos y sus sedimentos y procesos contribuyen al entendimiento de sus equivalentes antiguos. (Tucker, 1991).

Estos ambientes varían desde aquellos donde la meteorización y erosión domina (ambientes de meteorización), a aquellos donde la depositación prevalece (ambientes de depositación y sedimentación). Mayormente, la liberación de granos de sedimentos e iones en solución, producto de los procesos de meteorización y erosión, toma lugar en áreas continentales y tanto el clima, como la litología, el relieve o topografía, el

tiempo y la geología local controlan la cantidad de sedimentos generados (Tucker, 1991).

Desde el punto de vista geoquímico, los factores que controlan la composición de una roca sedimentaria pueden incluir la composición de la roca fuente, la diagénesis, el metamorfismo, el equivalente hidráulico de los minerales, la alteración hidrotermal (Fralick y Kronberg, 1997) y la meteorización química, la cual involucra la descomposición química de algunos minerales y la formación de otros. De éstos, los silicatos son los más importantes, puesto que constituyen más del 90% de la corteza terrestre (Mason y Moore, 1982).

El tamaño de grano de las rocas sedimentarias resulta ser un aspecto muy importante en la geoquímica de los sedimentos, pues revela el escogimiento hidrodinámico de los componentes minerales. Las lutitas son uniformes en su tamaño de grano y por lo tanto es posible, pero no necesariamente, que posean una distribución elemental homogénea. De acuerdo con esto, para las fracciones gruesas, donde exista mayor heterogeneidad en cuanto al tamaño de grano, la concentración elemental absoluta podría decrecer debido a la dilución con cuarzo y por tanto, ser más variable (Pearce et al, 1999).

La composición química de las rocas sedimentarias es muy variable (en comparación con las rocas ígneas, por ejemplo), debido a la mayor diversidad de este tipo de rocas (Lo Mónaco, 2008). En un sedimento y en una roca sedimentaria se llaman componentes mayoritarios a aquellos que se presentan en un contenido mayor a 1%, (por ejemplo,  $\text{SiO}_2$  en rocas silíceas,  $\text{CaCO}_3$  en rocas carbonatadas, etc.); mientras que se llaman componentes minoritarios a aquellos que están en pequeñas proporciones, entre 1 y 0,1%.

Los elementos traza, son aquellos en los que la concentración es menor a 0,1 %, usualmente se mide en partes por millón (ppm) y a veces en unidades más pequeñas como partes por billón (ppb), (Vera, 1994); sin embargo, actualmente es común encontrar trabajos de investigación en los que se hace una generalización entre elementos mayoritarios y traza en los que se incluyen a los elementos minoritarios dentro del grupo de los mayoritarios tomando en consideración que la suma de las concentraciones de éstos no altera significativamente la suma total de óxidos. Algunos

de los trabajos en los que se puede encontrar esta consideración incluyen a Potts y Kane (2005) y Gromet *et al* (1984) quienes realizan la preparación de distintos materiales de referencia y reportan los datos de concentración de elementos mayoritarios y traza únicamente y Liberatore (1993) quien evaluó distintas metodologías de tratamiento de muestras geológicas para el análisis de mayoritarios (donde se incluyen elementos comúnmente denominados como minoritarios dentro de los mayoritarios).

Las concentraciones de elementos mayoritarios y minoritarios son determinadas mediante distintas técnicas analíticas dentro de las cuales destacan la espectrometría de emisión atómica (EEA), espectrometría de emisión óptica con plasma inductivamente acoplado (EEO-PIA) ó espectrometría de masas (ICP-MS) y mediante Fluorescencia de Rayos X, FRX, (Tucker, 1991). Sin embargo, el mayor interés se centra en el estudio de algunos elementos traza seleccionados que permitan delimitar conjuntos de estratos dentro de una sección estratigráfica caracterizados por su composición y que puedan ser correlacionados con secciones próximas. La determinación de la concentración de estos elementos usualmente se hace mediante espectrometría de absorción atómica (AAS), microsonda en microscopía electrónica, espectrofotometría de llama, fluorescencia de rayos X (XRF) y espectrometría de plasma (ICP) y dichos resultados se expresan en ppm (Vera, 1994).

Desde un planteamiento puramente teórico, el conocimiento exacto de la concentración de estos componentes en las diferentes rocas y en especial, su evolución a lo largo de una sección estratigráfica, suministra un posible criterio de división y de correlación entre diferentes divisiones estratigráficas de una misma cuenca (Vera, 1994). En la tabla 1 se presenta la composición promedio mundial para algunas rocas sedimentarias, a efectos de observación y comparación con un valor promedio mundial conocido para las rocas ígneas.

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

Óxido	Rocas ígneas (%)	Lutitas (%)	Areniscas (%)	Calizas (%)
<b>SiO<sub>2</sub></b>	59.14	58.10	78.33	5.19
<b>TiO<sub>2</sub></b>	1.05	0.65	0.25	0.06
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	15.34	15.40	4.77	0.81
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3.08	4.02	1.07	0.50
<b>FeO</b>	3.80	2.45	0.30	----
<b>MgO</b>	3.49	2.44	1.16	7.89
<b>CaO</b>	5.08	3.11	5.50	42.57
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	3.84	1.30	0.45	0.05
<b>K<sub>2</sub>O</b>	3.13	3.42	1.31	0.33
<b>H<sub>2</sub>O</b>	1.15	5.00	1.63	0.77
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0.30	0.17	0.08	0.04
<b>CO<sub>2</sub></b>	0.10	2.63	5.03	41.54
<b>SO<sub>3</sub></b>	----	0.64	0.07	0.05
<b>BaO</b>	0.06	0.05	0.05	----
<b>C</b>	----	0.80	----	----

En la misma se puede observar que la composición química que presentan los tres principales tipos de rocas sedimentarias es variable entre una otra lo cual es reflejo de su distinta composición mineralógica. Esto indica que la composición química para las rocas sedimentarias es sumamente variable debido a que la sedimentación conduce generalmente a una posterior diversificación que incluye la alteración física y química de los sedimentos. Sin embargo, se ha considerado de la composición química promedio de las rocas sedimentarias es similar a la composición química promedio de las rocas ígneas, debido a que la meteorización de las rocas ígneas conlleva a la formación de las rocas sedimentarias (Mason y Moore, 1982).

Los cambios en la composición pueden estar asociados con la pérdida de cationes solubles como el Na, que se acumula en los océanos, la adición de componentes de la

atmósfera y la hidrosfera como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . No obstante, es complicado hacer una comparación directa entre cualquiera de estos tipos de rocas sedimentarias contra el promedio de las rocas ígneas debido a la existencia igualmente de distintitos tipos de rocas de esta clasificación, la cual incluye rocas félsicas, intermedias, máficas y ultramáficas.

En términos generales, los componentes mayoritarios según la tabla 1 corresponden al contenido de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  y  $\text{H}_2\text{O}$  asociados a las fases minerales de aluminosilicatos presentes y al contenido de arcillas, especialmente por el contenido de Al, Fe, K y  $\text{H}_2\text{O}$  para el caso de la roca lutítica. Por su parte, el alto contenido de Si en las areniscas revela el principal componente de estas rocas: el cuarzo. Igualmente, se presenta un alto contenido de  $\text{CaO}$  y  $\text{CO}_2$  lo cual podría estar asociado a la presencia de matriz calcárea o fases minerales como la calcita o la dolomita para conformar una roca arenisca con contenido calcáreo. Por último, la roca caliza, al estar conformada principalmente por el mineral calcita, presentará valores altos de los componentes  $\text{CaO}$  y  $\text{CO}_2$ .

Para las rocas sedimentarias, la relación entre la composición química y el tipo de roca se puede representar utilizando un diagrama triangular, donde las especies utilizadas son:  $\text{SiO}_2$ ,  $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$  y  $\text{CaO}$ . Este tipo de diagrama no considera los álcalis, los cuales pueden ser generalmente bajos, a excepción de algunas rocas argiláceas. Sobre la base de este diagrama, se observa que es un tanto difícil definir un tipo de roca sedimentaria considerando su composición en óxidos, a diferencia de lo que se puede obtener para las rocas ígneas (norma en rocas ígneas) (Lo Mónaco, 2008). En la figura mostrada (fig. 1), los grupos se solapan, y solo se pueden estimar algunos límites como sigue:

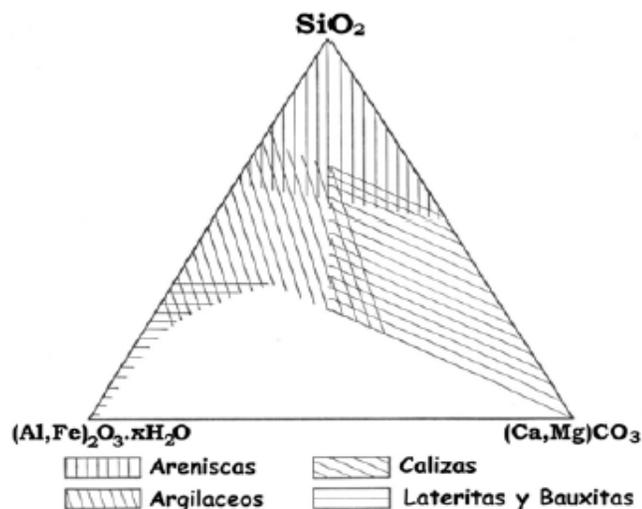


Figura 1 Relación entre la composición química y el tipo de roca a partir de un diagrama triangular (Tomado de Lo Mónaco, 2008)

- a) Rocas argiláceas:  $> 50\%$   $\text{SiO}_2$ , y generalmente contienen sílice libre.
- b) Rocas con concentraciones  $> 40\%$  de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , contienen Al libre.
- c) Carbonatos  $(\text{Ca,Mg})\text{CO}_3$  es dominante.
- d) Areniscas y chert  $\text{SiO}_2$  es dominante.

### Arcillitas

Las arcillitas son rocas sedimentarias siliciclásticas de grano fino, compuestas principalmente de partículas menores a  $63 \mu\text{m}$  (tamaño limos y más finos) y constituyen aproximadamente un  $50\%$  de todas las rocas sedimentarias del registro estratigráfico, (Boggs, 1992).

Las arcillitas se presentan en ambientes sedimentarios de abundante granulometría fina y con una energía hidráulica lo suficientemente baja como para que se depositen, siendo los ambientes más comunes con estas condiciones los marinos de bordes continentales, donde el piso oceánico está por debajo de la influencia del oleaje y las tormentas, por lo que tienden a ser extensas horizontalmente. No obstante, también se encuentran en aguas someras de ríos, lagunas, pantanos y deltas, normalmente

intercalados con areniscas con espesores que van desde milímetros a metros (Boggs, 1992).

### Composición química y mineralógica de las arcillitas

La composición química de las rocas sedimentarias incluyendo las arcillitas es una función directa de la composición mineralógica (Boggs, 1992). Se conoce que en las arcillitas, los elementos traza son retenidos 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 (Fairbridge y Bourgeois, 1978). La tabla 2 muestra algunos datos que se han reportado en la literatura sobre la composición química de distintas arcillitas (Boggs, 1995).

**Tabla 2.** Composición química promedio de arcillitas reportadas en la literatura, (modificado de Boggs, 1995)

Componente	1	2	3	4	5
<b>SiO<sub>2</sub></b>	60,65	64,80	66,90	63,04	67,78
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	17,53	16,90	16,67	18,63	16,59
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	7,11	-	-	-	-
<b>FeO</b>	-	5,66	5,87	7,66	4,11
<b>MgO</b>	2,04	2,86	2,59	2,60	3,38
<b>CaO</b>	0,52	3,63	0,53	1,31	3,91
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	1,47	1,14	1,50	1,02	0,98
<b>K<sub>2</sub>O</b>	3,28	3,97	4,97	4,57	2,44
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,97	0,70	0,78	0,94	0,70
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,13	0,13	0,14	0,10	0,10
<b>MnO</b>	0,10	0,06	0,06	0,12	-

1. Moore, 1978 (Arcillita de Pensilvania, Cuenca de Illinois)
2. Gromet et al., 1984 (Arcillitas compuestas de Norteamérica, NASC)
3. Cameron y Garrels, 1980 (Promedio de arcillitas de Canadá del Proterozoico)
4. Cameron y Garrels, 1980 (Promedio de arcillitas del Arco canadiense)
5. Ronov y Migdisov, 1971 (Promedio de arcillitas de Norte América del Mesozoico)

Normalmente las arcillitas 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, (Fairbridge y Bourgeois, 1978). Muchos factores afectan la composición de las arcillitas, incluyendo el marco tectónico y proveniencia (fuente), ambientes depositacionales, tamaño de grano, y procesos diagenéticos. En la tabla 3, se muestra la composición promedio de arcillitas para tiempos geológicos distintos.

**Tabla 3.** Porcentaje promedio de composición mineral de arcillitas de distintas edades, (modificado de Boggs, 1995)

Edad	Número de análisis	Minerales de arcillas	Cuarzo	Feldespatos potásico	Plagioclasa	Calcita	Dolomita	Siderita	Pirita	Otros minerales	Carbono orgánico
<b>Plioceno</b>	4	56,5	14,6	5,7	11,9	3,2	-	2,9	1,8	< 1,0	2,6
<b>Mioceno</b>	9	25,3	34,1	7,4	11,7	14,6	1,2	-	1,9	2,4	1,4
<b>Oligoceno</b>	4	33,7	53,5	3,0	-	5,5	-	-	-	4,0	0,4
<b>Eoceno</b>	11	40,2	34,6	2,0	8,1	3,8	4,6	1,7	1,6	-	3,5

Fuente: O'Brien, N. y SALT, R. 1990. Valores ajustados al 100 % para arcillitas de cada edad.

Los sedimentos depositados recientemente se caracterizan por poco empaquetamiento, poca cementación; alta porosidad y alto contenido de agua intersticial. A medida que se lleva a cabo la subsidencia de la cuenca, los sedimentos son progresivamente cubiertos por sedimentos más jóvenes a profundidades que pueden alcanzar decenas de kilómetros. El soterramiento de los sedimentos está acompañado por cambios físicos y químicos que toman lugar en respuesta al incremento de la presión, el peso de los sedimentos suprayacentes, el leve incremento de la temperatura y los cambios en la composición del agua de poros (Boggs, 1992).

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

### **Muestras compuestas**

Una muestra, en el sentido propio de la palabra, corresponde a una parte de la población o a un subconjunto de un conjunto de unidades obtenidas con el fin de investigar las propiedades de la población o conjunto de procedencia (Azorin, 1972). Hay distintos tipos de muestra y metodologías de muestreo. El objetivo fundamental de realizar un muestreo, independientemente de la metodología empleada para ello, es que la muestra sea una representación fiel de la población de la cual ha sido extraída o que al menos proporcione alguna información relevante de la misma.

En el sentido estricto de lo que atañe al presente trabajo de investigación, se cuenta con una muestra compuesta cuyo nombre tentativo es Muestra Compuesta de Arcillitas de Falcón, la cual fue conformada a partir de muestras particulares obtenidas mediante un muestreo sistemático probabilística en investigaciones previas.

Una *muestra compuesta* es la que resulta de la suma o unión de un conjunto de muestras puntuales para constituir una muestra única. Generalmente se obtienen por la homogenización de diferentes muestras simples, con el fin de generar o garantizar una muestra representativa de la totalidad del material a ser estudiado (Juran J. 1983). Un ejemplo podría ser el muestreo de varios fragmentos calcáreos tomados en varios puntos de un afloramiento para constituir una muestra compuesta con el fin de determinar el contenido de CaO, MgO, u otros.

Es importante mencionar que las muestras simples que dan origen a una muestra compuesta pierden su identidad particular o individual que las caracteriza y lo que representan, por lo que una vez “mezcladas”, este conjunto de muestras o “muestra

compuesta” será representativa de un universo total que es mucho mayor y distinto a aquel representado por una sola de éstas.

El estudio y muestreo de depósitos sedimentarios tiene algunas consideraciones exclusivas. Para fines de estudios detallados de laboratorio dependerá particularmente de parámetros como: tamaño de las partículas, grado de selección, estratificación y estructuras sedimentarias, grado de compactación y alteración, grado de variabilidad (constancia u homogeneidad litológica de la unidad), fines y objetivos del trabajo.

En el caso particular, la facilidad de transporte de las arcillas, su baja tasa de sedimentación y una granulometría reducida le permiten recolectar toda la información de los procesos sedimentarios (geología y la litología que las afectan), permitiendo que los estudios de sistemas complejos sean más útiles y diferenciables (Boggs, 1992). Gracias a esto, se han dirigido estudios en muestras compuestas hacia este tipo de rocas. Varios materiales de referencia de muestras compuestas de rocas se emplean a menudo en las investigaciones desarrolladas en el área de la geoquímica o la geología, entre los cuales destacan el North American Shale Composite” (NASC) y la Post-Arquean Australian Shale (PAAS).

La muestra compuesta de arcillitas MCAF, que será parcialmente descrita desde el punto de vista químico a partir de establecer los valores de concentración de determinadas especies químicas y su mineralogía, constituye una muestra compuesta generada a partir de muestras simples de rocas sedimentarias de las facies de grano fino, específicamente rocas de tamaño de grano limo y arcilla, de las formaciones Paraíso, Cerro Pelado, Pedregoso, Querales, Pecaya, Agua Clara, Socorro y Urumaco, que forman parte de la secuencia estratigráfica conocida y reportada para la Cuenca Central de Falcón en el lapso de tiempo comprendido entre Oligoceno medio y Mioceno tardío.

### **Materiales de Referencia (MR) y Materiales de Referencia Certificados (MRC)**

Los términos y definiciones generales sobre los materiales de referencia, así como sus recomendaciones han sido objeto de consideración por el “Reference Materials Committee of the International Organization for Standardization (ISO-REMCO) y

aceptadas por las cuatro organizaciones internacionales implicadas en metrología (Valcárcel y Ríos, 1995), que son:

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

Un **material de referencia (MR)** es un material o sustancia cuyos valores de propiedades son lo suficientemente homogéneos y están bien establecidos para ser utilizados en la calibración de un aparato o instrumento, la evaluación de un método analítico o para la asignación de valores a materiales, (Kane y Potts, 1997). Recientemente, ISO/REMCO en 2005 estableció una definición aprobada de materiales de referencia indicando que es un material lo suficientemente homogéneo y estable con respecto a una o más de sus propiedades, el cual ha sido creado para su uso en un proceso de medición, (Jochum y Uwe, 2008).

Los **materiales de referencia certificados (MRC)** corresponden a materiales de referencia acompañados por un certificado; con uno o más valores de propiedades que están certificados por un procedimiento el cual establece la trazabilidad a una realización exacta de la unidad en la cual los valores de la propiedad están expresados, y para el cual cada valor certificado está acompañado por una incertidumbre en un nivel de confianza determinado y caracterizado por un procedimiento metrológicamente válido para una o más propiedades. En resumen de lo anterior, los CMRs son materiales acompañados por un certificado que indica el valor de la propiedad específica, su incertidumbre asociada y un informe de trazabilidad metrológica. Esto significa que un material de referencia certificado representa un estándar de medidas metrológicas más alta que un material de referencia, (Jochum y Uwe, 2008).

Los Materiales de Referencia Certificados son producidos por algunas instituciones tales como el National Institute for Science and Technology, (NIST), Canadá Centre for Mineral and Energy Technology (CANMET), Bureau of Analysis Samples Ltd (BAS). Sin

embargo, muchos geoquímicos utilizan materiales que presentan una buena caracterización pero que no son materiales de referencia certificados, tales como el BCR-1, BCR-2, BHVO-1, BHVO -2 de la United States Geological Surveys (USGS) (Jochum y Uwe, 2008). Estos materiales pueden ser gases, líquidos o sólidos, puros o en mezcla, o hasta objetos manufacturados y hacen posible la transferencia de valores medidos o cantidades asignadas entre un lugar y otro (entre laboratorios, instituciones, países, etc.), por lo que su función es básicamente la armonización de resultados, que ofrezca a los analistas una base para la obtención de medidas exactas (Valcárcel y Ríos, 1995).

Los materiales de referencia se preparan, en general, en lotes en los que los valores de sus propiedades se determinan, dentro de los límites de incertidumbre indicados, por medio de mediciones sobre muestras representativas del lote entero (López, 2008).

Actualmente hay un incremento en la necesidad por producir materiales de referencia (RMs) y materiales de referencia certificados (CRMs) para el análisis de elementos e isótopos, con el fin de satisfacer los requerimientos para nuevas aplicaciones y nuevas técnicas analíticas. Los materiales de referencia juegan un papel importante en los análisis geoquímicos y en las investigaciones ambientales. En el presente, existen miles de materiales de referencia que han sido producidos para apoyar el análisis químico de muestras geológicas y ambientales. Estos son usados como muestras para la calibración y control de calidad, evaluación de la calidad y para la comparación interlaboratorio de concentraciones y datos isotópicos, (Jochum y Uwe, 2008).

La calidad de un material de referencia está basada principalmente en la homogeneidad y trazabilidad (“traceability”) de sus propiedades. La **homogeneidad** se define como la condición de tener una composición y estructura uniforme con respecto a una de sus propiedades específicas. **La homogeneidad** significa que para un mismo material, no existen diferencias en el valor determinado entre ni dentro de diferentes frascos, ampollas, envases, etc. De tal modo que la homogeneidad resulta un requisito absolutamente indispensable siendo necesario llevar un estudio exhaustivo previo sobre esta característica (Valcárcel y Ríos, 1995).

La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés) presenta el término equivalente **homogeneidad química**, el cual define como el grado en el cual una propiedad o un constituyente están uniformemente distribuidos a lo largo de una cantidad de material. Un material puede ser homogéneo con respecto a un analito o a una propiedad pero heterogéneo con respecto a otra. El grado de heterogeneidad (lo opuesto a homogeneidad) es el factor determinante del error de muestreo (IUPAC, 2008).

La otra propiedad mencionada fue la de **trazabilidad**, que está referida a una propiedad de una medida o valor de un estándar donde dicho valor puede ser relacionado con referencias aprobadas, que usualmente son estándares internacionales o nacionales, a través de una cadena ininterrumpida de comparaciones, todas teniendo sus incertidumbres también establecidas (Kane y Potts, 1997).

Una de las principales dificultades en cuanto a este aspecto es que la trazabilidad de muchas medidas analíticas depende de la selectividad del procedimiento analítico, el cual es un concepto mucho más difícil de cuantificar. Por lo tanto, otros trabajos serán necesarios para determinar con exactitud la forma en que la trazabilidad certificada de la composición química y valores puedan ser demostrados en base a las unidades SI (Sistemas de Internacional de Unidades), o incluso si ello es apropiado en todos los casos, (Kane y Potts, 1997).

Además de la homogeneidad y trazabilidad de un material, se pueden establecer otros requisitos que debe cumplir un material de referencia para ser considerado como tal y que igualmente son de importancia. En este sentido, Válcarcel y Ríos (1995) presenta los requisitos que considera debe poseer un material de referencia:

Requisitos básicos:

- Homogeneidad
- Estabilidad
- Exactitud y trazabilidad

Requisitos adicionales:

- Similitud con la matriz de la muestra

- Precisión

La *estabilidad* se refiere a que el material preparado debe ser estable en el tiempo (fecha de caducidad, si procede) y al ser transportado. El cliente debe conocer durante cuanto tiempo permanece estable desde su recepción y desde que se abre el recipiente. Por su parte, la similitud con la matriz de la muestra depende del uso que se le pueda y vaya a dar al material. El *material de referencia debe ser lo más parecido posible*, tanto en la composición de la matriz como en el valor de la propiedad a determinar, a las muestras reales que serán posteriormente analizadas con el método que se utilizó para con el MR (López, 2008).

En el análisis químico, el resultado de la prueba final refleja el valor únicamente como existe en la porción de ensayo. Usualmente se supone que ningún error de muestreo se ha introducido en la preparación de la muestra en el laboratorio. Por lo tanto, el error de muestreo está generalmente asociado exclusivamente con la variabilidad de la muestra de laboratorio (IUPAC, 2008).

Estrictamente, este requisito básico se cumple para las sustancias de referencia ultrapuras, por lo que en el resto de los casos hay que admitir cierto grado de heterogeneidad o faltas pequeñas de homogeneidad, en cuyo caso, la exactitud del valor certificado debe tomar en cuenta este hecho (Valcárcel y Ríos, 1995).

Las pruebas de homogeneidad dependerán de la naturaleza del material y de los componentes que se van a certificar. Es de esperarse una mayor variabilidad en elementos traza que en elementos mayoritarios. Sin embargo, independientemente del tipo de elementos que se quiera certificar y lo complicado que pueda ser el proceso, en la medida de lo posible, debe comprobarse la homogeneidad de todos aquellos componentes que se quieran certificar. Si debido a razones de sensibilidad los ensayos de homogeneidad para algún elemento traza no son posibles, puede estudiarse algún componente que normalmente lo acompañe (estudios de Zn en sedimentos en lugar de Cd, que está presente en mucha menor cantidad, por ejemplo), (Valcárcel y Ríos, 1995).

Algunas técnicas analíticas que requieren muestras sólidas, tales como la Ablación Láser Inductivamente Acoplado a Espectrometría de Masas (LA-ICP-MS), Fluorescencia de Rayos X (XRF), Espectrometría de Masas de Iones Secundarios

(SIMS) y Microanálisis de Sonda Electrónica (EPMA), la exactitud de la medida depende de la calibración en contra de los materiales de referencia que permitan asegurar la comparabilidad en el tiempo y entre laboratorios, (Jochum y Uwe, 2008). En el caso de estudios de homogeneidad, es importante emplear métodos analíticos caracterizados por una buena precisión, sin que sea tan importante la exactitud de dichos métodos (Varcárcel y Ríos, 1995).

La homogeneidad de las variables (los elementos químicos propuestos para la presente investigación) será evaluada en relación a la concentración de los analitos en la muestra. Para ello, se realizará el análisis de varianza utilizando un método propuesto por Fearn y Thompson (2001) el cual considera la estimación de las distintas variaciones que se presentan en un proceso de medida química (este procedimiento se describe detalladamente en la metodología experimental), o bien, de la manera comúnmente realizada, verificando la variación que se obtenga tanto intrafrasco como interfrasco una vez obtenidos los resultados de concentración.

Un MR es más valioso en la transferencia de la exactitud entre laboratorios cuando la incertidumbre del valor de referencia es lo suficientemente pequeño para que pueda ser ignorado en la propagación de errores para un proceso de medidas totales. Estos materiales de referencia en el ámbito de la calibración de instrumentos, son útiles donde se tiene un efecto de la matriz en las muestras, por lo cual, se utilizan a menudo en lugar del uso productos químicos de alta pureza como medio de compensar estos efectos en el proceso de las mediciones, (Kane, 2001).

En el caso de la validación de métodos analíticos, se involucran repetidas mediciones sobre un material de referencia para establecer no sólo la veracidad de los resultados de las mediciones sino también la repetibilidad y reproducibilidad del método; y en el caso de la asignación de valores para un material o propiedad de este, la asignación de un valor a los efectos de la validación del método, es más significativa sobre la base de la veracidad de los resultados de varios materiales de referencia de una matriz variada, en lugar de la veracidad sobre un solo material de referencia (Kane, 2001).

Según la *Guía ISO 31:2000* todo Material de Referencia debe llevar un certificado que permita al usuario juzgar su calidad y si es apropiado para la utilización prevista. La

cantidad de información que se suministra en el certificado depende de la disponibilidad que se tenga del informe de certificación. Si el informe acompaña al certificado, la información contenida en el certificado puede estar limitada con la condición de hacer referencia al informe de manera adecuada.

La información que debe incluir un certificado es: nombre y dirección; título del documento; nombre del material; código y número de lote del material de referencia; descripción del MR; utilización prevista; instrucciones para el uso correcto del material de referencia; situación peligrosa; nivel de homogeneidad; valores certificados y sus incertidumbres; trazabilidad; valores obtenidos por laboratorios o de métodos individuales; valores no certificados; fecha de la certificación; periodo de validez; otras informaciones; nombres y firmas de los certificadores (López, 2008).

Sin los materiales de referencia es difícil producir un conjunto de datos confiables. Una medida estándar puede ser considerada como un material de referencia destinado a definir las concentraciones de una muestra geoquímica para que sirva como un número, dato o valor de referencia, (Jochum y Uwe, 2008). Algunos materiales de referencia geoquímicos comúnmente utilizados son el Green River Shale (SRG-1) y la Ohio Devonian Shale (SDO-1), además del North American Shale Composite” (NASC) y la Post-Arquean Australian Shale (PAAS).

En el presente trabajo de investigación, se pretende obtener los datos de concentración de las variables químicas en estudio en la muestra MCAF, a fin de tener conocimiento de dichos valores los componentes químicos de la muestra MCAF para tener conocimiento de los mismos y evaluar la homogeneidad química de cada variable, en virtud de corroborar si la muestra puede ser utilizada como material de referencia y en futuras investigaciones y cuya utilidad sea, en principio, como material de referencia interno para el Instituto de Ciencias de la Tierra.

Los **materiales de referencia intralaboratorio o internos** son aquellos que prepara un laboratorio para su exclusivo uso interno (Valcárcel y Ríos, 1995).

## Criterios de calidad de los resultados analíticos

Un método analítico se caracteriza por cuatro cualidades básicas que son la exactitud, precisión, sensibilidad y selectividad (Valcárcel y Ríos, 1995).

En la actualidad existe un buen número de materiales de referencia y materiales de referencia certificados para contrastar y validar el funcionamiento de aparatos, instrumentos y métodos analíticos. Uno de los requisitos básicos de estos materiales es asegurar la trazabilidad con el Sistema Internacional de unidades (concretamente con el Kg patrón) a través de la escala de pesos atómicos (Valcárcel y Ríos, 1995).

Es por esto, que se expresa la importancia de los criterios que pueden certificar la calidad de los resultados analíticos tales como los que se indican seguidamente:

➤ **Exactitud:** Se define como el grado de concordancia entre el resultado de un ensayo y el valor de referencia aceptado de un analito. La exactitud de un resultado individual y un resultado promedio pueden estar afectadas por errores aleatorios y sistemáticos (Miller y Miller, 2002) y se expresa como suma de dos términos: la precisión (que tiene en cuenta la variabilidad de los resultados) y la veracidad (es decir, que los resultados no tengan un error sistemático). (Harris 1991). La exactitud puede estar referida a un resultado y se calcula así: puede calcular así:

$$E = [X_i - X_t], \quad (\text{Ecuación 1})$$

Donde:

$X_i$  es el valor de de la medida realizada

$X_t$  es el valor de referencia

o también referida a un determinado método analítico y se calcula de esta manera:

$$\text{Sesgo} = [\bar{X} - X_t]; \quad (\text{Ecuación 2})$$

$$\text{Veracidad relativa} = [\mu' - X_t], \quad (\text{Ecuación 3})$$

donde  $\bar{X}$  es el valor medio de N resultados para un tamaño de muestra con  $N < 30$ , mientras que  $\mu'$  se emplea para un  $N > 30$ .  $X_t$  corresponde al valor teórico o “verdadero”.

Existen tres formas para estimar la exactitud de un método analítico que son: a) por comparación con otro método que se considera como de referencia, b) por comparación con otros laboratorios (comparación interlaboratorios) y c) mediante el uso de materiales de referencia certificados (Valcárcel y Ríos, 1995).

Para un laboratorio, de estas posibilidades que se presentan, el empleo de los materiales de referencia resulta la opción más conveniente y simple permitiendo estimar este parámetro de calidad en el método analítico utilizado y detectar más fácilmente la fuente de errores sistemáticos.

En las otras dos opciones, para el caso a), esta representa una opción relativamente arriesgada y costosa ya que exige un personal preparado, trabajando con los medios apropiados y siguiendo los programas de calidad sin que esto asegure la eliminación de fuentes de errores sistemáticos ya presentes; y la otra opción, b), es también una posibilidad costosa y lenta que requiere de la participación de muchos otros laboratorios que hayan demostrado trabajar bajo lineamientos de calidad (Valcárcel y Ríos, 1995). La tercera opción será la manera empleada en la presente investigación para estimar la exactitud.

**Precisión:** La precisión significa la reproducibilidad de las medidas dentro de un conjunto, es decir, el grado de concordancia que existe dentro de un conjunto de datos que han sido obtenidos de la misma manera y bajo las mismas condiciones (Rubinson y Rubinson, 2001). Estas condiciones dependen de los factores que se varíen entre cada uno de los ensayos. Por ejemplo, algunos de los factores que se pueden variar son: el laboratorio, el analista, el equipo, la calibración del equipo, los reactivos y el día en que se hace el ensayo. La precisión de un resultado individual se puede calcular como la diferencia entre éste valor y la media aritmética de un conjunto de datos:

$$D_x = [X_i - \bar{X}] \quad (\text{Ecuación 4})$$

La desviación estándar y la desviación estándar relativa son los mejores indicadores de esta dispersión y son generalmente usados como medida de la precisión (Miller y Miller, 2002).

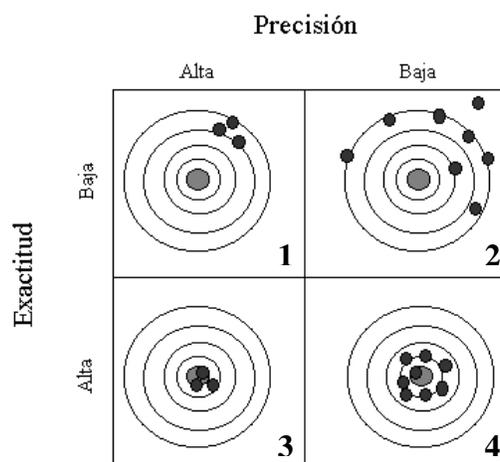


Figura 2. Exactitud y precisión

En la figura 2, se muestran los cuatro posibles casos que pueden presentarse al obtener un conjunto de mediciones, así, se puede observar que para el caso 1, los datos presentan una buena o alta precisión y poca exactitud; en el caso 2 se presentan baja precisión y exactitud; para el caso 3, si existe una buena precisión y exactitud, mientras que para el caso 4 se presenta una alta exactitud pero baja precisión.

En un experimento en el que se lleven a cabo determinaciones elementales en una muestra problema o conocida, así como de cualquier otro parámetro en la misma, los datos se ven afectados por una baja precisión o exactitud. De tal manera que la calidad de los datos, en términos generales y como indicadores principales de ello, viene dada por la precisión y exactitud, por lo que es esperado que para cualquier determinación analítica en cualquier experimento, se obtengan datos que presenten buena exactitud y precisión para que sean considerados como confiables.

➤ **Reproducibilidad y repetibilidad de los datos analíticos:** Existe una distinción entre estos dos términos. La *reproducibilidad* es el grado de concordancia entre los resultados de sucesivas mediciones de un mismo mesurando en porciones de una misma muestra en diferentes condiciones de medición (distintos operadores, instrumentos, laboratorios, etc.). Por su parte, el término *repetibilidad* indica el grado de concordancia entre los resultados de sucesivas mediciones del mismo mesurando

realizadas en las mismas condiciones de medición (mismo operador, mismos equipos, mismo laboratorio y cortos intervalos de tiempo) (Miller y Miller, 2002). Estos parámetros serán respectivamente evaluados empleando materiales de referencia certificados, y mediante la precisión de los datos obtenidos del análisis a éstos y a las muestras.

➤ **Incertidumbre y trazabilidad:** La *incertidumbre* refleja la calidad de un resultado. La incertidumbre puede ser absoluta y relativa. La *incertidumbre absoluta* “es una expresión del margen de incerteza asociada a una medición; en tanto que la *incertidumbre relativa* “es una expresión que compara la magnitud de la incertidumbre con la magnitud de la medición que le corresponde”. Una incertidumbre absoluta constante conduce a una incertidumbre relativa tanto más pequeña cuanto mayor sea el valor medido, (Harris, 1991). La incertidumbre relativa se puede calcular como sigue:

$$\text{Incertidumbre relativa} = \text{Incertidumbre absoluta} / \text{valor medido}$$

(Ecuación 5)

La trazabilidad está relacionada con la exactitud. Esta no puede establecerse si no se conoce la incertidumbre asociada a cada uno de los pasos de la cadena ininterrumpida de comparaciones. Asimismo, tampoco tiene sentido calcular la incertidumbre si previamente no se ha verificado la trazabilidad del método analítico. Esto es debido a que, si no se ha verificado la trazabilidad del método, no se puede asegurar que se hayan corregido o tenido en cuenta todos los posibles errores sistemáticos del método (Valcárcel y Rios, 1995). Se puede indicar entonces que la incertidumbre y la trazabilidad son conceptos muy relacionados entre sí.

El término incertidumbre refleja la duda acerca de la veracidad del resultado obtenido una vez que se han evaluado todas las posibles fuentes de error y que se han aplicado las correcciones oportunas. Esto quiere decir que la incertidumbre da una idea de la calidad del resultado ya que muestra un intervalo alrededor del valor estimado dentro del cual se encuentra el valor considerado como verdadero.

➤ **Errores y sesgo:** Existe los *errores aleatorios o indeterminados* que provocan que los resultados individuales difieran uno de otros. Se deben a las limitaciones naturales

para realizar mediciones físicas. Siempre existen, no pueden ser corregidos y es la limitante definitiva de las determinaciones experimentales (Harris, 1991). Estos errores afectan a la precisión de un experimento. Existen también los *errores sistemáticos* que provocan que todos los resultados sean erróneos en el mismo sentido. El error sistemático total (sabiendo que pueden existir varias fuentes de errores sistemáticos, algunos positivos y otros negativos) es el denominado **sesgo**. (Miller y Miller, 2002). Los errores sistemáticos o determinados son errores constantes que se pueden detectar y corregir (Harris, 1991).

Por otro lado, el error cometido al analizar varias veces una muestra con un método analítico no es siempre el mismo ya que los errores aleatorios hacen que el error cometido en cada uno de los análisis sea diferente. Sin embargo, la incertidumbre de todos los resultados obtenidos al analizar esa muestra es siempre la misma ya que se utiliza el mismo método analítico, (Rubinson y Rubinson, 2001).

En el caso particular del trabajo de investigación a desarrollar, la exactitud será evaluada mediante la utilización de materiales de referencia certificados que serán analizados bajo condiciones de repetibilidad. Así mismo, se verificará la precisión tanto intrafrasco como interfrasco a través del análisis de varianza, en una cantidad determinada de submuestras de la MCAF que serán seleccionadas aleatoriamente y sometidas a dichos análisis.

## **Estadística**

Serán empleadas algunas herramientas estadísticas que permitan corroborar, desde este punto de vista, la validez de los resultados obtenidos, así como constatar la homogeneidad o no de dichos resultados. La estadística descriptiva es una disciplina se encarga de estudiar la distribución de datos de una población para así tener una idea de la tendencia que adoptan los mismos, bien sean valores altos, intermedios o bajos. Uno de los aspectos a tomar en consideración para el tratamiento estadístico es el análisis exploratorio de datos (Hernández *et al*, 1991), el cual será aplicado a los datos de composición química obtenidos pertenecientes a cada variable.

## Análisis exploratorio de datos

Por análisis exploratorio de datos se entiende un conjunto de técnicas gráficas y numéricas que permiten estudiar los patrones y distintos comportamientos de los datos obtenidos, con el objeto de proponer modelos estadísticos que ayuden a interpretarlos (Llatas, 2004). Este tipo de análisis utiliza herramientas gráficas que permiten determinar el comportamiento de una determinada variable mediante la simetría o asimetría que presente la distribución y además se pueden identificar y localizar la mediana de la muestra, el grado de dispersión de los datos centrales (cuarteles, cuando se emplean las cajas gráficas, figura 3), valores anómalos y detectar patrones de distribución a partir de un determinado grupo de datos.

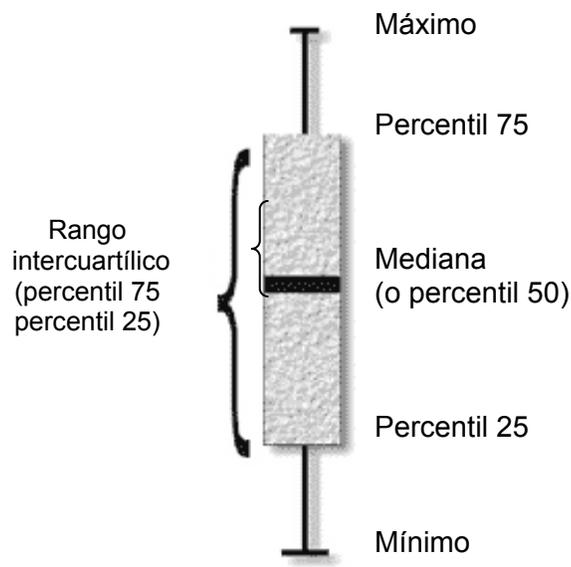


Figura 3. Ejemplo de una caja gráfica y sus partes

Como se puede observar en la figura 3, la caja viene constituida por tres líneas que representan la división de los datos en cuatro, esto es, la línea inferior es el primer cuartil (o percentil), un valor que deja al 25% de los datos por debajo y al otro 75% por encima; la mediana que representa el valor u observación (o intervalo entre observaciones) que deja al 50% de las observaciones por encima y al otro 50% por debajo de este valor y finalmente el tercer cuartil, que representa un valor que deja al

75% de los datos por debajo y al 24% de los datos por encima. Los bigotes representan los límites esperados de la dispersión de los datos (Devore, 2001).

Otras herramientas gráficas que pueden incluirse en el análisis exploratorio de datos comprenden los diagramas de puntos o de dispersión (figura 4 y 5, respectivamente), los cuales permiten observar la dispersión de los datos así como las tendencias que estos puedan presentar; y los histogramas, que corresponden a otra representación gráfica que permite visualizar la distribución del conjunto de datos obtenidos y visualizar datos anómalos en la distribución (figura 6).

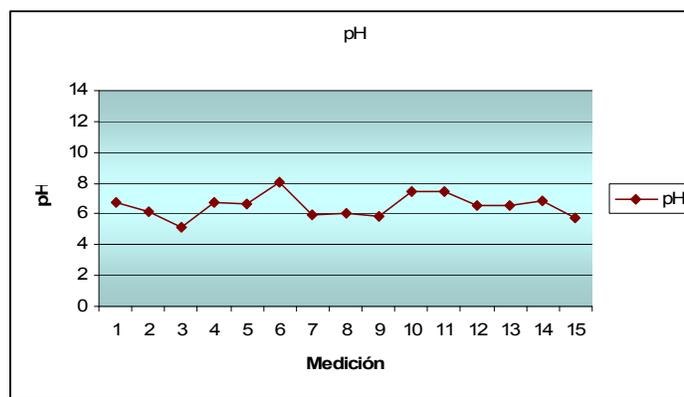


Figura 4. Diagrama de puntos

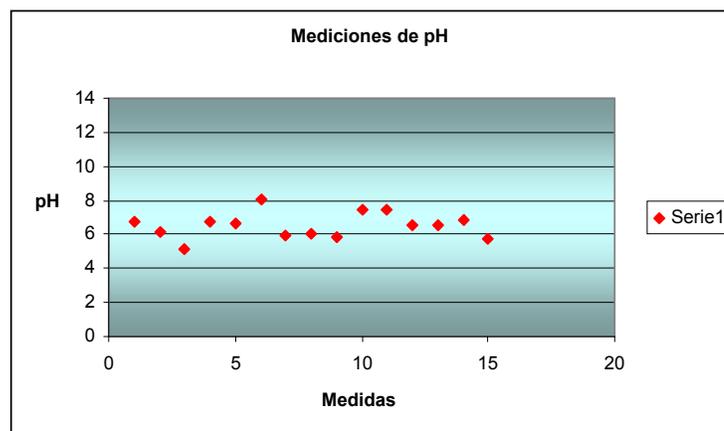


Figura 5. Diagrama de dispersión

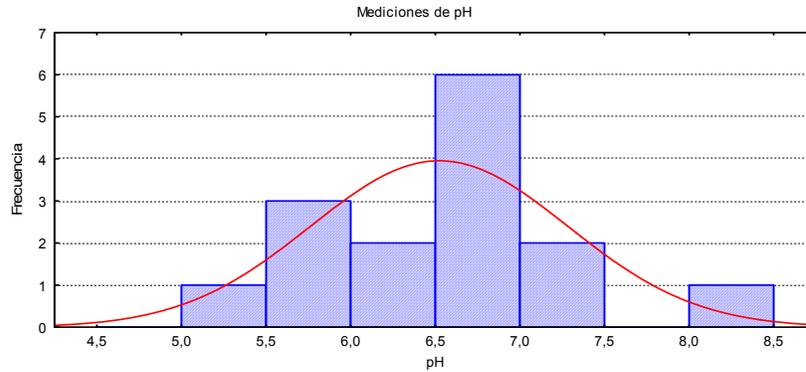


Figura 6. Histograma

En los histogramas, las barras son proporcionales al número de datos o frecuencia de ocurrencia de los mismos en un intervalo. Se dice que una distribución de frecuencias es simétrica si el lado derecho del histograma (con respecto a la mediana) es la imagen especular del lado izquierdo. Cuando esto ocurre, la media y la mediana coinciden. Si el histograma representase mediciones realizadas en las mismas condiciones se espera que, en ausencia de errores sistemáticos, el histograma sea simétrico, (Devore, 2001).

Un gráfico puede ser sumamente informativo pero a veces es necesario resumir los datos de manera numérica de manera que se pierda la mínima información, por ejemplo, cuando se desea estimar algún parámetro poblacional en base a un conjunto de datos observados. Este tipo de resúmenes numéricos de los datos son llamados estadísticos que pueden pensarse como el resultado de una función evaluada en el conjunto de datos. Lo primero que se puede plantear para un conjunto de datos es donde se encuentran localizados en el rango de posibles valores, lo segundo es cuan grande es ese rango de posibles valores, como se dispersan los valores alrededor de un valor y tener una estimación de los valores reales que presenta una o más variables.

## Normalidad

Actualmente existen una cantidad de pruebas estadísticas basadas en pruebas de hipótesis, mediante las cuales, es posible conocer la normalidad o no en un conjunto de datos. Entre éstas se pueden mencionar las de Shapiro & Wilk, Anderson-Darling,

Darling-Pearson, Kolmogorov-Smirnov y  $\chi^2$  de bondad de ajuste. Se dice que una población es normal respecto a una variable si la distribución de frecuencias respecto a esa variable en una muestra aleatoria suficientemente grande, es superponible a la distribución normal (González, 2006). Gráficamente, la distribución normal se presenta como se muestra en la figura 7.

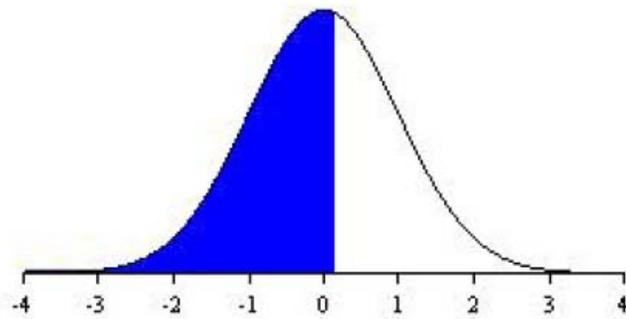


Figura 7. La distribución normal.

Los parámetros estadísticos que establecen la distribución normal de un conjunto de datos son los siguientes:

**La media:** Este estadístico representa la tendencia central de la población. También es conocida como el promedio aritmético de una población o de un conjunto de resultados (Skoog *et al*, 2001). Se calcula de la forma siguiente:

$$\mu = 1 / N \sum X_i \quad \text{(Ecuación 6)}$$

**Desviación estándar:** permite obtener una medida de la dispersión de los datos alrededor de la media. Este es el estadístico utilizado para estimar la precisión (Skoog *et al*, 2001).

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \mu)^2}{N}} \quad \text{(Ecuación 7)}$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}{N-1}} \quad \text{(Ecuación 8)}$$

La ecuación 7 es empleada cuando N es menor o igual que 30, mientras que la ecuación 8, se utiliza para un N mayor a 30.

**Varianza:** la varianza se define como el cuadrado de la desviación estándar,  $\sigma^2$  ó  $s^2$ . Este es un parámetro aditivo, por lo que, si hay dispersión de los datos ocurridos por distintas razones, estas variaciones pueden ser estudiadas por separados y estimar un total mediante la sumas de estas (Skoog *et al*, 2001):

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

(Ecuación 9)

**Desviación estándar relativa:** es otra medida de la variabilidad ampliamente utilizada. Se conoce también como Coeficiente de Variación (C.V.) cuando se expresa en porcentaje (Miller y Miller, 2002). Así, este estadístico se calcula de la forma siguiente:

$$\text{C.V.} = \text{S} / \text{X}_{\text{promedio}} * 100$$

(Ecuación 10)

Donde **S** = la desviación estándar y **X<sub>promedio</sub>** es el valor promedio del conjunto de datos.

### **Pruebas de hipótesis**

La mayoría de las pruebas estadísticas implican realizar una o más pruebas de hipótesis que permita dilucidar entre la aceptación ó rechazo de la hipótesis planteada. Una **hipótesis** es una expresión que representa el valor de una sola característica de la población (Devore, 2001). Es decir, una hipótesis indica lo que se está buscando o tratando de buscar y pueden definirse como explicaciones tentativas del fenómeno investigado formuladas a manera de proposiciones (Hernández *et al*, 1991), son llamadas también hipótesis de investigación. Las hipótesis no necesariamente son verdaderas, pueden o no serlo y pueden o no comprobarse con hechos.

En estas pruebas se estipulan una hipótesis nula y una alternativa. La hipótesis nula, representada por  $H_0$ , es la afirmación sobre una o más características poblacionales

que al inicio se supone cierta; por su parte, la hipótesis alternativa, representada por  $H_a$ , es la afirmación contradictoria a  $H_o$  (Devore, 2001).

Las **pruebas de hipótesis**, por su parte, son una metodología que emplea datos de una muestra para decidir si debe rechazarse la hipótesis nula o no. En la realidad no se pueden probar que una hipótesis sea falsa o verdadera, sino argumentar que de acuerdo con ciertos datos obtenidos en una investigación particular, fue apoyada o no. Técnicamente no se acepta una hipótesis a través de un estudio sino que se aporta evidencia en su favor o en su contra y mientras más investigaciones existan que apoyen la hipótesis, más credibilidad tendrá esta (Devore, 2001).

Hernández, *et al* (1991), señala que la hipótesis se somete a prueba en la realidad mediante la aplicación de un diseño de investigación, recolectando datos a través de uno o varios instrumentos de medición y analizando e interpretando dichos datos. La utilidad de las hipótesis, en resumen, son las guías de una investigación, tienen una función descriptiva así como de probar y sugerir teorías.

En otro aspecto vinculado a la aceptación o rechazo de una hipótesis, se pueden cometer errores. La selección de una región de rechazo en particular se basa en la comprensión de los errores se deben enfrentar al sacar una conclusión. Existen 2 tipos:

Un **error tipo I**, consiste en rechazar la hipótesis nula  $H_o$  cuando es verdadera.

Un **error tipo II**, implica no rechazar  $H_o$  cuando  $H_o$  es falsa.

Se podrían desarrollar procedimientos de pruebas para los cuales no exista ningún tipo de error, pero esto requeriría evaluar a toda la población lo cual no es práctico. La dificultad al usar un procedimiento basado en datos muestrales es que debido a la variabilidad en el muestreo puede resultar en una muestra no representativa.

### **Análisis de varianza (ANOVA)**

El análisis de varianza, comúnmente conocido como ANOVA, será la herramienta estadística utilizada para evaluar la homogeneidad química. Esta es una técnica muy potente que se utiliza para separar y estimar las diferentes causas de la variación (Miller y Miller, 2002).

Las fuentes de varianza pueden ser de dos tipos. La primera, siempre presente, es debida al error aleatorio en la medida; este tipo de error provoca que se obtenga un resultado diferente, cada vez que se repite una medida bajo las mismas condiciones. La segunda fuente de variación posible se debe al factor controlado o de efecto fijo, los cuales, por ejemplo, pueden ser condiciones de almacenamiento de alguna sustancia, método de análisis empleado, los operadores que realizaron la operación analítica, entre otros (Miller y Miller, 2002).

En la presente investigación, será aplicada la técnica de ANOVA de un factor. Ésta técnica se basa en la comparación de más de dos medias poblacionales  $\mu$ , donde las hipótesis de interés son  $H_0: \mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = \dots = \mu_n$ , contra la hipótesis  $H_a$ : al menos dos de las  $\mu_i$  son diferentes (Devore J., 2001). El procedimiento detallado de esta herramienta estadística se explica a continuación mediante un ejemplo:

Los pasos seguidos para llevar a cabo esta etapa se ejemplifica a continuación:

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

		Muestras (j), m.														
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Réplicas	1	$X_{11}$	$X_{12}$													$X_{115}$
	2	$X_{21}$	$X_{22}$													$X_{215}$
	K	$X_{k1}$														$X_{k15}$

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

$$N = \sum_{j=1}^m k_j$$

La suma TOTAL tiene la siguiente forma:  $\sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^{k_j} x_{ij}$

Se construye la siguiente ecuación para la MEDIA TOTAL:  $\bar{X} = \frac{\sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^{k_j} x_{ij}}{N}$

Así se puede hallar la suma de desviaciones cuadradas:

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

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

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

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

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

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

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

Siendo,  **$F = MST/MSE$**

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

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

$H_a$ : al menos dos medias son diferentes

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

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

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

### **3. ANTECEDENTES**

Desde el punto de vista quimioestratigráfico y geológico, la Cuenca Central de Falcón, y en general la Cuenca de Falcón, ha sido objeto de numerosos estudios, que conllevan a contar con un amplio registro de información de la misma. Esta ventaja condujo al interés por preparar un material de referencia característico de dicha cuenca que actualmente se encuentra en proceso de evaluación de su homogeneidad física y química. Como ya se ha mencionado, se busca caracterizar una muestra compuesta de arcillitas de la Cuenca Central de Falcón, evaluando principalmente la homogeneidad de algunos de sus componentes químicos.

Es importante mencionar que actualmente no se cuenta con ningún antecedente en el país sobre la evaluación de la homogeneidad de un material geológico. El antecedente local o nacional más inmediatamente relacionado con el trabajo de investigación es el estudio realizado por Escorcía (2009) sobre esta misma muestra pero evaluando otros parámetros.

#### **Antecedentes nacionales**

Escorcía L. (2009), llevó a cabo la caracterización de la muestra compuesta de arcillitas denominada por ella "Muestra Compuesta de Arcillitas de Falcón", MCAF, mediante la determinación de algunos atributos químicos como carbono total, carbono carbonático y fósforo; análisis de pérdida al rojo y pruebas de homogeneidad física para establecer o no dicha propiedad en la muestra las cuales consistieron en la aplicación de distintas pruebas estadísticas para un límite de confianza del 99 % (como pruebas de normalidad de una cola Kolmogorov-Smirnov y Shapiro-Wilk). De éstas se obtuvo que la hipótesis nula, que establece que la muestra presenta homogeneidad física, se cumple y por lo tanto todas las alícuotas por las que está conformada la muestras son indistinguibles entre sí lo cual sugiere que, granulométricamente, la muestra es homogénea.

Entre los trabajos de investigación referentes a la caracterización quimioestratigráfica realizados a las distintas formaciones de la cuenca, se pueden citar algunos como:

- Castro (2002), llevó a cabo un estudio de caracterización quimioestratigráfica de la sección superior de la Formación Cerro Pelado. Realizó el análisis 98 muestras de roca tomadas en dicha localidad y pudiendo determinar que la fuente de sedimentos 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.

- Ávila (2006), realizó un estudio quimioestratigráfico de los litotipos de grano grueso de la Formación Socorro en la Cuenca Central de Falcón con el objeto de conocer la composición de la roca fuente de los sedimentos y las condiciones ambientales que prevalecieron durante la depositación de los mismos. El estudio fue realizado en 76 muestras entre areniscas de grano fino y coquinas. Mediante el estudio, logró determinar que la Formación Socorro corresponde a un ambiente tectónico de margen continental activo, con una fuente de sedimentos mixta adyacente a la cuenca (posiblemente la Cordillera de la Costa), mientras que para el tope de la unidad, las areniscas se depositaron en medios cada vez más alejados del mar, que van desde arenas de playas y anteplayas, barras litorales y submarinas hasta arenas de plataforma interna y media.

- Villarroel (2007), estudió quimioestratigráficamente la Formación Urumaco (Mioceno Tardío) de la Cuenca Central de Falcón, y pudo establecer dos asociaciones geoquímicamente distintas: Una asociación redox-carbonática y otra asociación clástica. El comportamiento de los elementos agrupados en cada asociación permitió delimitar dos quimiofacies para la asociación redox-carbonática que evidencian un cambio en el ambiente sedimentario; y tres quimiofacies para la asociación clástica, que representan cambios en el aporte de los sedimentos.

- Guerrero (2008), llevó a cabo un estudio de la Formación Querales (Mioceno Temprano a Tardío) – Cuenca Central de Falcón, para establecer la composición probable de la fuente de sedimentos (proveniencia) y las condiciones redox y climáticas que imperaron durante la sedimentación de la unidad. Logró definir cuatro asociaciones geoquímicas distintas: clástico grueso, clástico fino, carbonatos y fosfatos. También definió 8 quimiofacies que indican variaciones en la energía del medio y en el

aporte de los sedimentos. Las relaciones interelementales indican que esta Formación se sedimentó bajo condiciones principalmente óxicas en clima húmedo, siendo la fuente de sedimentos de composición eminentemente metamórfica de origen félsico con influencia de rocas sedimentarias.

### **Antecedentes internacionales**

- Gromet, L. (1984), realizó un estudio para la producción del actual material de referencia llamado North American Shale Composite (NASC), para lo cual, tomó una cantidad 40 muestras de arcillitas cuya proveniencia es de distintas regiones en Estados Unidos, la Antártida y África y otras localidades desconocidas. Generaron una muestra compuesta de arcillitas denominada NASC, que en base a las comparaciones con otras muestras, presenta un carácter mas característico hacia el Proterozoico. Esta muestra compuesta ha sido ampliamente utilizada en análisis geoquímicos, debido a la buena caracterización en cuanto a sus componentes mayoritarios, minoritarios y traza, sin embargo, para muchos elementos de Tierras Raras y algunos traza, se encuentra una distribución más bien heterogénea entre distintas alícuotas analizadas de la muestra, lo cual está relacionado a que estos elementos están asociados a fases de minerales como el Zr y otras fases minerales.

- Kratochvill (1986), llevó a cabo un estudio de homogeneidad en un material de referencia marino, empleando la técnica de activación neutrónica para el análisis químico de 26 elementos. A través del análisis de varianza (ANOVA) basado en seis análisis ó réplicas a seis de las botellas (donde estaba contenido el material) y para un límite de confianza del 95%, logró determinar que el material es homogéneo para todas las variables evaluadas, indicando a su vez, que se obtuvieron mejores resultados para la homogeneidad interfrasco que intrafrasco en el material.

- Kane *et al*, (1990), realizaron la caracterización de una muestra geológica de roca lutítica, marrón-negrucza, físil, laminar, con alto contenido orgánico, colectada del Miembro Huron de la Lutita de Ohio del Devónico tardío, mediante la determinación de la concentración para una determinada cantidad de elementos. Este es un material de referencia actualmente conocido como el Devonian Ohio Shale (SDO-1). Las técnicas

de análisis empleadas fueron Espectrometría de Absorción Atómica, ICP, Activación Neutrónica, Espectrometría de Emisión Óptica y Fluorescencia de Rayos X. La homogeneidad la fue evaluada mediante el análisis de varianza (ANOVA) de un factor, pudiendo determinar la homogeneidad inter e intrafrasco. Lograron determinar una concentración recomendada para 38 elementos en la muestra y para otros 25 elementos se presenta como información adicional el promedio o rango de concentración, mas no son tipificados como concentración elemental recomendada.

- Liberatore (1993 y 1994), en el ámbito de caracterización de muestras geológicas, realiza la determinación de elementos mayoritarios (1993) y traza (1994) en distintas muestras geológicas empleando la técnica de análisis ICP–AES, (Espectrometría de Emisión Atómica con Plasma Inductivamente Acoplado). El objetivo principal de la investigación fue validar los métodos analíticos empleados en el análisis de muestras geológicas. En el primer caso, realizó la determinación de 10 elementos mayoritarios expresados como óxidos, empleando la técnica de fusión alcalina con mezcla de boratos y el posterior análisis con ICP-AES, encontrando excelentes resultados al compararlos con un material de referencia, por lo cual indica que la técnica es adecuada para la determinación de mayoritarios en muestras de rocas.

En el segundo caso, emplearon tres procedimientos distintos para llevar la muestra a solución: el procedimiento de digestión de muestras geológica establecido por la USGS, el procedimiento de doble digestión ácida y el procedimiento de fusión alcalina. Realizó el posteriormente el análisis químico para 30 elementos traza mediante la misma técnica empleada en el análisis de elementos mayoritarios. El autor indica que para obtener exactitud en los resultados de la determinación de elementos traza en muestras de rocas, es necesario utilizar varios métodos de fusión, de acuerdo con el elemento requerido y el tipo de roca analizada. Así mismo, señaló que el mayor problema en la determinación de elementos traza es la contaminación de los reactivos químicos y solventes y de las mismas muestras en el proceso de preparación de éstas.

- Fearn y Thompson (2001), presentan una metodología para pruebas de “homogeneidad suficiente” en materiales. El procedimiento requiere realizar una prueba formal la cual ha sido formulada basándose en el análisis por duplicado a un

determinado número de alícuotas del material, seguido del análisis de la varianza a partir de un procedimiento descrito por los autores o mediante el ANOVA de un factor. En este procedimiento, se busca probar la hipótesis de que la varianza del muestreo es menor que la varianza permisible a partir del cálculo de un estadístico (c), que considera a las varianzas analítica y permisible y lo compara contra la varianza del muestreo. La metodología permite determinar si una variable presenta o no homogeneidad dentro de un material.

- Potts y Kane (2005), realizaron la certificación de un material de referencia de nombre OU-6, constituido por arcillas levemente alteradas por un proceso metamórfico de bajo grado. Contaban con envases de 35 gramos de muestra pulverizada con un rango de 98,33% de 63  $\mu\text{m}$  de las cuales se tomaron fracciones de 100 mg para la mayoría de las pruebas de certificación, pudiendo de esta manera (los laboratorios que realizaron al menos tres réplicas), determinar mediante análisis de varianza (ANOVA) de los datos obtenidos, la homogeneidad de las variables en el material para la mayoría de los elementos en la muestra. Este material fue evaluado por al menos 10 laboratorios y analizados por 2 o más métodos. Los autores finalmente señalan ciertas recomendaciones y características que optimizan el uso de este material, tales como expiración del material (julio del 2013), tomar al menos 100 mg para los análisis que se deseen realizar; una temperatura máxima de secado de 105°C, así como el tener cuidados para evitar la pérdida de volátiles durante la preparación de la muestra para el análisis.

#### 4. CONTEXTO GEOLÓGICO

Con el propósito de establecer un contexto geológico de proveniencia de la muestra que será objeto del análisis, y englobar las características sedimentarias y tectónicas de la localidad a ser representada, se presentan algunos datos relativos a la ubicación geográfica de la zona de proveniencia de la muestra, su geología y tectónica; así como las características más resaltantes de las formaciones geológicas (en cuanto a litología) de las cuales fueron recolectadas las muestras puntuales para la posterior generación de la MCAF

##### Cuenca del Estado Falcón

La Cuenca de Falcón se ubica al noreste de Venezuela. Es una cuenca terciaria, con una extensión geográfica de aproximadamente 36.000 Km<sup>2</sup> y un volumen de sedimentos de 161.000 Km<sup>3</sup>.

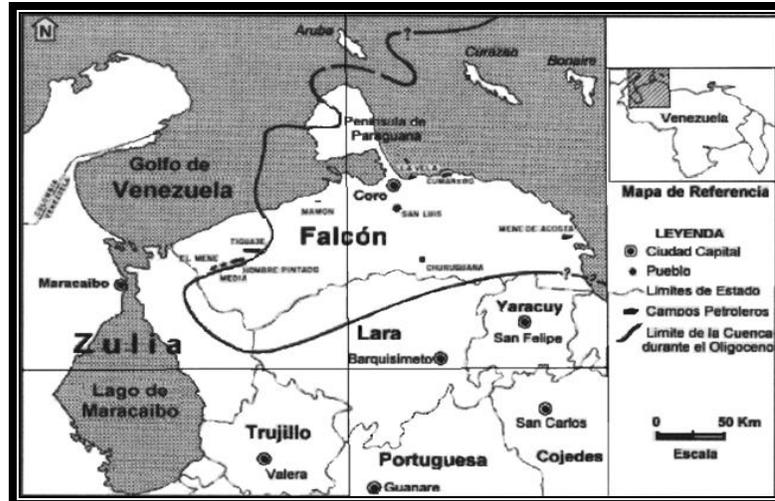


Figura 8. Ubicación de la Cuenca Central de Falcón y sus límites  
(Tomado y modificado de Boesi *et al*, 1988)

La cuenca de Falcón corresponde a una cuenca activa del tipo “Pull-Apart” (Ostos 1990) formada en la región norte de Venezuela y con el mejor registro sedimentario de los eventos tectónicos ocurridos (Díaz de Gamero, 1977).

La forma configuración estratigráfica de la cuenca fue establecida en el Oligoceno inferior por la sedimentación de la Formación Paraíso, una intercalación de lutitas y limolitas con areniscas y algo de carbón, prácticamente estéril, excepto en su parte más superior y cuya base se desconoce (Díaz de Gamero, 1977).

Díaz de Gamero (1977) considera a esta cuenca como un complejo deltaico progradante originado en las tierras recién levantadas hacia el oeste y suroeste. Otros elementos positivos que limitan la cuenca son la cordillera de Churuguara y su prolongación por el sur, el Alto de Dabajuro al noroeste, formado por rocas aflorantes del Eoceno medio que ha constituido un elemento positivo durante casi toda la historia de la cuenca, y el Alto de Paraguaná-Coro, separado del Alto de Dabajuro por el Surco de Urumaco.

### **Evolución tectónica de la cuenca (Oligoceno – Mioceno)**

La tectónica del Norte de Venezuela es aún un tema inconcluso, por lo que existen diversos modelos tanto aceptados como rechazados que intentan explicar la dinámica de esta localidad. En términos generales, se puede establecer una secuencia bastante sencilla y general de lo que ha sido la evolución tectónica de la cuenca para el Oligoceno – Mioceno tomando como referencia algunas investigaciones realizadas:

**Jurásico:** Rifting; evento metamórfico del Cretácico; episodio de levantamiento durante el Cretácico Tardío levantamiento durante el Terciario:

De acuerdo con estos eventos geológicos los cinturones tectónicos del Norte de Venezuela son alóctonos y fueron transformados como producto de la colisión de un microcontinente y un arco de isla (placa del Caribe) contra el oeste-noroeste de Suramérica.

**Oligoceno:** microcontinentes transportados transpresionalmente hacia el noreste de Suramérica en el mismo período de tiempo. Esto como consecuencia en el ángulo de oblicuidad en la dirección de choque. Este transporte se da 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.

**Finales del Oligoceno Tardío – Mioceno temprano:** la parte central de la cuenca sufrió una subsidencia rápida que la situó a profundidades de 1500 m, lo cual conlleva ambientes profundos hasta el borde sur del Alto de Dabajuro, el cual continuó parcialmente emergente. El Alto de Paraguaná también continuó emergente, pero su prolongación -el Alto de Coro- se situó a profundidades adecuadas al desarrollo de arrecifes en su borde sur, donde avanza un pronunciado talud hacia la zona central profunda.

**Mioceno Inferior:** cesó la subsidencia de la cuenca y comenzó su relleno dando lugar a la disminución de su profundidad (Díaz de Gamero, 1976). Para el Oligoceno-Mioceno inferior, esta región fue principalmente una cuenca marina abierta al este y rodeada casi completamente por tierras emergidas por el sur y oeste y parcialmente por el norte (Audemard, 1997).

**Mioceno Medio:** en la parte noroccidental de la cuenca (Distrito Buchivacoa y Alto de Dabajuro) el Mioceno medio se caracteriza por levantamientos y plegamiento posiblemente concomitantes con movimientos contemporáneos registrados en la cuenca del Lago de Maracaibo, los cuales en los campos Buchivacoa se reflejan en la pronunciada angularidad entre las capas de la Formación Agua Clara y los sedimentos del Grupo La Puerta, coincidentes con el pronunciado cambio litológico sobre Agua Clara (Díaz de Gamero, 1977).

A partir de la depresión de Urumaco, este período se caracterizó por transgresiones y regresiones más locales entre los ambientes deltáicos de la Formación Cerro Pelado y los más marinos de la secuencia Socorro-Querales. Durante este período en la zona noroccidental se sedimentó la secuencia continental del Grupo La Puerta (productora de petróleo) y más hacia el este, la mencionada secuencia de Socorro-Querales y Caujarao-Urumaco que durante el Mioceno superior gradúa a las formaciones Codore-La Vela y equivalentes, de carácter menos marino (Díaz de Gamero, 1977).

Durante toda esta evolución, la parte oriental de la cuenca permaneció subsidente, con indicación de paleo profundidades de más de 500 m hasta probablemente 1500 m. Las reconocidas como rocas madres de petróleo del Grupo Agua Salada se sedimentaron en estos periodos (González de J., 1980).

**Mioceno Superior:** Las condiciones paleogeográficas cambiaron solamente en el Mioceno superior, cuando un levantamiento general sedimentó las calizas limoníticas impuras de la Formación Punta Gavilán, discordantes sobre el Grupo Agua Salada. Este levantamiento marca el período de orogénesis tardía –Mioceno superior- Plioceno responsable de la última deformación estructural de Falcón, posiblemente relacionada con el levantamiento final andino y los movimientos jóvenes detectados en la cuenca del Lago de Maracaibo, particularmente en la región de Mene Grande, (González de J., 1980). Esta cuenca de Falcón fue intensamente plegada y tectónicamente invertida por una compresión de dirección NW-SE durante el Mioceno medio y superior (Audemard, 1997).

### **Algunos aspectos estructurales**

Como se mencionó, la cuenca de Falcón fue intensamente plegada tectónicamente invertida por una compresión orientada NW-SE durante el Mioceno medio y superior, momento para el cual la configuración del límite de placas es sustancialmente modificado (la colisión oblicua en el noroccidente venezolano desaparece para dar paso a la ocurrencia de repartición de deformaciones o “patirrtioning” (Audemard, 1997).

Actualmente la región de Falcón está sometida a esfuerzos horizontales máximo (NNW-SSE a N-S) y mínimo (ENE-WSW) responsables de la cinemática y actividad actual de cinco sistemas de fallas, (Audemard, 1997).

- Sistema de fallas de Río seco, Urumaco, Lagarto y La Soledad (fallas dextrales, dirección NW-SE).
- Sistema de fallas este – oeste, sub-paralelas al sistema Oca – Ancón, tal como Adícora (fallas dextrales, dirección este – oeste).

- Sistema de fallas de Costa Oeste de Paraguaná, Cabo de San Román, Puerto Escondido, Los Médanos (fallas normales, dirección NNW-SSE).
- Sistema de fallas de Carrizal, El Hatillo (fallas sinestrales, dirección norte – sur a NNE-SSW).
- Sistema de Taima-Taima, Churechure, Matapalo y Guadalupe generalmente paralelas al plegamiento regional (fallas inversas, dirección ENE-WSW).

### **Formaciones que conforman parte de la Cuenca Central de Falcón (Oligoceno – Mioceno)**

Es hacer referencia a las Formaciones que fueron objetos del muestreo, con el fin de poder recabar el material necesario que posteriormente daría origen a la muestra compuesta MCAF. Entre estas Formaciones se pueden nombrar Agua Clara, Socorro, Urumaco, Cerro Pelado, Pecaya, Querales y Paraíso, tal y como puede observarse en el cuadro de correlaciones estratigráficas para la cuenca de Falcón (Fig 9).

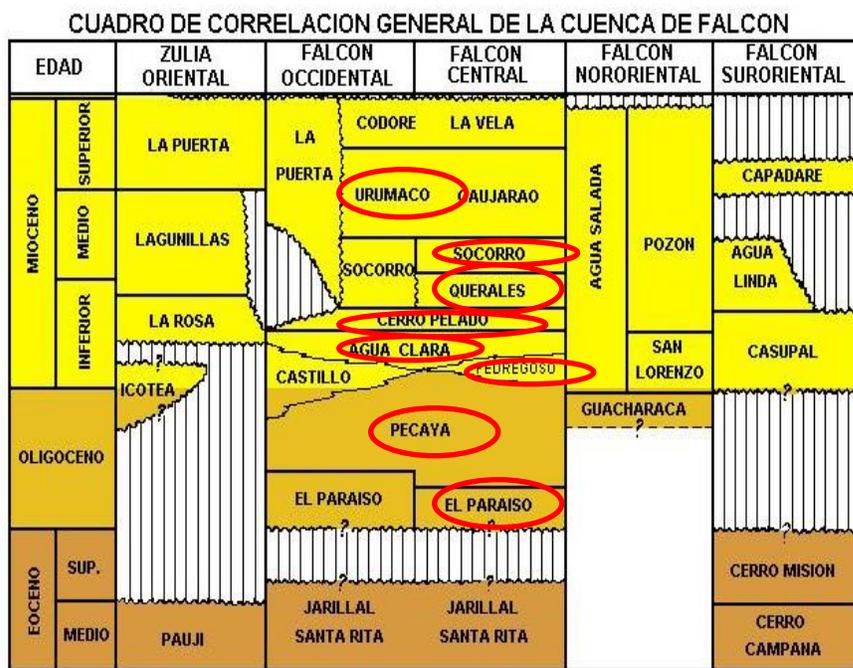


Figura 9. Cuadro de correlación de la Cuenca de Falcón para el Eoceno – Mioceno (Tomado y modificado de Léxico PDVSA, 2009)

Estas Formaciones representan un período geológico que abarca desde el Oligoceno al Mioceno Tardío. A continuación se presenta una tabla resumen que muestra las características litológicas más resaltantes de las facies de grano fino de las formaciones geológicas de interés en la investigación que se lleva a cabo (tabla 4).

Tabla 4. Breve descripción de las características litológicas de las formaciones geológicas relacionadas con la MCAF.

Formación geológica	Características litológicas relevantes
<b>Urumaco</b>	Se caracteriza por ser una secuencia variada, con niveles calcáreos y arenosos, alternados con arcillitas y limolitas, (Hambaleck <i>et al</i> , 1994). Se presentan también calizas con fragmentos de fósiles (bivalvos) las lutitas presentan laminaciones y costras de yeso, algunas dúctiles y otras friables (Villarroel, 2007).
<b>Socorro</b>	Se caracteriza por intercalaciones de capas de areniscas, lutitas y limolitas. Las lutitas se distinguen por presentar un color rojizo siendo muchas de estas limosas, laminadas y compactas mientras que otras se presentan con un carácter más friable y dúctil (Fragiel, 2006). Según Hambaleck et al, (1994) se presentan 3 miembros informalmente definidos. El inferior consiste en una alternancia de areniscas, limolitas y arcillitas; el miembro medio es de litología alternante de calizas, areniscas, arcillitas, limolitas y niveles carbonosos y el miembro superior presenta características similares al miembro inferior pero contiene escasos niveles calcáreos.
<b>Querales</b>	Esta formación se presenta con un carácter predominantemente arcilloso. Sin embargo, son muy claras las intercalaciones con limolitas y areniscas. Las lutitas presentan nódulos ferruginosos y algunas de estas presentan el mineral yeso (Guerrero, 2008).
<b>Cerro Pelado</b>	Está caracterizada por la presencia de potentes estratos arenosos intercalados con limolitas, arcillitas y lechos carbonosos (Hambaleck <i>et al</i> , 1994). Esta formación presenta una litología constituida por areniscas de grano fino intercalada con lutitas, limolitas y algunos carbones (Guerra, 2001)
<b>Agua Clara</b>	Consiste predominantemente en arcillitas grises oscuras, ligeramente calcáreas, pobremente laminadas con delgados niveles de limolitas (Hambaleck <i>et al</i> , 1994).
<b>Pedregoso</b>	La litología consiste de lutitas calcáreas intercaladas rítmicamente con calizas, y en menor proporción areniscas y limolitas. Las calizas son bioclásticas de color grises oscuro, mientras que las lutitas presentan la misma coloración, son duras y muy calcáreas y compactas. (Léxico PDVSA, 2008).
<b>Pecaya</b>	Consiste de lutitas grises oscuras, generalmente físciles y limolíticas, a veces calcáreas, con ocasionales interestratificaciones de areniscas y calizas (Díaz de Gamero, 1977).
<b>El Paraíso</b>	La formación se divide en dos miembros informales. Esta presenta una litología que incluye lutitas oscuras, areniscas calcáreas, areniscas ferruginosas bien cementadas líticas y suelen ser de grano medio a fino (Léxico PDVSA, 2008).

## 5. METODOLOGÍA

En este capítulo se exponen las etapas que se llevaron a cabo para cumplir con la fase experimental de laboratorio y el posterior tratamiento de los datos, a fin de cubrir con los objetivos planteados.

Una **etapa de laboratorio** que constituye la parte experimental, la cual abarcó la determinación de la concentración de las especies químicas, propuestas en los objetivos, y fases minerales presentes en la MCAF, lo cual involucró realizar análisis químicos a través de la técnicas analíticas de espectrometría de emisión óptica con plasma inductivamente acoplado (EEO – IAP) y espectrometría de emisión atómica (EAA-llama, para el caso del K), y mineralógicos a partir de la técnica de difracción de rayos X (DRX), respectivamente. También se determinó el contenido de humedad y se realizó el cuarteo de la muestra.

La **etapa de tratamiento estadístico de los datos químicos y pruebas de homogeneidad**, la cual comprendió la realización de un análisis exploratorio de los datos a través de la graficación de histogramas y cajas gráficas para cada variable (con el uso de paquetes estadísticos como STATISTIC 7.0 y NCSS 2000), pruebas estadísticas de normalidad (empleando EXCEL); específicamente la prueba de Shapiro & Wilk, las pruebas estadísticas llamadas Contraste de Dixon y Contraste de Grubbs (para  $P=0,05$ ) a fin de evaluar datos anómalos, la prueba de “homogeneidad suficiente” según la metodología propuesta por Fearn y Thompson, 2001 y el uso del análisis de varianza (ANOVA) de un factor con un paquete estadístico, a efectos de comparar estos resultados con los obtenidos en las pruebas de “homogeneidad suficiente”. Todas las pruebas estadísticas que se mencionan se fundamentan en establecer hipótesis y someterlas luego las pruebas de hipótesis que permiten conocer cuales pueden ser aceptadas o refutadas. La metodología que se siguió se esquematiza en la figura 10.

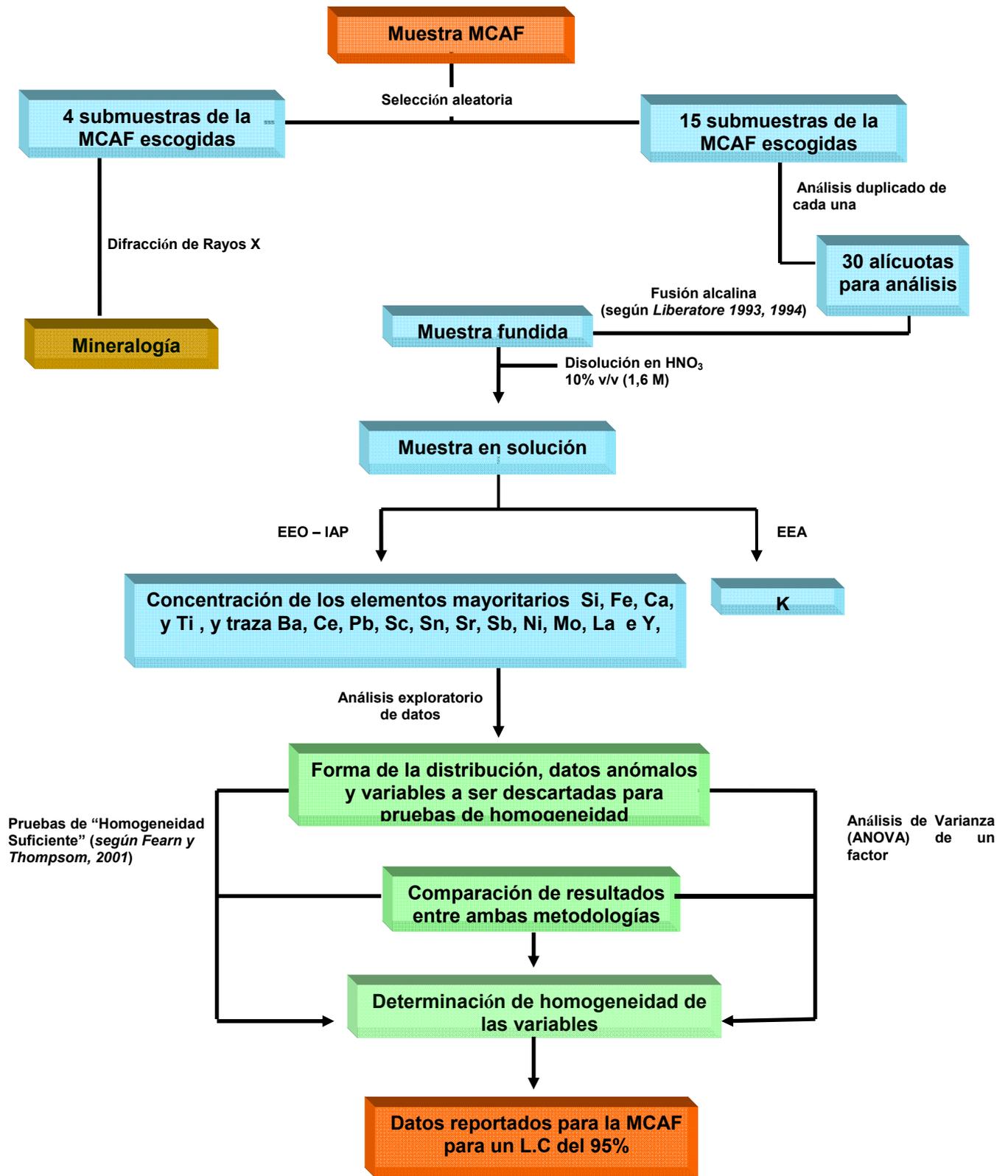


Figura 10. Esquema simplificado del diseño metodológico empleado en el presente trabajo

Es importante mencionar que las muestras simples que dieron origen a la muestra compuesta MCAF fueron trituradas, pulverizadas y tamizadas en un tamiz de 230 mallas (para garantizar la homogeneidad en el tamaño de grano) por Escorcía (2009), quien además estudió la distribución granulométrica y demostró la homogeneidad física de la muestra mediante pruebas estadísticas, e hizo las determinaciones de algunos atributos químicos.

Las muestras particulares fueron extraídas de las formaciones geológicas El Paraíso, Cerro Pelado, Pedregoso, Querales, Agua Clara, Socorro y Urumaco. Éstas corresponden a la sección Terciaria de la Cuenca Central de Falcón (Oligoceno Medio a Mioceno Tardío) y fueron obtenidas mediante la ejecución de un muestreo sistemático probabilístico durante diferentes investigaciones previas realizadas con distintas finalidades desde el año 2001, entre las que destacan estudios de quimioestratigrafía. Algunos de estos autores son Guerra (2002), Ávila y Fragiél, (2006), Villarroel (2007) y Guerrero (2008). Actualmente la MCAF se encuentra en el Laboratorio 201 de Geoquímica Orgánica del ICT – UCV. A continuación se presentan más detalladamente ambas etapas:

### **ETAPA DE LABORATORIO**

La etapa de laboratorio se dividió en varias fases a mencionar:

- El cuarteo de la muestra
- Selección de las submuestras para el análisis
- Determinación del contenido de humedad en la muestra.
- El tratamiento químico que involucró la preparación del metaborato de litio, fusión alcalina y disolución de las perlas.
- La determinación de la concentración de los elementos propuestos, que contempló el análisis por medio de las técnicas EEO-IAP y EEA (para K).
- La determinación de fases minerales presentes a través de la técnica de DRX.

## Cuarteo

El cuarteo se llevó a cabo mediante la utilización de un cuarteador universal tipo Jones que permitió que, a partir de 48 envases plásticos que contenían entre 450 y 500 g de muestra, se obtuvieran 216 envases plásticos cuya capacidad es 125 g de capacidad, con aproximadamente 100 g de muestra cada uno. Cada envase estaba identificado con un nombre, el cual se mantuvo luego del cuarteo; es decir, las porciones obtenidas llevan el mismo nombre de cada frasco cuarteado seguido de un número que indica la porción obtenida de dicha muestra.

El procedimiento del cuarteo consistió en tomar la cantidad total de un frasco, pasarlo por el Cuarteador de Jones para obtener 2 porciones. Cada una de las 2 porciones obtenidas, fue a su vez pasada por el cuarteador obteniendo otras 2 porciones de cada una. Así, en la mayoría de los casos, se obtuvieron 4 porciones de cada frasco grande que se envasaron en los frascos de 125 g de capacidad. Sin embargo, en los casos en los que la cantidad de muestra contenida en el frasco original excedía la capacidad de los otros 4 frascos pequeños, el residuo de esta se acumulaba junto con otros residuos de otras muestras en los que se presentó el mismo caso y se generaban muestras extras (ME). Seguidamente se ilustra el proceso con una de las muestras que fue cuarteada:

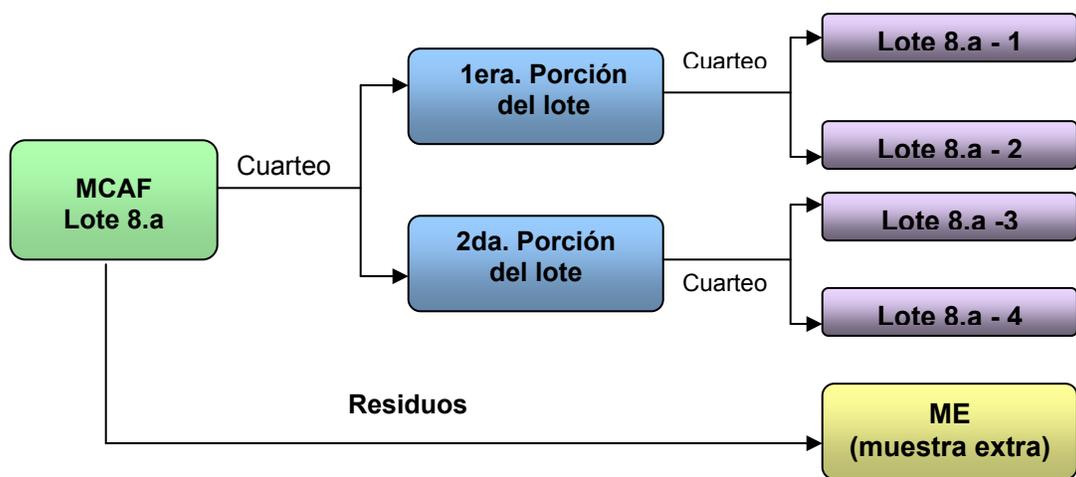


Figura 11. Diagrama ilustrativo del cuarteo realizado a las muestras.

### **Selección de las submuestras para el análisis**

Se seleccionaron 15 submuestras de la MCAF de manera aleatoria a partir de un generador de números aleatorios consultado directamente en la Web, en la dirección electrónica [www.random.org](http://www.random.org). Para ello, fueron enumerados los 216 frascos obtenidos del cuarteo, los cuales poseen un nombre específico, del 1 al 216 en forma aleatoria igualmente. El programa solicita un valor mínimo y uno máximo de muestras (que son, respectivamente, 1 y 216) antes de arrojar los números aleatorios dentro de estos límites. De esta manera se definieron cuales muestras serían las analizadas, tanto para la determinación del contenido de humedad, como para la determinación de las concentraciones elementales y evaluación de la homogeneidad.

La cantidad de submuestras obedece a que las pruebas de homogeneidad indican que al menos diez especímenes del total deben ser sometidos a dicha prueba (Fearn y Thompson, 2001), así como por minimizar los costos que todo el procedimiento involucra. Las 15 submuestras seleccionadas fueron analizadas por duplicado.

### **Determinación del contenido de humedad**

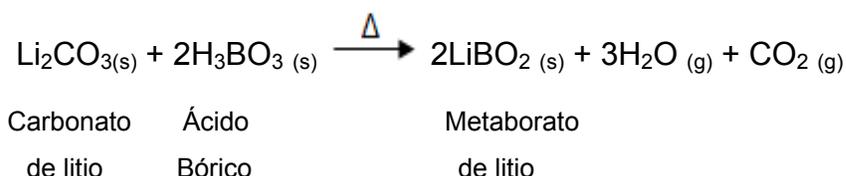
La determinación del contenido de humedad en la muestra fue realizada en las 15 submuestras seleccionadas, las cuales serían analizadas por duplicado. Esta determinación consistió en llevar a peso constante las alícuotas de las submuestras seleccionadas. Se pesó aproximadamente 1 g de muestra en crisoles de porcelana y se anotó el peso exacto de muestra y crisoles. Se introdujeron los crisoles en una mufla a 105 °C por 25 minutos; pasado este tiempo se extrajeron y dejaron enfriar un poco y se introdujeron en un desecador por 35 minutos. Se pesaron los crisoles más muestra nuevamente y se anotó la masa. Por diferencia se conoce el nuevo peso de la muestra, el cual se espera que sea menor debido a la pérdida de agua por evaporación. El procedimiento se repitió 4 veces en cuyo caso se observó un peso constante para cada una de las 15 alícuotas pesadas.

## Tratamiento químico

Se siguió el procedimiento descrito por Liberatore (1993 y 1994) en el *manual instrumental del ICP-AES de la Varian Australia Pt y Ltd*, en el cual se detalla el procedimiento de fusión de muestras geológicas, para análisis de elementos mayoritarios y traza. Este método es en esencia, similar para ambos casos.

### a) Preparación del metaborato de litio

En una capsula se pesaron aproximadamente 11,2 g de carbonato de litio y 18,4 g de ácido bórico; estos reactivos se mezclaron y homogeneizaron y se introdujo la mezcla en una mufla a 400 °C por espacio de 4 horas. Al cabo de los primeros 30 minutos se procedió a sacar la capsula de porcelana de la mufla y con la ayuda de un mortero de ágata se procedió a destruir los agregados formados debido a la reacción; se pulverizó y homogeneizó la mezcla. Pasado el tiempo estipulado, se retiró la capsula de la mufla, se dejó enfriar un poco y se guardó en un desecador hasta llegar a temperatura ambiente. Nuevamente se procedió a destruir los agregados formados y a pulverizar y homogeneizar la mezcla. Seguidamente se tamizó en una malla 230 (63 µm) de acero inoxidable para obtener un tamaño de grano fino y homogéneo. La siguiente ecuación describe la reacción química que ocurre:



Mezcla de boratos: La técnica se fundamenta en una mezcla de boratos que es preparada mezclando el metaborato de litio ( $\text{LiBO}_4$ ) y el tetraborato de litio ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) en una proporción 1:1, ambos en grado de pureza analítica (PA).

### b) Fusión de las muestras

En crisoles de grafito bien pulidos, se agregaron aproximadamente 0,625 g de la mezcla de boratos (fundente) y 0,125 g de la muestra y se homogeneizaron muy cuidadosamente. Los crisoles se colocaron en una mufla a 950 °C por 45 minutos. Se

generó una perla vítrea luego de la fusión. Los crisoles se colocaron en un desecador hasta llegar a temperatura ambiente.

c) Disolución de las muestras (perlas)

Se instaló un sistema de calentamiento utilizando una plancha, un beaker y un termómetro. Se mantuvo la temperatura entre 40 y 60 °C, la cual se controló mediante agua contenida en el beaker. Se colocó otro beaker con 50 mL de ácido nítrico 10% v/v (1,6 M), un agitador magnético y una perla de la muestra. Una vez disueltas las perlas, se procedió a filtrar la disolución para eliminar los posibles residuos, utilizando papel de filtro y embudo de tallo largo, y se aforó hasta 100 mL en balones previamente calibrados. Seguidamente se trasvasó la solución a un envase plástico previamente lavado con HNO<sub>3</sub> 10% e identificado con el nombre de la muestra y el número de la solución correspondiente. Este procedimiento se aplicó a cada muestra. Algunas imágenes generales del trabajo en el laboratorio se muestran a continuación:

a)



b)



Figura 12. a) Montaje experimental para la disolución de las perlas de las muestras y posterior filtrado para la eliminación de posibles impurezas. b) Muestras seleccionadas en solución.

La calibración de los balones aforados se llevó a cabo de la manera siguiente:

Se pesó el balón aforado de 100 mL, previamente lavado y seco, en una balanza analítica y se tomó nota del peso. Posteriormente se llenó con agua destilada hasta la marca de aforo y se pesó nuevamente tomando nota igualmente del nuevo peso. Por

diferencia entre ambas medidas se calculó la más de agua contenida en el balón y con la densidad del agua se calculó el volumen. Este procedimiento se realizó por cuatro veces para cada balón que fue calibrado, durante un mismo día. Seguidamente se realizó la corrección por flotación correspondiente para una temperatura del agua a 27°C.

### Determinaciones elementales

Las concentraciones elementales de Si, Fe, Ca, Ti, K, Ba, Pb, Sc, Sr, Mo, La e Y se determinaron por duplicado en cada submuestra, lo cual requirió de la preparación de 2 perlas por cada una para un total de 30 perlas de muestras. Las alícuotas fueron extraídas del envase de cada submuestra haciendo uso de una espátula bien limpia. Para ello, se estimó la masa necesaria para la preparación de cada perla de muestra (**0.125 g**) y se extrajo un aproximado de esta masa, se colocó en un vidrio de reloj igualmente bien limpio y se procedió a pesar la cantidad exacta deseada. Previo a la extracción de cada alícuota de cada envase, se procedió a agitar el mismo de una forma horizontal y giratoria, por espacio de un minuto, y seguidamente de manera vertical y giratoria por espacio de otro minuto. Se destapó el frasco, se inclinó un poco y se extrajo la alícuota de la parte central. Este procedimiento se repitió para ambas extracciones en todos los frascos ya que el análisis se realizó por duplicado. El procedimiento es ilustrado en la figura 13.

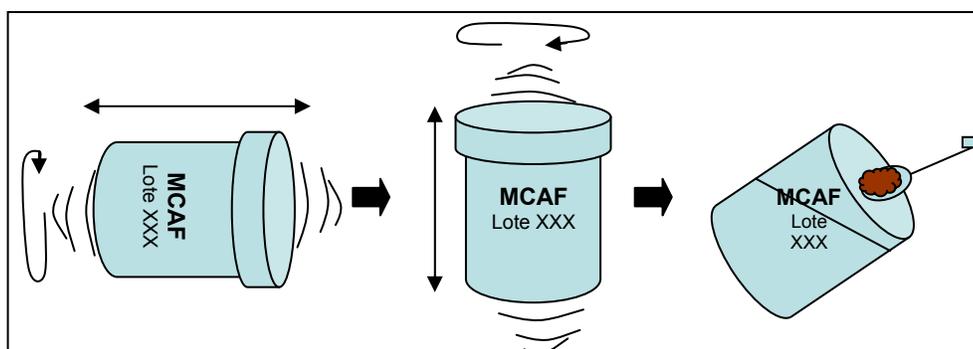


Figura 13. Ejemplo ilustrativo de la extracción de la alícuota para el análisis químico.

Los análisis se realizaron mediante las técnicas de EEO-IAP y EEA-llama para el caso del *K*, ya que este presentó mucha variación al medirse en el equipo de plasma. En la técnica de EEO-IAP se empleó un equipo marca Horiba Jobin-Ybon modelo ULTIMA 2 (fig. 14), que utiliza como plasmógeno el gas argón (Ar). La técnica se fundamenta en la introducción de una muestra líquida hacia un plasma de argón creado a través de un generador de radiofrecuencia en el que la energía del plasma permite la excitación de los electrones de todos los constituyentes de la muestra. Luego de volver a su estado fundamental, la energía emitida por los electrones, debido a la excitación, es en forma de radiación electromagnética en la zona (UV/Visible) del espectro donde, la intensidad de dicha radiación, es directamente proporcional a la concentración del elemento en la muestra (Montaser y Strasheim, 1998).



Figura 14. Equipo de EEO-IAP, Horiba Jobin – Ybon Modelo ULTIMA 2

Por su parte, la determinación de *K* se realizó mediante la técnica de EEA-llama en un equipo marca Perkin Elmer, modelo 200 (Fig. 15); el gas que utiliza el equipo es gas acetileno. La técnica está basada en la atomización del analito en matriz líquida y que utiliza comúnmente un nebulizador pre-quemador (o cámara de nebulización) para crear una niebla de la muestra y un quemador con forma de ranura que da una llama con una longitud de trayecto más larga. La niebla atómica es desolvatada y expuesta a una energía a una determinada longitud de onda emitida por una Lámpara de Cátodo

huevo construida con el mismo analito a determinar o una con lámpara de descarga de electrones (EDL), (Skoog *et al*, 2001).

Previo a las determinaciones, fueron analizados varios materiales de referencia certificados de rocas, tales como: el DRN (diorita), el GA (granito), el ZW-C (zinwaldita) y el UBN (serpentinita) permitiendo verificar el funcionamiento correcto de los equipos y su calibración.



Figura 15. Equipo de EEA, Perkin Elmer, modelo 200

Cada determinación elemental en la muestra, realizada con los equipos, se llevó a cabo de manera intercalada con materiales de referencia para evaluar la exactitud y precisión de las determinaciones analíticas.

### **Determinación mineralógica**

Esta determinación se realizó en 3 submuestras seleccionadas igualmente al azar en un equipo de Difracción de Rayos X (DRX) marca Siemens, modelo AXS Bruker D8 Advance, el cual puede observarse en la figura 16.

La técnica de Difracción de Rayos X se basa en la ley de Bragg. Cuando un haz de rayos X pasa por un átomo, su campo eléctrico acelera los electrones y les comunica un modo vibracional. Una carga eléctrica en oscilación induce una serie de ondas

electromagnéticas. Las ondas que irradia cada electrón tienen la misma frecuencia ( $\nu$ ) y longitud de onda ( $\lambda$ ) que el haz de rayos X que la origina. La superposición de ondas difundidas por cada uno de los átomos da lugar a la difracción, sus intensidades se suman en alguna dirección y se anulan en otra, según estén o no en fase. (Skoog *et al*, 2001). Los análisis pueden tardar entre 20 a 60 minutos. El uso de esta técnica permitió realizar la comprobación y asociación entre la composición química y mineralógica de la muestra, partiendo del supuesto de que la mineralogía debe corresponderse con la composición química y viceversa.



Figura 16. Equipo de DRX, marca Siemens, modelo AXS Bruker D8 advance

## **ETAPA DE TRATAMIENTO ESTADÍSTICO DE LOS DATOS QUÍMICOS Y PRUEBAS DE HOMOGENEIDAD**

Inicialmente fueron calculados los estadísticos de promedio, mediana, desviación estándar, valor mínimo, máximo, coeficiente de variación y límite de confianza para un 95%, algunos de los cuales fueron utilizados para realizar las distintas pruebas mencionadas a los datos de las variables.

## **Análisis exploratorio de los datos y pruebas de normalidad**

Para el análisis exploratorio de datos se emplearon los paquetes estadísticos STATISTIC 7.0 Y NCSS 2000, mediante los cuales se realizaron los histogramas de frecuencia y cajas gráficas que permitieron detectar datos anómalos y visualizar la distribución que estos presentan. Los histogramas de frecuencia se realizaron para el conjunto de datos de cada variable y por par de datos dentro del conjunto de datos de la variable.

Adicionalmente, se utilizó Microsoft Excel para aplicar una herramienta de la estadística paramétrica a cada variable, se trata de la prueba estadística de normalidad *Shapiro – Wilks*. Esta prueba se aplica para verificar la distribución normal de un conjunto de datos provenientes de muestras pequeñas. La misma se fundamenta en establecer una hipótesis que asume que los datos presentan una distribución normal. A partir de un estadístico calculado y un valor crítico o teórico, y la comparación directa entre ellos, se puede aceptar o refutar hipótesis de normalidad. Se necesita verificar que el valor calculado sea mayor que el valor teórico para que se acepte la hipótesis (González B, 2006). El procedimiento detallado se muestra en el *Apéndice A-4*.

### **Datos anómalos**

Los *Contraste de Dixon* (o contraste Q) y Grubbs para  $P=0,05$ , fueron aplicados al conjunto de datos de cada variable para evaluar datos anómalos dentro de estos. El contraste de Dixon se basa en la comparación de una medida sospechosa comparando la diferencia entre ella y la medida más próxima con el intervalo de medidas. La hipótesis estipulada ( $H_0$ ) establece que todas las medidas proceden de la misma población. Sin embargo, esto se corrobora calculando el estadístico Q. Si el valor de Q supera el valor crítico se rechaza el valor sospechoso (Miller y Miller, 2002). El valor de Q se calcula como sigue:

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

Ecuación (11)

Por su parte, el *Contraste de Grubbs* compara la desviación entre el valor sospechoso y la media muestral, con el valor de la desviación estándar ( $s$ ), de la muestra. Esta desviación estándar se calcula incluyendo el valor sospechoso (Miller y Miller, 2002). La hipótesis establecida es igual a la que se establece en el Contraste de Dixon y los datos de valores críticos, que toman en cuenta el tamaño muestral y el valor de  $P$ , se encuentran en los textos de estadística. El estadístico se calcula de la siguiente manera:

$$G = |\text{valor sospechoso} - \bar{x}| / s \quad \text{Ecuación (12)}$$

Si el valor calculado de  $G$  supera al valor crítico, se rechaza la hipótesis de que el dato sospechoso no es anómalo.

Ambas pruebas fueron aplicadas a los promedios de los pares de datos de los 15 análisis realizados por duplicado, y en ambas pruebas se admitió un máximo de 1 dato anómalo a rechazar en el caso que de no se aceptara la hipótesis de partida. En el caso en que se presentaran dos o más datos anómalos se procedió a no descartar ninguno de los datos. Los valores críticos para estos contrastes se encuentran en los textos de estadística.

### **Pruebas de homogeneidad**

Los análisis químicos se realizaron por duplicado a 15 submuestras seleccionadas al azar, lo cual corresponde a la obtención de 30 datos de concentración para cada una de las variables que se evaluaron y un poco menos en aquellos casos en los que se detectaron valores anómalos y fueron rechazados. Las pruebas de homogeneidad de las variables se llevaron a cabo empleando una metodología propuesta por Fearn y Thompson (2001) que permite establecer la “homogeneidad suficiente” o no para una determinada variable de acuerdo al resultado arrojado en distintas pruebas que se realizan. Este procedimiento se aplicó a cada una de las variables determinadas y se describe a continuación en varios pasos:

- a. Se calculó la suma  $S_1$  y la diferencia  $D_1$  para todos los duplicados de los análisis realizados para cada variable en la muestra.
- b. Se calculó la suma de los cuadrados de la diferencia  $\sum D_1^2$  de todos los duplicados.
- c. Se aplicó la *prueba estadística de Cochran* para evaluar los datos anómalos que se presenten en el conjunto de datos, a partir de los valores de  $D_1^2$  de los pares de datos de cada variable evaluada. Esta prueba consiste en calcular el estadístico (C) siguiente:

$$C = D_{máx.}^2 / \sum D_1^2, \quad \text{Ecuación (13)}$$

y comprobar si se acepta o rechaza la hipótesis que establece el supuesto de que el dato evaluado no es anómalo, a partir de la comparación entre el valor de  $C$  y el valor crítico el cual depende del tamaño muestral y el valor de  $P$  (Dixon y Massey, 1965). Igualmente, el máximo permitido de datos a desechar en el caso de refutarse la hipótesis, fue de un dato. Se aplicó la prueba para un  $P=0,05$ .

- d. Se realizó el cálculo de la varianza analítica ( $MS_w$ , también conocida como la variación intramuestra) como sigue:

$$MS_w = \sum D_1^2 / 2m \quad \text{Ecuación (14)}$$

Donde  $m$  corresponde al número de muestras analizadas por duplicado.

- e. Posteriormente se calculó la varianza de la suma ( $V_s$ ):

$$V_s = \sum (S_i - \bar{S})^2 / (m - 1) \quad \text{Ecuación (15)}$$

Donde:  $\bar{S} = (1/m) \sum S_i$  Ecuación (16)

- f. Con este dato, se obtuvo  $MS_B$  (o varianza intermuestra) de la manera siguiente:

$$MS_B = V_s / 2 \quad \text{Ecuación (17)}$$

- g. La varianza analítica ( $S_{analítica}^2$ ) fue estimada con el valor de  $MS_w$ :

$$S_{analítica}^2 = MS_w$$

- h. La varianza del muestreo ( $S^2_{\text{muestreo}}$ ), por su parte, se estimó de la siguiente manera:

$$S^2_{\text{muestreo}} = (MS_B - MS_w) / 2 \quad \text{Ecuación (18)}$$

- i. Se calculó la varianza permisible ( $\sigma^2_{\text{permisible}}$ ):

$$\sigma^2_{\text{permisible}} = (0,3 \times \sigma_p) \quad \text{Ecuación (19)}$$

Donde  $\sigma_p$  es la “desviación estándar del propósito”. El cálculo de este dato se puede realizar de distintas maneras. Sin embargo, el Protocolo Harmonizado de la IUPAC para las pruebas de aptitud (“*proficiency*”) en Laboratorios de Química Analítica, establece una expresión general para el cálculo de este valor y se realiza de la siguiente manera:

$$\sigma_p = 0.02X_a^{0,8495} \quad \text{Ecuación (20)}$$

Donde  $X_a$  corresponde al promedio del analito y tanto este valor como el valor resultante de  $\sigma_p$ , son expresados como fracción de masa y utilizando las mismas unidades (Thompson *et all*, 2006).

- j. Por último, se calculó el estadístico **c** de la forma siguiente:

$$c = F_1 \cdot \sigma^2_{\text{permisible}} + F_2 \cdot S^2_{\text{analitica}} \quad \text{Ecuación (21)}$$

Donde  $F_1$  y  $F_2$  corresponden a valores críticos o teóricos tabulados para un determinado valor de  $P$  ( $P = 0,05$  en este caso) llamados factores, que se emplean al calcular el estadístico **c** para pruebas de homogeneidad de materiales. Una tabla resumen de los valores de estos factores que dependen del tamaño de muestra es mostrado en el *Apéndice A-9*, tabla 16.1.

La prueba de “homogeneidad suficiente” establece la hipótesis de que la varianza del muestreo es menor que la varianza permisible ( $S^2_{\text{muestreo}} < \sigma^2_{\text{permisible}}$ ). De tal manera que si se cumple que la varianza del muestreo es menor que el estadístico **c** ( $S^2_{\text{muestreo}} < c$ ),

se acepta la hipótesis planteada y el material es homogéneo, o al menos, no hay evidencia de heterogeneidad en el mismo, para la variable analizada.

### **ANOVA de un factor**

La prueba de homogeneidad también fue realizada llevando a cabo el análisis de la varianza por medio del uso del paquete estadístico STATISTIC 6.0. El objetivo de esto, fue el de comparar la información obtenida con el empleo de esta herramienta y la obtenida por con los cálculos explicados en la sección anterior para evaluar la homogeneidad de las variables en el material. Las técnicas de ANOVA se basan en la comparación de más de dos medias poblacionales  $\mu$ , donde las hipótesis de interés son  $H_0: \mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = \dots = \mu_n$ , contra la hipótesis  $H_a$ : al menos dos de las  $\mu_i$  son diferentes (Devore J., 2001).

El procedimiento detallado de la aplicación de esta prueba estadística fue descrito en la revisión bibliográfica y los datos obtenidos a partir de ella se muestran la sección de resultados.

## 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se presentan los resultados obtenidos en la determinación elemental y mineralógica de la Muestra Compuesta de Arcillitas de Falcón (MCAF), así como los obtenidos en la evaluación de la homogeneidad química que presentan los elementos determinados a través de su concentración, los cuales constituyeron las variables de estudio.

Antes de presentar los resultados generales de los datos obtenidos de las mediciones, es importante mencionar que, producto del cuarteo del contenido de los frascos en los que inicialmente se encontraba la muestra.

Se obtuvieron 4 frascos o envases de aproximadamente 100 gramos cada uno (llamados porciones) a partir de cada frasco grande y muestras extras, identificadas como ME, debido a que el contenido de un frasco grande excedía la cantidad que podían contener los 4 frascos pequeños, algunos de las cuales, casualmente entraron dentro de la selección aleatoria de las submuestras que fueron analizadas.

La importancia de realizar el cuarteo radicó en obtener una redistribución de la muestra contenida en cada frasco grande y garantizar que todas las porciones presenten las mismas características del total, así como el hecho de disminuir las cantidades contenidas para cada frasco debido a que, para efectos de llevar a cabo análisis químicos e incluso análisis mineralógicos, las alícuotas que se extraen de cada frasco son mínimas y son representativas del contenido total del envase del cual son extraídas, esto, en respuesta a los avances tecnológicos que representan los equipos de análisis que actualmente se utilizan, los cuales logran extraer una gran información a partir de alícuotas muy pequeñas. Por otro lado, la selección aleatoria garantizó que cualquiera de los frascos pudiera ser seleccionado con la misma probabilidad sin que existiera alguna selectividad por algunos de éstos que pudieran representar un sesgo en el procedimiento y que causara incluso dudas sobre la extrapolación de los resultados obtenidos a la muestra total la cual está constituida por 216 frascos pequeños. Las submuestras seleccionadas para los análisis fueron las siguientes:

Tabla 5. Submuestras seleccionadas aleatoriamente

Análisis	Submuestras
Químico	Lote 2.b-4, 4.f-1, 8.a-3, 2.b-3 9.a-1, 10.d-3, 7.a-1, 10.d-1 6.c-3, 5.c-4, 5.c-2, 6.b-4. Muestras extras (ME) ME-C2, ME-D3, ME-C3
Mineralógico	Lote 10.b-2, 5.b-3, 9.b-2 Muestra extra ME-C3

En la tabla 18 del apéndice A-4, se muestran igualmente los códigos de las muestras seleccionadas, así como la codificación y el nombre de las soluciones que se prepararon.

### Contenido de humedad

Los resultados obtenidos en la determinación del contenido de humedad permitieron establecer un valor promedio de la humedad presente en la muestra expresado como porcentaje de agua (% de H<sub>2</sub>O) de un  $2,5 \pm 0.2$  %. Es importante destacar que esta determinación se realizó en las 15 submuestras seleccionadas aleatoriamente, que son las mismas que se emplearon en la determinación por duplicado de la concentración de los elementos, obteniendo una variabilidad entre ellas relativamente baja y constante.

En la tabla 17 del *Apéndice A-3*, se presentan los nombres o códigos de las submuestras seleccionadas y los valores de humedad obtenidos para cada una por separado.

El contenido de agua en la muestra se asocia a la humedad ambiental presente en el lugar de almacenamiento de este material y muy probablemente a la composición mineralógica que presenta la muestra. Esto permite indicar que, al tratarse de una muestra de arcillitas, su composición mineral contiene, entre otros minerales, algunos tipos de arcillas que dependiendo del tipo que sea, tienden fácilmente a hidratarse (arcillas expansivas o 2:1), adsorbiendo el agua de la humedad presente en el ambiente.

El objetivo principal de esta determinación fue el de reportar los datos de concentración de las variables en base seca. Es decir, el contenido de agua presente en la muestra variará dependiendo de la época del año en que se realicen los análisis, cuya cantidad será mayor para épocas de lluvia y menor para épocas de sequía debido a la capacidad de adsorción de las arcillas.

### **Determinaciones elementales**

Los análisis elementales realizados a la muestra, a partir de las técnicas analíticas de EEO-IAP y EEA-llama (para el caso del K), permitieron conocer las concentraciones para la mayoría de los elementos propuestos a determinar en los objetivos de este trabajo. Aquellos que no pudieron ser detectados mediante las técnicas mencionadas se reportan como no determinados (*N.d.*). Previo a la realización de los análisis por duplicado de las 15 submuestras, se realizó un barrido en el equipo de ICP con una de las submuestras escogida al azar, lo cual permitió corroborar cuales elementos presentaron una intensidad de la señal detectable y cuales no (mediante el cálculo de 1,5 veces el valor *Background Equivalent Concentration* o BEC, que reporta el equipo de análisis), y contar con un estimado de la concentración de los elementos de interés a fin de seleccionar los materiales de referencia que serían empleados. Los valores del BEC para los elementos determinados se encuentran reportados en la tabla 26, *Apéndice B-1*, del presente trabajo.

La cantidad promedio de muestra utilizada para el análisis químico fue de aproximadamente  $0,125 \pm 0,0001$  g. La forma del movimiento del frasco, previo a la extracción de la alícuota, permitió, en teoría, obtener una uniformidad en la distribución de las partículas del material contenido en el frasco, permitiendo realizar una extracción adecuada y lo más fielmente representativa posible del material total para cada submuestras (identificado como lote). Este procedimiento es importante, ya que es posible que en las muestras sólidas se presente segregación que presente el material, lo cual conlleva a una heterogeneidad física del mismo desde el punto de vista de la distribución del tamaño de partículas. En estos casos, es de esperarse que los resultados de análisis químicos presenten un cierto grado de heterogeneidad que

puede ser mayor o menor dependiendo de la mayor o menor segregación ocurrida en el material y como consecuencia, la extracción de una alícuota no representativa lo cual demuestra la importancia que tiene la homogeneidad física dentro del material y la estabilidad en cuanto a obtener datos de valores químicos reproducibles con relación a la varianza asociada al muestreo.

Los elementos que pudieron ser determinados mediante el análisis químico, fueron los mayoritarios Si, Fe, Ca, Ti y K y los traza Ba, Pb, Sc, Sn, Mo, La e Y, mientras que los elementos Ni, Ce y Sb no se detectaron. Aparte de esto, se reporta la concentración del elemento Sr, el cual no fue propuesto a determinar inicialmente.

Es importante mencionar que previo a establecer los valores promedios de concentración de cada elemento, se aplicó un análisis exploratorio de los datos, evaluando la forma de la distribución que estos presentaron por elemento (variable) y se aplicaron pruebas estadísticas de tratamiento de datos anómalos y “test” de normalidad.

Los resultados generales obtenidos del análisis exploratorio de datos (AED) permitieron conocer la distribución que presentan los datos por cada variable analizada. Se graficaron histogramas de frecuencia y cajas gráficas (los cuales permitieron detectar posibles valores anómalos, posteriormente tratados), a partir de los paquetes estadísticos STATISTIC 6.0 y NCSS 2000. Seguidamente se muestran dos histogramas y dos cajas gráficas obtenidas para algunas de las variables de interés en la MCAF. El resto de los gráficos son mostrados en el *Apéndice A-1 y A-2*.

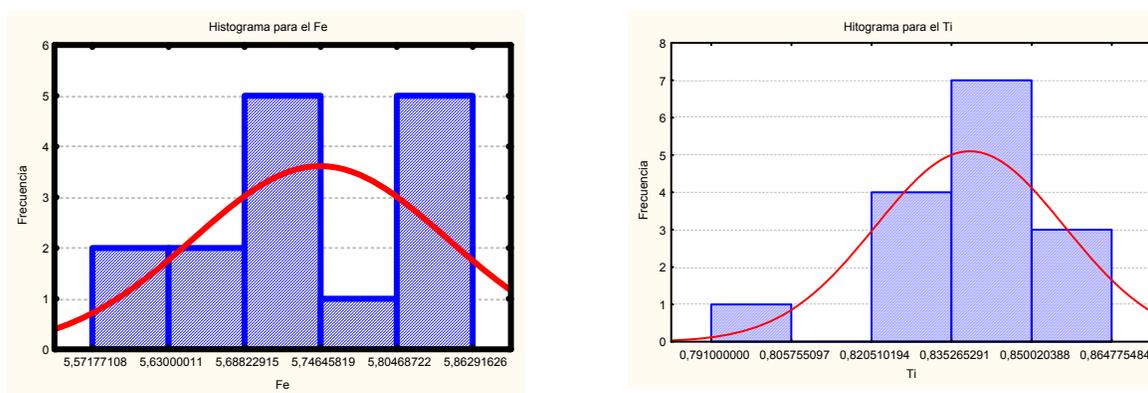


Figura 17. Histogramas obtenidos para las variables Fe y Ti en la muestra MCAF.

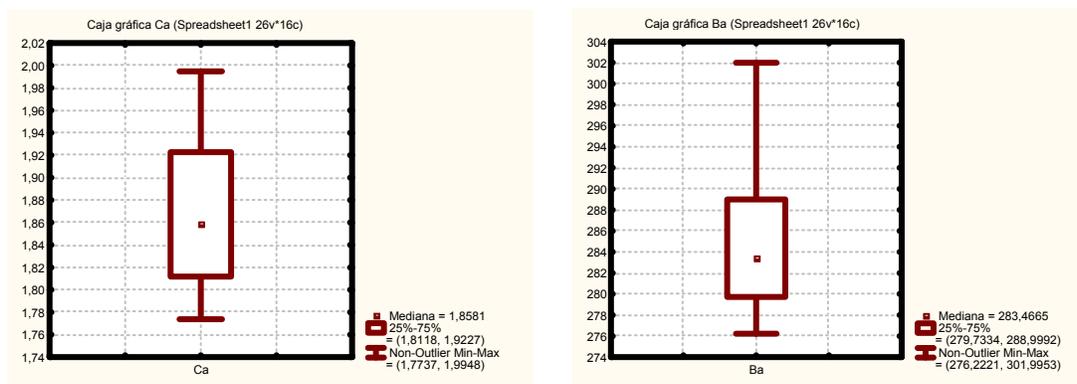


Figura 18. Cajas gráficas obtenidas para las variables Ca y Ba en la muestra MCAF.

En éstas, es posible observar que el conjunto de datos no presenta una distribución cerrada sino más bien amplia para la mayoría de las variables y que en algunos casos (tal como el caso del Sn) parecieran existir 2 poblaciones de datos para una misma variable. Este hecho está directamente relacionado con la presencia de datos anómalos y a la precisión obtenida entre las 15 medidas duplicadas realizadas por cada variable. Sin embargo, para corroborar el tipo de distribución que éstas presentaron, se aplicó la prueba de normalidad de Shapiro & Wilk para un  $P= 0,05$ , indicando ésta que para todas las variables en estudio se acepta la hipótesis de la distribución normal del conjunto de datos, a partir del cumplimiento de la prueba de hipótesis que establece que  $W_{\text{calculado}} > W_{\text{teórico}}$ , permitiendo por tanto establecer que todas las variables presentan una distribución normal.

En la tabla 6, se resumen los resultados que se obtuvieron de los estadísticos calculados y la hipótesis planteada, mientras que en el *Apéndice A-5*, tabla 19, se pueden observar más detalladamente los datos obtenidos para esta prueba por variable.

Tabla 6. Resultados de la aplicación de la prueba de normalidad Shapiro & Wilks a los datos

Variable	Wcal.	W teór.	Resultado
<b>Si</b>	0,935	0,881	Distribución normal
<b>Fe</b>	0,918	0,881	"
<b>Ca</b>	0,957	0,881	"
<b>K</b>	0,883	0,881	"
<b>Ti</b>	0,904	0,881	"
<b>Ba</b>	0,906	0,881	"
<b>Pb</b>	0,948	0,881	"
<b>Sc</b>	0,946	0,881	"
<b>Sn</b>	0,936	0,881	"
<b>Sr</b>	0,889	0,881	"
<b>La</b>	0,915	0,081	"
<b>Mo</b>	0,937	0,881	"
<b>Y</b>	0,950	0,881	"

De acuerdo con los datos mostrados en la tabla 6, es posible observar que todas las variables presentan un valor de  $W_{\text{Calculado}}$  levemente superior al  $W_{\text{Teórico}}$  y que para el caso específico del K, este es prácticamente el mismo. Ciertamente al ser mayor al  $W_{\text{Teórico}}$  se acepta la hipótesis de normalidad en la distribución, sin embargo, lo cercano de estos datos al  $W_{\text{Teórico}}$  puede ser un reflejo de lo amplio, y en algunos casos, poca simetría de la distribución del conjunto de datos para cada variable. Los casos como el Pb, Ca, Sc e Y son los que presentan los valores más altos de  $W_{\text{Calculado}}$ .

Esta determinación fue de especial importancia en la etapa de tratamiento de los datos, ya que permitió establecer y llevar a cabo la aplicación de la prueba de homogeneidad de las variables (mediante cualquiera de las dos formas mencionadas en la metodología experimental), ya que este es un requerimiento necesario para realizar dicha pruebas cuando se evalúa una variable específica en un material determinado.

Por otro lado, fueron detectados algunos datos anómalos a partir del análisis exploratorio de los datos. Los casos específicos se presentaron para las variables K, Ti, Ba y Pb, en cuyos casos, fueron aplicados los contrastes estadísticos de Dixon y Grubbs a un  $P=0,05$ , que permitieron corroborar si efectivamente debían ser desechados o no los datos sospechosos. Tanto para estas variables como para el resto se aplicaron ambos contrastes. En el caso de las variables que no presentaron datos sospechosos, se evaluaron sus valores extremos (mínimo y máximo) pudiendo determinar si efectivamente correspondían a datos válidos o sospechosos no considerados como tal en un principio.

De acuerdo este tratamiento, se encontró que los valores dudosos presente en K, Ti, Ba y Pb resultaron anómalos para el Contraste de Grubbs (tabla 7), mientras que para el Contraste de Dixon, sólo en el Pb se encontró que el dato era considerado como un dato anómalo (tabla 8). Por su parte, la evaluación de los valores extremos con ambos contrastes, para aquellas variables en las que no se observó anomalía en los datos, mostraron efectivamente, para cada variable, que todos los datos proceden de la misma población, es decir, no hay evidencia de que los datos sean anómalos.

En este sentido, se obtuvieron resultados de ambas pruebas estadísticas que coinciden en más de un 90% de la información que suministra cada contraste por separado, respecto al rechazo de un dato de dudosa procedencia. No obstante, se utilizó la información suministrada por el contraste de Grubbs, debido a que representa un contraste más sensible a la variación por la presencia de estos que toma en consideración tanto el promedio como la desviación estándar, ambos afectados por el dato anómalo. El contraste de Dixon no considera el promedio ni la desviación estándar sino valores extremos y cercanos al considerado como anómalo, a cuyo dato, pueden estar asociados otros valores sospechosos que puedan ser muy similares a estos. Además, según Miller y Miller (2002), este contraste es el más recomendado por la Organización Internacional de Estandarización (ISO, por sus siglas en inglés), para el tratamiento de datos anómalos.

Tabla 7. Resultados obtenidos para el Contraste de Grubbs

		Variable	Valor		Valor de G calculado	Valor Crítico. de G (P=0,05)	Resultado	
Mayoritarios (%)	*SiO <sub>2</sub>	Mínimo	70,8		2,35	2,41	Dato aceptado	
		Máximo	75,8		2,17		Dato aceptado	
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mínimo	5,57		1,80	2,41	Dato aceptado	
		Máximo	5,86		1,22		Dato aceptado	
	CaO	Mínimo	1,77		1,52	2,41	Dato aceptado	
		Máximo	2,00		2,22		Dato aceptado	
	K <sub>2</sub> O	Mínimo	1,85		1,04	2,41	Dato aceptado	
		Máximo	2,17		2,46		<b>Dato rechazado</b>	
	TiO <sub>2</sub>	Mínimo	0,79		2,75	2,41	<b>Dato rechazado</b>	
		Máximo	0,87		1,52		Dato aceptado	
	Traza (ppm)	Ba	Mínimo	276		1,22	2,41	Dato aceptado
			Máximo	302		2,62		<b>Dato rechazado</b>
Pb		Mínimo	8,20		0,47	2,41	Dato aceptado	
		Máximo	178		3,58		<b>Dato rechazado</b>	
Sc		Mínimo	11,4		1,61	2,41	Dato aceptado	
		Máximo	11,8		1,56		Dato aceptado	
Sn		Mínimo	183		0,061	2,41	Dato aceptado	
		Máximo	231		0,004		Dato aceptado	
Sr		Mínimo	139		1,90	2,41	Dato aceptado	
		Máximo	149		1,59		Dato aceptado	
La		Mínimo	0,939		1,86	2,41	Dato aceptado	
		Máximo	10,5		1,33		Dato aceptado	
Mo		Máximo	0,76		1,49	2,41	Dato aceptado	
		Mínimo	4,67		2,27		Dato aceptado	
Y		Máximo	27,4		1,92	2,41	Dato aceptado	
		Mínimo	29,92		1,40		Dato aceptado	

\* Prueba realizada a los datos experimentales obtenidos sin la corrección de errores sistemáticos.

Este aspecto se menciona más adelante en esta discusión.

Tabla 8. Resultados obtenidos para el Contraste de Dixon (o Contraste Q)

	Variable	Valor		Valor de Q calculado	Valor Crítico. de Q (P=0,05)	Resultado	
Mayoritarios (%)	*SiO <sub>2</sub>	Mínimo	70,8	0,35	0,53	Dato aceptado	
		Máximo	75,8	0,30		Dato aceptado	
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mínimo	5,57	0,054	0,53	Dato aceptado	
		Máximo	5,86	0,023		Dato aceptado	
	CaO	Mínimo	1,77	0,065	0,53	Dato aceptado	
		Máximo	2,00	0,32		Dato aceptado	
	K <sub>2</sub> O	Mínimo	1,85	0,004	0,53	Dato aceptado	
		Máximo	2,17	0,31		Dato aceptado	
	TiO <sub>2</sub>	Mínimo	0,79	0,46	0,53	Dato aceptado	
		Máximo	0,87	0,096		Dato aceptado	
	Traza (ppm)	Ba	Mínimo	276	0,010	0,53	Dato aceptado
			Máximo	302	0,43		Dato aceptado
Pb		Mínimo	8,20	0,018	0,53	Dato aceptado	
		Máximo	178	0,89		<b>Dato rechazado</b>	
Sc		Mínimo	11,4	0,094	0,53	Dato aceptado	
		Máximo	11,8	0,074		Dato aceptado	
Sn		Mínimo	183	0,061	0,53	Dato aceptado	
		Máximo	231	0,004		Dato aceptado	
Sr		Mínimo	139	0,30	0,53	Dato aceptado	
		Máximo	149	0,032		Dato aceptado	
La		Mínimo	0,939	0,18	0,53	Dato aceptado	
		Máximo	10,5	0,027		Dato aceptado	
Mo		Máximo	0,76	0,14	0,53	Dato aceptado	
		Mínimo	4,67	0,27		Dato aceptado	
Y		Máximo	27,4	0,11	0,53	Dato aceptado	
		Mínimo	29,92	0,065		Dato aceptado	

\* Prueba realizada a los datos experimentales obtenidos sin la corrección de errores sistemáticos.

Este aspecto se menciona más adelante en esta discusión.

Cabe destacar que se admitió el rechazo de máximo un dato considerado como anómalo por variable, porque se trabajó en todo momento con el par de datos de cada muestra. Esto quiere decir que al desechar un dato anómalo estaban siendo

eliminados 2 datos particulares que representan aproximadamente un 7% de la población de datos para cada variable:

$$2 \times 100 / 30 = \sim 7 \%$$

Desde otro punto de vista, este aspecto cobra aún más importancia tomando en consideración que la presencia de más de un dato confirmado como anómalo, a partir de las pruebas estadísticas realizadas, designan más bien un carácter de heterogeneidad de la variable dentro de la muestra, por lo cual, desechar más de un dato, involucra eliminar una porción considerable de la población de datos de la variable (> al 10%), aparte de ocultar o disimular el carácter heterogéneo, o un grado de este, que pueda presentar en la muestra. En los casos en los que existiese más de un dato que haya tenido que ser rechazado, se optaría por no eliminar ninguno y establecer a la variable como heterogénea en mayor o menor grado. No se encontró ningún caso de este tipo.

El tratamiento previo de los datos, a partir de las distintas pruebas estadísticas aplicadas, permitió establecer los valores promedios finales de concentración obtenidos a partir de los análisis de las variables por EEA-IAP y EEA –llama (K), a cada una de las cuales, se les procedió a determinar algunos parámetros descriptivos que incluyen el promedio, la desviación estándar, el coeficiente de variación, la mediana, la varianza, el límite de confianza (para un 95%) y los valores mínimo y máximo obtenidos. Estos datos son mostrados en la tabla 20, del *Apéndice A-6*. La tabla 10, se presenta más adelante en esta discusión y muestra los valores promedios de concentración obtenidos para los elementos determinados mediante los análisis químicos realizados, así como la desviación estándar. Estos datos corresponden al cálculo de la concentración de cada analito en muestra una vez conocida su concentración en solución.

Empleando materiales de referencia certificados, pudo evaluarse la exactitud del método analítico empleado bajo condiciones de repetibilidad. Es importante mencionar que la mayoría de los materiales de referencia empleados, reportan la concentración de los elementos para una masa y volumen que son el doble de la que se empleó en la investigación presente (0,125 g y 100 mL, respectivamente), lo que representa una variación del método analítico empleado. Ésta se determinó mediante la comparación

directa entre los datos de concentración reportados por los materiales de referencia y aquellos obtenidos mediante el análisis de estos por vía EEA-IAP y EEA- llama (para K). Fueron obtenidos al menos 4 resultados de análisis por cada material de referencia para cada variable analizada (que son las mismas que se estudian en este trabajo), contra un valor teórico (ó “valor verdadero”) de concentración reportado para estos para una masa y volumen determinados. En la tabla 28 del *Apéndice B-2*, se reportan los promedios de estas mediciones y los valores teóricos reportados para cada material de referencia que fue utilizado.

A continuación se presenta una tabla 9 en la que se muestra el error relativo para cada variable en los distintos materiales de referencia empleados para evaluar la exactitud del método cuyos valores de errores están asociados a las determinaciones analíticas realizadas.

Tabla 9. Error absoluto relativo para las medidas realizadas en los materiales de referencia.

Material de Referencia	% ERROR RELATIVO ABSOLUTO												
	Si	Fe	Ca	K	Ti	Ba	Pb	Sc	Sn	Sr	La	Mo	Y
ZWC-1	17	4	1	4*	40	4	70	4	23	27	50	14	8
DRN-1	17	4	5	4	6	11	70	57	-	9	91	10	15
GA	16	5	3	2	11	12	30	90	-	10	87	11	21
UBN	16	3	5	10**	27	7	5	36	-	58	-	-	99
DRN-2	20	6	4	X	1	10	74	56	X	8	91	15	12
ZWC-2	15	5	11	9	40	-	42	4	38	19	88	3	12

\* Empleando el MRC: DRN viejo.

\*\* Empleando el MRC: ZW-C viejo. Ver más detalles en el Apéndice B-2

- Error absoluto relativo mayor al 100%.

En términos generales, se pudo observar que los resultados obtenidos reflejan variaciones con relación a los valores reales reportados para estos materiales de referencia. Esto se presenta en mayor o menor magnitud dependiendo del material de

referencia empleado, la variable analizada y la magnitud de concentración de dicho elemento en la muestra (porcentaje, %, ó partes por millón, ppm). De esta manera, pudo evidenciarse que para los elementos traza esta dispersión fue más notable que para el caso de los elementos mayoritarios.

Estos datos se observan más detalladamente en la tabla 28 del *Apéndice B-2*, incluyendo la precisión entre las réplicas para cada variable analizada en los materiales de referencia.

Los elementos que presentan una buena exactitud dentro del conjunto de variables en estudio (con un EAR < 5%) en la mayoría de los materiales de referencia fueron específicamente el Fe, Ca y K mientras que los elementos Ti, Ba y Sc presentan estos resultados sólo para algunos de los materiales de referencia empleados.

Con relación al elemento Si, la concentración experimental promedio de este elemento en la muestra corresponde a 73,40%, sin embargo, se observa un error en la medición de este elemento para todos los materiales de referencia empleados, con una tendencia más o menos similar en todos los casos (tabla 29.1 del *Apéndice B-2*). Esto es evidencia de que a estas mediciones están asociados errores sistemáticos cometidos al realizar las determinaciones analíticas, tanto para los materiales de referencia empleados, como para las 15 submuestras MCAF analizadas y cuya cuantificación de dichos errores pudo calcularse a partir de las diferencias entre el valor teórico de Si reportado por cada material y los valores experimentales obtenidos de los análisis químicos de dichos materiales. Se obtuvo entonces un valor promedio para todos los materiales de referencia de un  $17 \pm 1,7\%$  (ver tabla 29.1 del *Apéndice B-2*). En esta tabla, se reflejan también las variaciones promedio obtenidas para cada material mientras que la tabla 29.2, del mismo apéndice, muestra los valores de concentración que representa este 17% con relación a las concentraciones de Si medidas de cada una de las submuestras seleccionadas para el análisis. Esto permitió entonces establecer el valor real de la concentración de Si en cada submuestra MCAF analizada y a su vez un valor promedio para la muestra en general que corresponde a un 61,26%. Cabe destacar que las pruebas estadísticas tanto de homogeneidad, como de análisis de varianza y de datos anómalos, fueron aplicadas para este elemento en función de

las concentraciones experimentales obtenidas y no a las concentraciones corregidas. No obstante, puesto que se trata de un valor fijo y proporcional de error, la reproducibilidad de las medidas no se ve afectada y por tanto las pruebas estadísticas pueden ser aplicadas a cualquiera de los conjuntos de datos del elemento (corregidos o no corregidos).

En el caso de los elementos traza, a manera generalizada, se tiene que el Ba, Sr, Mo e Y son los que presentan la mejor reproducibilidad en las mediciones pero el error absoluto relativo  $\leq 10\%$  sólo para tres de los seis materiales de referencia empleados en el caso del Ba y Sr, en dos materiales para el Mo y en uno para el elemento Y.

Los elementos traza con mayor exactitud son el Ba y el Sr y en menor medida el Mo e Y. No obstante, como se mencionó, esta clasificación depende básicamente del material de referencia utilizado porque como es visto en la tabla 9, si se detalla por separado cada material de referencia analizado, se verá que presenta un error relativo cercano o por debajo del 10% para la mayoría de las variables (en algunos de los materiales). Esto sugiere que con relación a este aspecto, que la precisión obtenida entre el conjunto de medidas en la muestra es más determinante que el parámetro de la exactitud.

Los elementos que presentaron una situación un poco más crítica desde el punto de vista de la exactitud fueron el Pb, Sn y La, ya que para ninguno de estos elementos se obtuvo exactitud con ninguno de los materiales de referencia. Sin embargo, aunque se presenta esta situación con relación a la exactitud, los valores también muestran que existe una buena precisión para todos los elementos mayoritarios y en la mayoría de los elementos traza en los materiales de referencia. Esto permitió tener una idea de la repetibilidad del método analítico ya que se analizaron varias veces los materiales certificados y los resultados permiten sugerir la obtención de una mejor garantía de este parámetro (exactitud) en la investigación realizada.

Es importante mencionar que el método analítico no se puede considerar como inexacto a modo general sino visualizarlo por variable, puesto que hay algunas de estas que si son exactas y otras que no. Por su parte, la reproducibilidad del método analítico, en un sentido estrictamente visualizado desde el punto de vista de las condiciones de

trabajo bajo las cuales se llevaron a cabo las determinaciones analíticas, es contrastante indicarla como de no reproducible. Sin embargo, en el caso particular, las causas de esto pueden ser muy variables y podrían estar asociadas a las modificaciones del método analítico, posiblemente la calidad de los materiales de referencia o soluciones estándares utilizados por el tiempo de almacenamiento que tienen, o probablemente debido a la matriz de la muestra, u otras causas que son desconocidas.

En relación a la precisión de las determinaciones de los analitos en la muestra, ésta pudo corroborarse a partir de los análisis por duplicado a cada muestra, así como por la obtenida por el conjunto de muestras entre si. El estadístico utilizado para la estimación de la dispersión entre los datos obtenidos fue la desviación estándar (estadístico comúnmente utilizado, según Miller y Miller, 2002) . Los datos son mostrados en la tabla 10.

Tabla 10. Datos de concentración elemental y desviación estándar de las medidas

	Elemento	Concentración promedio	Desviación estándar (s)
<b>%</b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	61,26	1,00
	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	5,75	0,10
	<b>CaO</b>	1,86	0,06
	<b>K<sub>2</sub>O</b>	1,93	0,07
	<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,84	0,01
<b>Ppm</b>	<b>Ba</b>	283,13	4,80
	<b>Pb</b>	17,04	5,81
	<b>Sc</b>	11,61	0,14
	<b>Sn</b>	210,27	16,40
	<b>Sr</b>	144,83	2,86
	<b>La</b>	6,49	2,99
	<b>Mo</b>	2,31	1,04
	<b>Y</b>	28,85	0,76
	<b>Ce</b>	N.d.	-
	<b>Ni</b>	N.d.	-
	<b>Sb</b>	N.d.	-

\* Nd= No determinados.

El valor de concentración y la desviación estándar que presenta cada elemento determinado permite indicar que se obtuvo una buena precisión para las concentraciones de todos los elementos mayoritarios y para algunos traza, con relación a la concentración que éstos presentan en la muestra.

En la tabla 10, se muestran los valores promedios de concentración obtenidos para cada elemento, así como su desviación estándar, a efectos de observar cuantitativamente la dispersión que estas mediciones presentan respecto a la media. En esta, es posible observar que en el caso de los elementos mayoritarios, todos presentan un bajo valor de desviación. En el caso de los elementos traza, los que mostraron una más alta precisión fueron Ba, Sc, Sr e Y; Sn por su parte, presenta una dispersión mayor que los cuatro casos anteriores, pero los que presentaron la mayor desviación estándar de todos, en orden creciente, fueron Pb, Mo y La (esto, de acuerdo a la concentración que se reporta para cada uno).

Si bien la desviación estándar permite obtener una medida general de la dispersión del conjunto de datos con relación a la media, se hace importante poder visualizar esta dispersión a nivel más detallado, tomando en consideración el objetivo primordial de esta investigación. Por esta razón, se calculó la precisión para resultados individuales para cada variable analizada empleando la ecuación 4 que establece que:

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

Para determinar la precisión se utilizaron todos los valores promedios obtenidos de cada par y se compararon con el promedio total. Estos datos se pueden visualizar más detalladamente en las tablas 31 y 32 del *Apéndice B-2*.

Los resultados encontrados para este parámetro calculado indican la existencia de una buena precisión de los datos, especialmente para los elementos mayoritarios, lo cual es coincidente con lo que se pudo observar con la desviación estándar; en tanto que, los elementos traza, si mostraron una mayor variabilidad. Estos datos de precisión obtenidos permitieron observar también, donde y para cuales variables se presenta una mejor precisión analítica.

La tabla 11 ilustra el procedimiento y muestra la precisión obtenida en cada determinación realizada así como la variabilidad entre los distintos lotes de muestra analizada, para el caso específico del silicio. En este caso, el valor promedio corresponde al 0,8 y representa un bajo porcentaje con relación a la concentración que se reporta para el elemento y cercano al valor de desviación estándar y coeficiente de variación calculados para la variable.

Tabla 11. Datos de precisión interfrasco e intrafrasco para el Si.

Si	
Submuestra	Precisión
Lote 2.b – 4	0,02
ME – C2	0,27
ME – D3	0,06
Lote 8.a – 3	0,67
Lote 9.a – 1	0,42
Lote 7.a – 1	0,43
Lote 4.f – 1	2,40
Lote 2.b – 3	0,55
Lote 10.d – 3	0,71
ME – C3	0,59
Lote 10.d – 1	2,59
Lote 6.c – 3	0,85
Lote 5.c – 4	0,88
Lote 5.c – 2	0,74
Lote 6.b – 4	0,74

De lo obtenido, se puede resumir para cada variable lo siguiente:

**Si, Fe, Ca, Ba, Ti, Sc:** Presentaron muy buena precisión donde la diferencias obtenidas según la ecuación son menores a 1 a excepción de dos medidas para el elemento Si.

**Sr, La, Mo e Y:** Presentan buena precisión con diferencias que oscilan entre 0,4 y 6.

**Ba, Pb, Sn:** Presentaron los valores más variables de precisión entre los lotes analizados. Sin embargo, para el elemento Ba se reportan uno de los valores más bajos de desviación estándar en relación a su concentración.

Los datos de precisión interfrasco e intrafrasco para cada variable y en cada submuestra pueden ser consultados en el *Apéndice B-2* para mayores detalles.

### **Homogeneidad química - Pruebas de homogeneidad**

Tal como se mencionó en la parte metodológica, esta prueba consistió en aplicar una metodología propuesta por Fearn y Thompson (2001) para pruebas de suficiencia de homogeneidad de materiales y también el análisis de varianza (ANOVA) de un factor, que comúnmente es la metodología utilizada para evaluar las variaciones entre muestras y dentro de la muestra. De acuerdo con los resultados obtenidos con la nueva metodología, se puede indicar que las variables estudiadas cumplen con los requisitos que permiten establecerlas como homogéneas en la muestra MCAF.

Si bien en la sección anterior donde se presentaron los resultados de concentración de las variables se indicó que el elemento Si presenta errores sistemáticos asociados a la determinación analítica, en la tabla 20, del *Apéndice A-6*, pueden observarse algunos estadísticos calculados para las variables y se muestra que el silicio presenta valores bastante bajos de desviación estándar, varianza y coeficiente de variación con relación a su valor de concentración promedio experimental sin corregir, los cuales representan 1,5; 1,7 y 2,0%, respectivamente de dicha concentración. Esto refleja una buena reproducibilidad o precisión en las determinaciones analíticas, y si bien, la calidad de los datos se mide principalmente por su precisión y exactitud, para efectos de pruebas de homogeneidad y según Valcárcel y Ríos, (1995), el parámetro más importante para estos fines es la precisión de los datos. Es por esto que las distintas pruebas de homogeneidad empleadas fueron aplicadas también para este elemento.

La metodología de la prueba de “homogeneidad suficiente” involucró el establecimiento y los cálculos de distintos parámetros que permitieron llevar a cabo las pruebas de homogeneidad y comprobar si serían aceptadas las hipótesis que en ella se establecen. La misma permitió evaluar la presencia de datos anómalos dentro del conjunto de

promedios de pares de datos de los 15 análisis por duplicados que se realizaron, a través del Contraste de Cochran para  $P=0,05$ .

Los resultados arrojados por la prueba estadística mencionada, indicaron que sólo para el caso del Sn se presentó un dato anómalo que fue excluido del conjunto total de datos de esa variable. Esta prueba estadística de Cochran igualmente compara entre un valor experimental y uno teórico y se fundamenta en una prueba de hipótesis donde se acepta o rechaza la hipótesis planteada de acuerdo con lo que resulte del estadístico calculado. Es importante señalar que la prueba se aplicó a todas las variables en estudio y que también se tomó en consideración solamente la eliminación de máximo un dato, por las mismas razones que se explicaron y argumentaron cuando se presentaron los resultados obtenidos en las pruebas de Dixon y Grubbs para datos anómalos.

En la tabla 12 se muestran los resultados generales obtenidos de la aplicación de esta prueba a las variables, mientras que en el *Apéndice A-9*, tabla 24, se muestra un ejemplo de cómo fue aplicada la misma, específicamente el caso de Sn.

Tabla 12. Datos generales obtenidos de la prueba de Cochran para datos anómalos en pruebas de homogeneidad.

Prueba de Cochran - Datos anómalos					
Variable	Dato evaluado	Suma de D2	Valor calculado	Valor Crítico 95%	Resultado
SiO <sub>2</sub>	23,29	110,60	0,21	0,47	Se acepta dato
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,31	0,77	0,47	0,47	Se acepta dato
CaO	0,09	0,39	0,23	0,47	Se acepta dato
K <sub>2</sub> O	0,15	0,21	0,68	0,54	Se rechaza dato
TiO <sub>2</sub>	0,004	0,02	0,24	0,54	Se acepta dato
Ba	1829,73	3954,24	0,46	0,54	Se acepta dato
Pb	505,59	2162,93	0,23	0,54	Se acepta dato
Sc	1,96	5,25	0,18	0,47	Se acepta dato
Sn	6397,64	10893,05	0,59	0,47	Se rechaza dato
Sr	247,72	550,28	0,45	0,47	Se acepta dato
Mo	18,13	53,31	0,34	0,47	Se acepta dato
La	86,95	407,53	0,21	0,47	Se acepta dato
Y	6,48	38,14	0,17	0,47	Se acepta dato

La variabilidad que se obtiene en la diferencia de cada par de resultados elevada al cuadrado ( $D^2$ ), necesaria para aplicar la prueba estadística de Cochran, está directamente relacionada con la precisión obtenida de los datos para cada par pero no entre estos promedios.

Esta prueba fue realizada para aquellos datos que presentaron el mayor valor de  $D^2$  dentro del conjunto de datos de cada variable. Los mayores valores de  $D^2$  se observan para los elementos traza Ba, Pb y Sn, que fueron aquellos que presentan mayor imprecisión. En tanto, que las diferencias obtenidas para los elementos mayoritarios y el resto de los traza, es, a modo general, bastante baja permitiendo realizar la prueba de homogeneidad a todos los datos de la variable.

En relación con la prueba de homogeneidad propiamente dicha, esta fue superada por el 100% de las variables en estudio. Lógicamente, las variables correspondientes a los elementos mayoritarios fueron las que pasaron la prueba de manera más eficiente, obteniéndose varianzas del muestreo igual a 0 para Si, Fe, Ca y Ti y de 0,002 para K. Para los elementos traza se determinó que Ba, Pb, Sc e Y, mostraron una varianza en el muestreo igual a 0, en tanto que, La, Mo y Sn presentaron los mayores valores de variación.

Puesto que la prueba de hipótesis de homogeneidad suficiente establece que el valor de la  $S^2_{\text{muestreo}}$  sea menor que el estadístico C, el K es la variable que más se acerca a la igualdad de estos valores siendo  $S^2_{\text{muestreo}} = 0,002$  y  $C = 0,003$  lo cual podría sugerir que este componente presenta el mayor grado de heterogeneidad en la muestra de todos aquellos que fueron estudiados. Sin embargo, estadísticamente la variable es considerada como homogénea y las 15 determinaciones realizadas por duplicado reflejan una buena precisión así como una baja dispersión de acuerdo con la desviación estándar y con relación la concentración en muestra, ( $S = 0,07$ ).

Es de esperarse que las variaciones obtenidas para los elementos mayoritarios sean mínimas debido a que su concentración en las muestras es mucho más alta que la de los elementos traza, lo cual sugiere que relativamente habrá una mayor precisión entre las mediciones efectuadas, o bien, que las variaciones entre dichas mediciones sean o parezcan mínimas. El caso contrario es esperado para los elementos traza. Las

mínimas concentraciones en las que se encuentran estos elementos hacen que una pequeña variación constituya una alta imprecisión dentro de un conjunto de medidas y estará reflejado en la diferencia entre cada par de medidas (de acuerdo con la ecuación 4 referida a la precisión de medidas individuales), así como al observar los promedios obtenidos intermuestras y compararlos con el promedio total.

En este contexto, se puede indicar que, de acuerdo con los cálculos realizados para demostrar la homogeneidad de las variables en el material, a través de la prueba de “homogeneidad suficiente”, la varianza del muestreo no lo fue suficientemente alta, o al menos así lo indican los resultados, para superar a las varianzas analítica y permitida en el análisis de cada variable estudiada, de tal manera que dichos cálculos y el cumplimiento de  $S^2_{\text{Muestreo}} < F_1\sigma^2_{\text{permisible}} + F_2S^2_{\text{analítica}}$ , que permite la aceptación de la hipótesis establecida ( $S^2_{\text{Muestreo}} < \sigma^2_{\text{permisible}}$ ), sugieren que éstas presentan un comportamiento homogéneo en la muestra MCAF. Seguidamente se muestra la tabla 13 en la que se observan los datos obtenidos para dos de las variables de interés. En ambos casos puede observarse que se cumple la hipótesis de homogeneidad de acuerdo con el valor crítico C de la prueba y la varianza negativa del muestreo, que en este caso es considerada como cero, demostrándose que las variables aprueban el test de “homogeneidad suficiente”. Los datos generales obtenidos por variable para esta prueba se muestran en la tabla 22 del *Apéndice A-8*.

Tabla 13. Datos de la prueba de ‘homogeneidad suficiente’ para Si y Fe.

Variable	Promedio	$\sigma_b$	MSw	Vs	MS <sub>B</sub>	S <sup>2</sup> <sub>Analítica</sub>	S <sup>2</sup> <sub>Muestreo</sub>	$\sigma^2_{\text{permis}}$	Valor crítico C
% SiO <sub>2</sub>	61,26	1,538	3,687	5,267	2,633	3,687	-0,527	0,213	2,977
% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,745	0,177	0,025	0,037	0,019	0,025	-0,003	0,003	0,023

Estos resultados a su vez permiten señalar que la variación asociada al muestreo de la alícuota de muestra utilizada y su posterior tratamiento, durante las distintas etapas del trabajo en el laboratorio (lo cual está directamente asociado con la varianza del muestreo), no influyeron de manera significativa en los resultados, por lo que se tiene que la muestra presenta una composición constante o homogéneo dentro de un rango de concentración establecido, a un límite de confianza del 95% y para una variable determinada, en donde cualquier condición de heterogeneidad presente o variación que

sugiera un mayor o menor grado de la misma, está relacionada con el instrumental analítico empleado así como con la máxima varianza permitida para con el análisis químico realizado, esto de acuerdo a lo que establece la prueba aplicada.

Un hecho que apoya que la muestra es indistinguible entre frascos es que dentro de la escogencia aleatoria fueron seleccionadas submuestras que correspondían a muestras extras generadas por la mezcla de varios residuos de otras muestras cuando se realizó el cuarteo, tal como se indicó en la metodología. Sin embargo, el hecho de encontrar homogeneidad de una variable, no sugiere que el dato de concentración reportado para esta sea confiable. Tal es el caso que se presenta para los elementos Mo, La y Pb que presentan una alta incertidumbre asociada a la medida, aunque se comportan de manera homogénea en la muestra, de acuerdo a lo obtenido con la prueba. Es criterio del analista utilizar o no los datos reportados en el material como un dato de referencia.

Esta condición de homogeneidad de las variables en la muestra fue corroborada también mediante la utilización del análisis de varianza, (ANOVA de un factor), aplicado tanto de forma “manual” con la ayuda de Microsoft Excel para los cálculos, como con la herramienta estadística STATISTIC 7.0 que realiza todo el procedimiento automáticamente, incluyendo pruebas de normalidad de la distribución y datos anómalos. Mediante éstas técnicas se pudo obtener la variación entre muestras y dentro de muestras (inter e intrafrascos, respectivamente) a través del análisis de la varianza. En la tabla 14 se presentan los datos obtenidos para esta prueba

Los resultados obtenidos revelaron una concordancia total con los obtenidos de la prueba *de homogeneidad suficiente* del material, lo cual proporciona un mayor peso y certeza de los mismos. Los resultados de esta prueba realizada mediante STATISTIC 7.0 se muestran en la tabla 21 del *Apéndice A-7*, del presente trabajo y los mismos mostraron igualmente coincidencia total con lo obtenido mediante las otras formas ya mencionadas sobre la evaluación de la homogeneidad de las variables en el material.

Tabla 14. Prueba de homogeneidad mediante ANOVA de un factor.

Variable	Suma de desviaciones cuadradas		Varianza		F <sub>teórico</sub>	F <sub>calc.</sub>	Resultado
	Interfrasco (SST)	Intrafrasco (SSE)	Interfrasco (MST)	Intrafrasco (MSE)			
Si	34,24	55,30	2,45	3,69	2,45	0,66	Homogéneo
Fe	0,26	0,38	0,019	0,025	2,45	0,73	Homogéneo
Ca	0,098	0,20	0,0070	0,013	2,45	0,54	Homogéneo
K	0,24	0,17	0,017	0,011	2,45	1,53	Homogéneo
Ti	0,008	0,008	0,00061	0,00053	2,45	1,13	Homogéneo
Ba	1261,27	1978,51	90,09	131,90	2,45	0,68	Homogéneo
Pb	49116,87	44913,52	3508,35	2994,23	2,45	1,17	Homogéneo
Sc	0,57	2,62	0,040	0,17	2,45	0,23	Homogéneo
Sn	7530,38	5446,52	537,88	363,10	2,45	1,48	Homogéneo
Sr	229,33	275,14	16,38	18,34	2,45	0,89	Homogéneo
Mo	30,18	26,66	2,16	1,78	2,45	1,21	Homogéneo
La	250,18	203,76	17,87	13,58	2,45	1,32	Homogéneo
Y	16,07	19,07	1,15	1,27	2,45	0,90	Homogéneo

Como se puede observar en la tabla 14, específicamente en las columnas de la varianza interfrasco e intrafrasco, las mayores variaciones en ambos caso se observan para los elementos Ba, Pb, Sn, Sr y La. También es posible observar, a modo general, que la variación intrafrasco es menor para la mayoría de las variables en estudio que la variación interfrasco. Este comportamiento es el esperado generalmente en los estudios de las varianzas debido a que se tratan de alícuotas extraídas de una muestra contenida en un mismo recipiente y no de muestras que están contenidas en recipientes diferentes. No obstante, es importante mencionar que este aspecto no es determinante en la obtención de valores de varianzas bajos para el muestreo intrafrasco debido a que en el presente trabajo de investigación las alícuotas de todos los frascos fueron extraídas con la misma metodología.

Si bien la exactitud en el método empleado no fue del todo favorable y se obtuvo una buena precisión para la mayoría de los elementos en estudio, buena parte de las variables pueden ser tomadas como valores que representan datos confiables desde el punto de vista de la exactitud y precisión, mientras que aquellos que no presentaron

estas características no es recomendable considerarlos como datos confiables. Sin embargo, para efectos de lo que atañe a la investigación presente, la cual está basada fundamentalmente en demostrar la homogeneidad de ciertas variables en el material, se puede indicar que se cuenta con la información pertinente sobre las características que designan a este material como posible material de referencia de uso intralaboratorio en el Instituto de Ciencias de la Tierra de la UCV, puesto que las variables de interés presentan homogeneidad química.

La tabla 15, muestra las concentraciones definitivas reportadas en esta investigación para las variables que fueron estudiadas, a un límite de confianza del 95% y la categoría de publicación del dato como *dato provisional*. De acuerdo con la Geostandard Newsletter, un *valor provisional* corresponde a aquél dato que aún no se considera como un *valor recomendado o certificado* sino que es considerado analíticamente informativo derivado de un conjunto de datos pequeño.

Tabla 15. Presentación de los resultados de homogeneidad y clasificación de los datos por variable.

Elemento	Concentración ± L.C. (95%)	Característica de la variable en la muestra	Categoría o clasificación del dato
% SiO <sub>2</sub>	61,3 ± 1,1	Homogénea	Provisional*
% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,75 ± 0,05	Homogénea	Provisional
% CaO	1,86 ± 0,03	Homogénea	Provisional
% K <sub>2</sub> O	1,93 ± 0,04	Homogénea	Provisional
% TiO <sub>2</sub>	0,84 ± 0,01	Homogénea	Provisional
Ba (ppm)	283 ± 3	Homogénea	Provisional
Pb "	17 ± 3	Homogénea	Provisional**
Sc "	1,61 ± 0,1	Homogénea	Provisional
Sn "	210 ± 9	Homogénea	Provisional
Sr "	145 ± 2	Homogénea	Provisional
Mo "	2,0 ± 0,6	Homogénea	Provisional**
La "	7 ± 2	Homogénea	Provisional**
Y "	29,0 ± 0,4	Homogénea	Provisional
Ce, Ni, Sb	< L.D.	-	-

\*Dato corregido, se presenta buena precisión pero no exactitud; \*\* dato no recomendado

La clasificación o categoría de los datos responde a que son datos preliminares obtenidos de los primeros análisis químicos y de homogeneidad que se hacen a la muestra MCAF, pero que proporcionan una información valiosa para consecución posteriores estudios bajo el mismo ámbito que se realicen sobre la muestra. Según la *National Bureau of Standards* un material que presente la condición de homogeneidad permite potenciar la investigación técnica de ese material y estos son llamados Materiales de Investigación, MI. La aspecto más relevante tomado en consideración al momento de publicar un MI es proporcionar un material homogéneo de manera que los investigadores de diferentes laboratorios estén seguros de investigar ese material (Rubinson y Rubinson, 2001).

La clasificación de provisional/No recomendado (\*\*) se presenta en algunos de los casos debido a que son datos no confiables desde el punto de exactitud, precisión o ambas.

## **Mineralogía**

Esta determinación se llevó a cabo con el fin de establecer las fases minerales presentes en la muestra compuesta y con la cual se pudiese presentar una información adicional y útil de la misma. Este aspecto se considera de suma importancia porque permite describir otro aspecto de la muestra y correlacionar la composición química con la mineralogía presente. Es importante destacar que, en la determinación química se analizaron los elementos Si, Fe, Al, Ca, Na, K, Mg, Mn, P y Ti, mientras que las variables Al, Na, Mg, Mn y P fueron evaluadas por Gámez, 2009 (en ejecución). Sin embargo, sólo se reportan las concentraciones de las variables de interés propuestas en los objetivos de esta investigación.

Los análisis de Difracción de Rayos X se realizaron a 4 submuestras de la MCAF seleccionadas aleatoriamente. Los resultados de estos análisis coinciden en su totalidad, obteniéndose 4 espectros de difracción de rayos x que se superponen entre si, demostrando que no existen inconsistencias minerales de la muestra entre un frasco u otro.

Este análisis reveló la presencia de al menos seis fases minerales en la muestra, donde destacan principalmente las arcillas. Estas fases corresponden a arcillas del tipo montmorillonita, illita y caolinita, así como fases del cuarzo, anatasa, y yeso. La composición mineral refleja el carácter arcilloso de la muestra, evidenciado en los distintos tipos de arcillas que fueron detectados.

De acuerdo con las variables químicas analizadas, se puede realizar una asociación mineral sencilla con éstas variables partiendo de la composición química del mineral determinado y asociar entonces la variable con el mineral o minerales que pueden contener en su estructura al elemento. Seguidamente se presenta una tabla que relaciona la mineralogía con las variables de los elementos mayoritarios de interés:

Tabla 16. Fases minerales y su relación con los elementos mayoritarios de interés

Fase mineral	Composición química	Variable de interés asociada
Cuarzo	SiO <sub>2</sub>	Si
Yeso	CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	Ca
Anatasa	TiO <sub>2</sub>	Ti
Montmorillonita	CaMg <sub>2</sub> AlSi <sub>4</sub> (OH).2H <sub>2</sub> O	Ca, Si
Illita	K <sub>0,5</sub> (Al,Fe,Mg) <sub>3</sub> (Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	Fe, Si,K
Caolinita	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .2SiO <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	Si

Los elementos traza, están asociados seguramente a las distintas fases minerales de las arcillas presentes. Especialmente a la illita y montmorillonita que son arcillas expansivas y tienden presentar una gran cantidad de elementos traza sorbidos en sus estructuras así como un alto contenido de agua. Esto último apoya el contenido de humedad encontrado en la determinación del contenido de humedad en la muestra que fue de un 2,55% de H<sub>2</sub>O. Seguidamente se muestran dos de los difractogramas obtenidos en los análisis mineralógicos, el resto de estos se pueden apreciar en el *Apéndice B-3*, figuras 21.

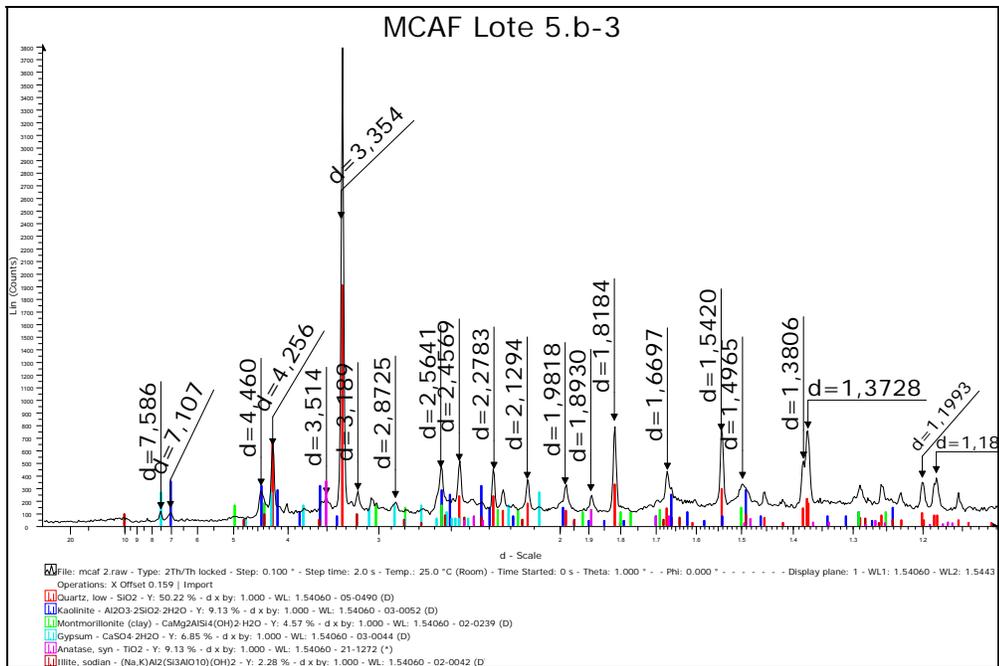


Figura 19. Espectros de Difracción de Rayos X obtenido para la muestra Lote 5.b-3

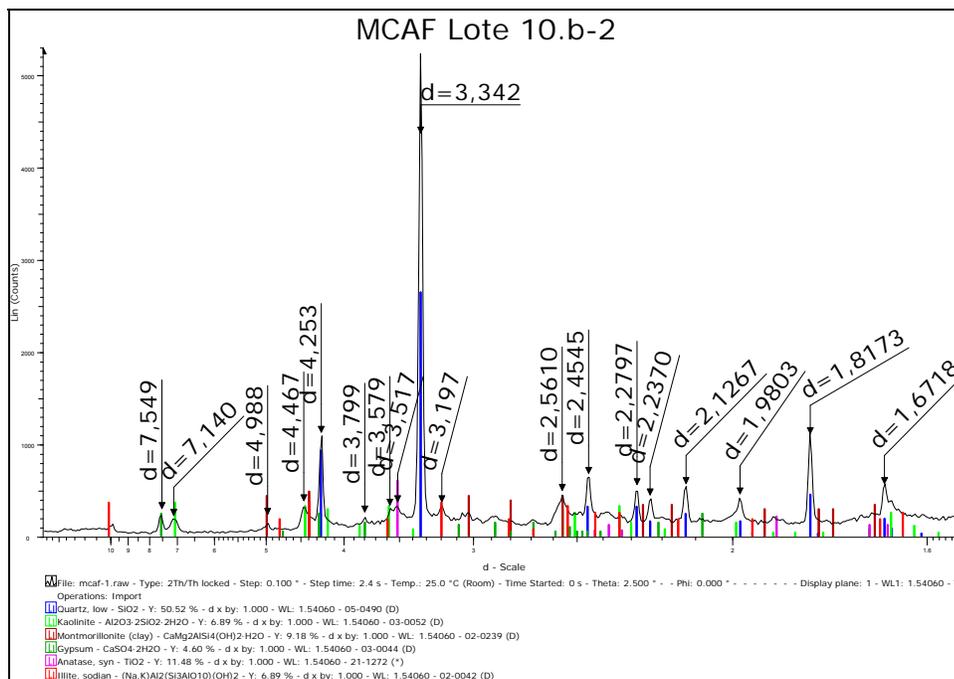


Figura 20. Espectros de Difracción de Rayos X obtenido para la muestra Lote 10.b-2

En este sentido, se tiene que para la Muestra Compuesta de Arcillitas de Falcón (MCAF) cuenta con requerimientos importantes como lo son: la descripción

mineralógica, que permite establecer a la muestra como un material geológico conformado por una mezcla de rocas de distintas Formaciones geológicas, cada una con una génesis distinta (lo cual es irrelevante a este punto puesto que se trata de una muestra compuesta), cuya mineralogía está preliminarmente establecida por las fases minerales anteriormente descritas; se cuenta con homogeneidad física del material (Escorcía, 2008), homogeneidad química para todas las variables descritas en esta investigación (excepto Ce, Ni y Sb que no fueron detectados), de las cuales Si, Fe, Ca, K, Ti, Ba, Sr, Sn, Sc, son las que presentan más confiabilidad; y homogeneidad de otro conjunto de variables químicas descritas por Gámez (2009), para una masa de 0,125 g en un volumen de 100 mL de HNO<sub>3</sub> 10% (las concentraciones corresponden a: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 16,6 ± 0,2%; MgO = 1,37 ± 0,02%; MnO = 0,0050 ± 0,001%; Na<sub>2</sub>O = 0,74 ± 0,04%; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 0,095 ± 0,003%; Co = 61ppm, Cu = 20ppm; Cr = 91ppm, V = 201 ppm; Zn = 479ppm, Zr = 202ppm. Datos del Co y Zn considerados como no confiables).

Toda esta información permite considerarlo como un material intralaboratorio y un buen prospecto para continuar estudios sobre el mismo que a futuro incrementen su valor y rango en cuanto a materiales de referencia se refiere.

## 7. CONCLUSIONES

- Del 100% de las variables propuestas a determinar sólo se pudo realizar la determinación del 81% de estas, lo cual corresponde a 13 variables, mientras que el resto (Ce, Ni y Sb) no fueron detectados, conociéndose esto mediante un estudio previo de una muestra piloto de la MCAF.
- Las concentraciones elementales preliminares de las 13 variables fueron determinadas satisfactoriamente a partir de la técnica de espectrometría de emisión óptica con fuente de plasma, a excepción del elemento K que se determinó mediante espectrometría de absorción atómica con llama debido a la baja reproducibilidad obtenida con la otra técnica mencionada.
- Para el 100% de las variables cuyas concentraciones pudieron ser determinadas, se pudo comprobar que estadísticamente presentan homogeneidad en el material para un límite de confianza del 95%.
- Todas las pruebas de homogeneidad empleadas en la muestra MCAF para el estudio de esta propiedad, a través del análisis de la varianza mediante el ANOVA de un factor (usando Microsoft Excel y el paquete estadístico STATISTIC 7.0), además de la prueba de “homogeneidad suficiente” propuesta por Fearn y Thompson (2001), arrojaron los mismos resultados de homogeneidad de las variables en el material.
- Todas las pruebas de homogeneidad para el elemento K resultaron en presentar valores críticos cercanos al mínimo esperado y establecido para dicha variable en la prueba de hipótesis de cada test de homogeneidad aplicado.
- La exactitud y precisión del método se evaluó mediante el uso de materiales de referencia certificados, llevando a cabo análisis químico y réplicas de estos, encontrándose que los elementos mayoritarios presentaron una buena precisión y exactitud, en tanto que estos parámetros se cumplen sólo para algunos elementos traza.
- Los elementos que presentan una situación más crítica en cuanto a estos parámetros medidos son Pb, La y Mo para los cuales se obtuvieron los mayores

valores de incertidumbre ya que no presentan exactitud ni precisión y por lo tanto son reportados como datos no recomendados o no confiables.

- La prueba estadística de normalidad de Shapiro & Wilk permitió verificar la distribución normal de los datos para cada variable, y constituyó una etapa de suma importancia en la consecución de las subsiguientes pruebas que serían aplicadas a cada variable, en función de que debe cumplirse la normalidad para poder ser aplicada la prueba de homogeneidad.
- La consideración de eliminar máximo un dato anómalo encontrado por los contrastes estadísticos de Grubbs y Dixon, obedeció a que estas anomalías podrían ser indicios de heterogeneidad de la variable en la muestra.
- La prueba estadística de Cochran realizada en el tes “homogeneidad suficiente” reveló la presencia de un dato anómalo sólo el caso del Sn.
- La técnica de DRX permitió conocer las fases minerales presentes en la muestra MCAF, las cuales corresponden a cuarzo, anatasa, yeso y a las arcillas caolinita, illita y montmorillonita, lo que se ajusta a la naturaleza y origen del material, el cual proviene de muestras geológicas simples de facies de grano fino.
- El material puede ser considerado como buen candidato a material de referencia, cuya propiedad, debe comprobarse con posteriores estudios. No obstante, se propone como material de uso intralaboratorio para las variables que presentan precisión, exactitud y homogeneidad.
- La corrección por errores sistemáticos del elemento Si, arrojó un resultado de concentración en muestra para este elemento de 61,26% lo cual se ajusta más apropiadamente a la naturaleza del material arcilloso, en función de que los promedios mundiales para lutitas (rocas arcillosas) están alrededor del 60% en SiO<sub>2</sub>.

## 8. RECOMENDACIONES

A continuación se presentan una serie de recomendaciones que pueden complementar la investigación presente y reforzar los resultados obtenidos para las características evaluadas.

- Llevar a cabo estudios de homogeneidad de las variables mediante los datos de concentración de las mismas, obtenidas a través de otras técnicas analíticas como fluorescencia de rayos X, espectrometría de masas, ablación láser, u otra.
- Emplear otra técnica de fusión de la muestra que permita obtener una matriz menos compleja que la obtenida mediante la fusión alcalina.
- Emplear otros materiales de referencia a fin de evaluar la exactitud del método analítico.
- Realizar nuevas determinaciones con las técnicas empleadas en esta investigación para el caso del Si y Sn.
- Realizar los análisis químicos, con la misma metodología analítica empleada en esta investigación, a fin de evaluar la reproducibilidad del método.
- Realizar dichos análisis con la selección aleatoria de otras submuestras, con la misma forma de extracción de las alícuotas y con otra forma de extracción directa.

## 9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Asiedu D., Suzuki S., Nogami K. y Shibata T., 2000. *Geochemistry of Lower Cretaceous sediments, Inner Zone of Southwest Japan: Constrains on provenance and tectonic environment*. *Geochemical Journal* 34, 155 – 151.

Audemard F., 1997. *Tectónica activa de la región septentrional de la cuenca invertida de Falcón, Venezuela Occidental*. *Memorias del VIII Congreso Geológico Venezolano*. Tomo I, 93 – 100.

Ávila Y., 2006. *Estudio quimioestratigráfico de los litotipos de grano grueso de la Formación Socorro, Cuenca Central de Falcón*. Trabajo Especial de Grado, Instituto de Ciencias de La Tierra, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, 80p.

Azorin Francisco, 1972. *Curso de muestreo y aplicaciones*. Aguilar Ediciones. Madrid 375p.

Boesi T. y Goddard D.,1988. *A new geology model related to the distribution of hydrocarbon source rocks in the Falcon Basin, Northwestern Venezuela*. *Memorias del VI Congreso Geológico Venezolano*, Tomo I, 303-319.

Boggs S., 1992. *Petrology of sedimentary rocks*. Macmillan Publishing Company. New York. 707p.

Boggs S., 1995. *Principles of sedimentology and stratigraphy*. Prentice Hall, 2da. edición. New Jersey. 774p

Brownlow A., 1996. *Geochemistry*. Prentice Hall. 2da edición. New Jersey. 580p.

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, Universidad Central de Venezuela, 107p.

Díaz de Gamero M., 1977. *Estratigrafía y micropaleontología del Oligoceno y Mioceno inferior del centro de la Cuenca de Falcón, Venezuela*. Geos 22-03-60, 3 – 55.

Devore Jay L., 2001. *Probabilidad y Estadística para Ciencias e Ingeniería*. 5ta. Edición, International Thompson Editores. 762p.

Dixon W. y Massey F., 1965. *Introducción al análisis estadístico*. 2da. Edición. Mc Graw Hill. Los Angeles. 238p

Escorcía C., 2009. *Preparación y caracterización preliminar de una muestra compuesta, representativa de una cuenca de margen activo (Cuenca de Falcón, Venezuela)*, Trabajo Especial de Grado, Instituto de Ciencias de La Tierra, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, 77p.

Fairbridge, R. y Bourgeois, J., 1978. *The encyclopedia of sedimentology*. Dowden Hutchinson & Ross. 901p.

Fearn T. y Thompson M. 2001. *A new test for 'sufficient homogeneity'*. The Analyst 126:, 1414-1417.

Fralick P., y Kronberg B., 1997. *Geochemical discrimination of clastic sedimentary rock sources*. Sedimentary Geology 113, 111-124.

Gámez C., 2009. *Evaluación de la homogeneidad química de algunos elementos mayoritarios, minoritarios y traza, en la Muestra Compuesta de Arcillitas de Falcón MCAF, propuesta como material de referencia*. Trabajo Especial de Grado, Instituto de Ciencias de la Tierra, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela. 108p

González B. 2006. *La prueba de Shapiro & Wilk para verificar la normalidad de un conjunto de datos proveniente de muestras pequeñas*. Facultad de Ciencias Económicas y Empresariales, Universidad Rafael Landívar – Guatemala.

González de Juana C., Iturralde J. y Picard X., (1980). *Geología de Venezuela y de sus Cuencas Petrolíferas*. Caracas. Ediciones Foninves, Tomo I y II. 1031p.

Guerra E. 2001. *Quimioestratigrafía de la Formación Cerro Pelado (sección inferior, Mioceno), Cuenca de Falcón, Venezuela*. Trabajo Especial de Grado, Instituto de Ciencias de La Tierra, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, 162p.

Guerrero R., 2008. *Estudio quimioestratigráfico de la Formación Querales (Mioceno Temprano a Medio), Cuenca Central de Falcón*. Trabajo Especial de Grado, Instituto de Ciencias de La Tierra, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, 149p.

Gromet, P.; Dymek, R; Hasking, L., Korotev, R., 1984. *The North American Shale Composite: Its compilation major and trace element characteristics*. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48, 2469-2482

Harris Daniel, 1991. *Análisis químico cuantitativo*. 3era. Edición. Grupo Editorial Iberoamericana. 886p.

Hambaleck N., Valentí R., Digiacomo E., Díaz de Gamero M., 1994. *Evolución paleoecológica y paleoambiental de la secuencia del Neógeno en el Surco de Urumaco, Estado Falcón. Estudio palinológico y litológico*. *Boletín de la Sociedad Venezolana de Geología* 19, 7-19.

Hernández S. R., Collado C. y Baptista P., 1991. *Metodología de la investigación*. Mc Graw Hill, Madrid 322p.

Jochum K., y Uwe N., 2008. *Reference materials in Geochemistry and Enviromental research and the GeoReM database*. Chemical Geology 253, 50-53.

Juran J.M., Gryna F. Jr. y Bingham R. Jr., 1983. *Manual de control de la calidad*. 2da. edición. Editorial Reverté, 1509p.

Kane J., 2001. *The use of reference material: a tutorial*. Geostandar Newsletters 25, 7-22.

Kane J., Arbogast B., Leventhal J., 1990. *Characterization of Devonian Ohio Shale SDO-1 as a USGS Geochemical Reference Material*. U.S. Department of the Interior, Geological Survey. Geostandards Newsletter 14, 169-196.

Kane, J. y Potts, P., 1997. *ISO guide for Reference Material Certification and Use: application to Geochemical Reference Material*. Geostandard Newsletters 21, 51-58.

Kratochvil B., 1986. *Evaluation of Homogeneity of a Certified Material by using Instrumental Neutron Activation Analysis*. Analytical Chemistry 58, 102-108.

Liberatore P., 1993. Determination of major in geological samples by ICP-AES. Varian Australia Pty Ltd. ICP-AES Instruments at work: 1-4

Liberatore P., 1994. Determination of trace elements in geological samples by ICP-AES. Varian Australia Pty Ltd. ICP-AES Instruments at work:1-9.

Llatas S., 2004. *Quimiometría. Métodos estadísticos aplicados en el laboratorio y al diseño experimental*. Universidad Simón Bolívar. Departamento de Sistemas y Procesos. Cap.2, 14 p.

Lo Mónaco S., 2008 *Guía de geoquímica: Sedimentación y Rocas Sedimentarias*. Instituto de Ciencias de La Tierra, Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela, 18p.

López M. 2008. *Materiales de Referencia*. Centro Español de Metrología.

Mason y Moore, 1982. *Principios de Geoquímica*. Ediciones Omega. Barcelona. 329p.

Méndez J., 2006. *Petrología*. Instituto de Ciencias de la Tierra – UCV. PDVSA – Intevep, 225p.

Miller J., y Miller J., 2000. *Estadística y Quimiometría para química analítica*. Prentice Hall, 4ta edición. Madrid, España. 278p.

Montaser y Strasheim, 1998. *Intrumentation for Optical Emission Spectrometry*. 2da. Edición. Wiley-VHC. New Jersey. 964p.

Ostos M. 1990. *Evolución tectónica del margen Sur-Central del Caribe basado en datos geoquímicos*. Geos 30, 124 – 398

Pearce T.J., Besly B.M., Wray D.S. y Wright D.K., 1999. *Chemostratigraphic: A method to improve interwell correlation in barren sequences – a case study using onshore Duckmantian/Stephanian (West midlands U.K.)*. Sedimentary Geology 124, 197-200.

Potts P. y Kane J, 2005. *International association of geoanalyst certificated of analysis: Certified Referenced Matterial OU-6*. Geostandard and Geoanalytical Research 29, 233 – 236.

Rubinson K. y Rubinson J. 2001. *Análisis Instrumental*. Prentice Hall. Madrid. 847p.

Skoog D., Holler J. y Nieman T., 2001. Principios de Análisis Instrumental. 5ta. Edición. Mc Graw Hill. Madrid. 1028p.

Skoog D., West D., Holler J. y Crouch S., 2001. Química Analítica. 7ma. Edición. Mc Graw Hill. México. 795p.

Tucker M., 1991. *Sedimentary Petrology, An introduction to the origin of sedimentary Rocks*. University of Durham. Blackwell Scientific Publications. London Edimburgh Bosnton. Cap.1, 377p.

Thompson M, Stephen L., Ellinson R. y Wood R., 2006. *The international harmonized protocol for the proficiency testing of analytical chemistry laboratories (IUPAC Technical Report)*. Pure and Applied Chemistry 78, 145-196.

Valcárcel y Ríos, 1995. *La calidad en los laboratorios analíticos*. Editorial Reverté. Madrid. 448p.

Vera J., 1994. *Estratigrafía. Principios y métodos*. Universidad de Granada. Editorial Rueda. 385p

Villarroel V., 2007. *Estudio quimioestratigráfico de la sección superior de la Formación Urumaco (Mioceno Tardío) Cuenca Central de Falcón, Venezuela*. Trabajo Especial de Grado, Instituto de Ciencias de La Tierra, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, 105p.

#### Referencias electrónicas

IUPAC Gold Book. 2008. Disponible: <http://goldbook.iupac.org/H02845.html>  
[Consultado: 22/12/08]

Léxico PDVSA, 2008 [Página Web en línea]

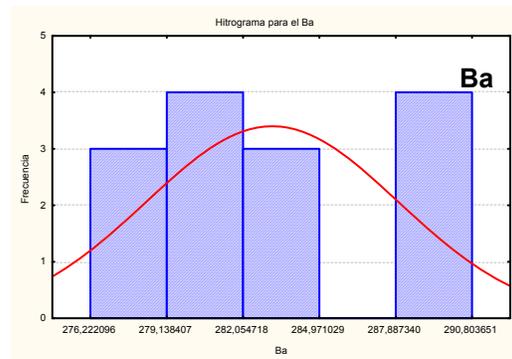
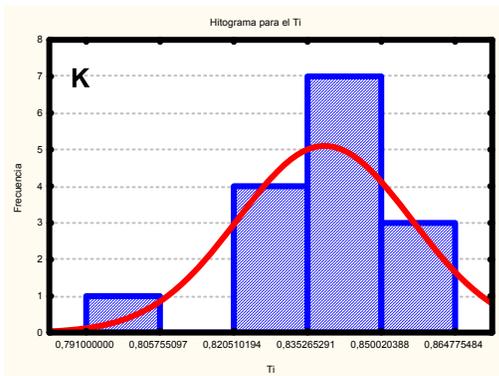
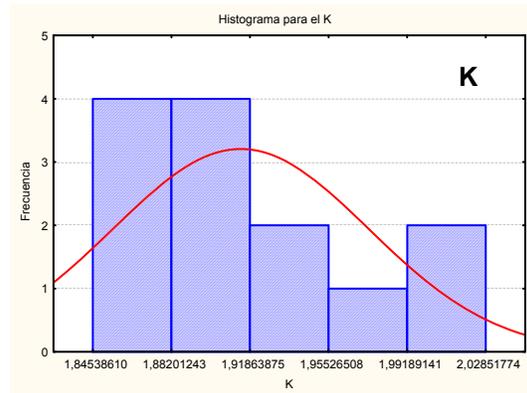
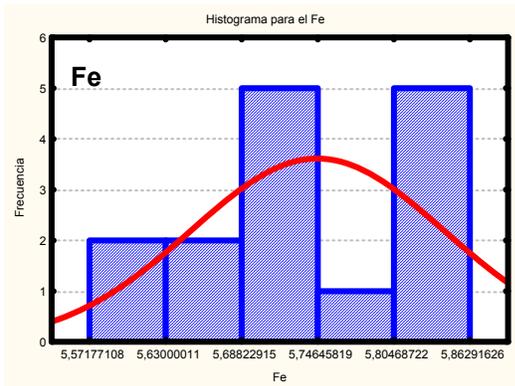
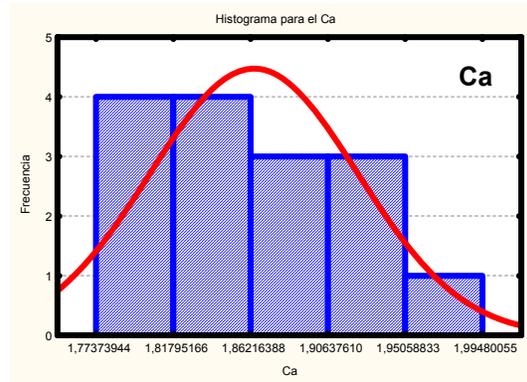
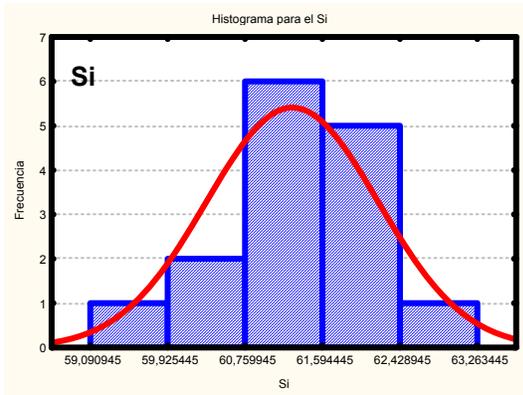
<http://www.pdvsa.com/lexico/correlac/falcon.htm> [Consultado el 30/11/08]

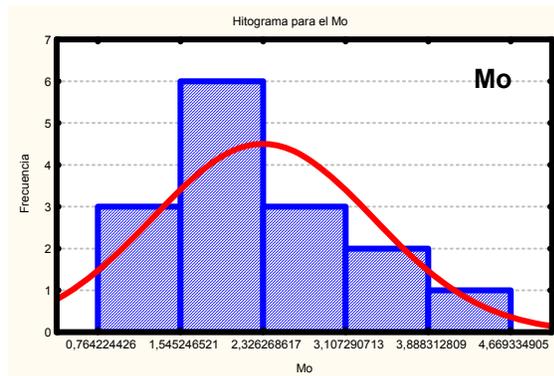
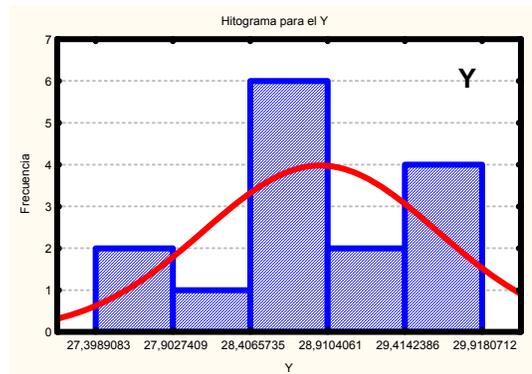
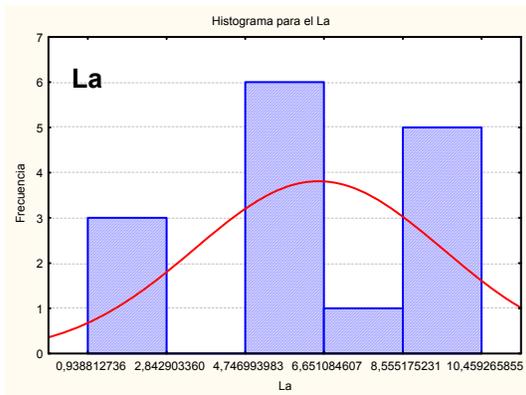
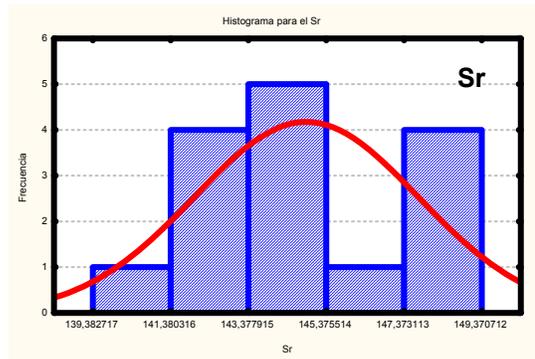
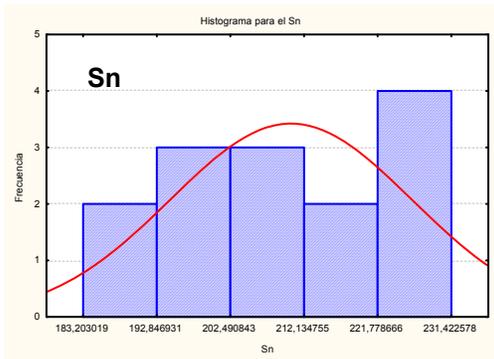
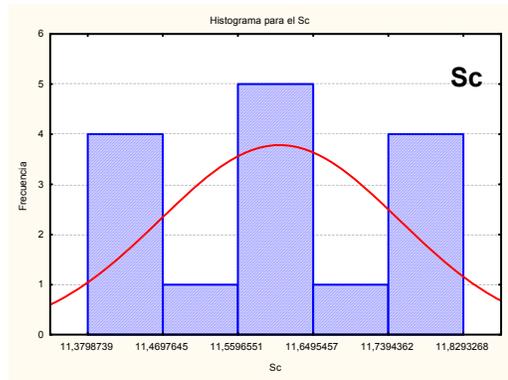
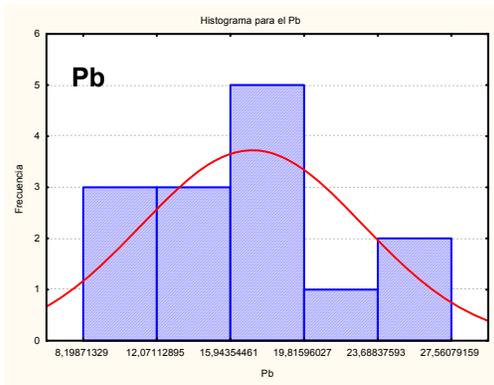
# 10. APÉNDICES

## Apéndice A

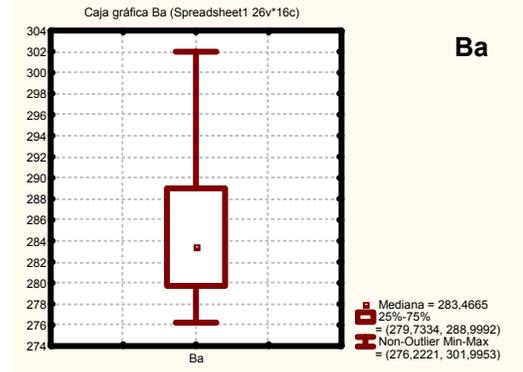
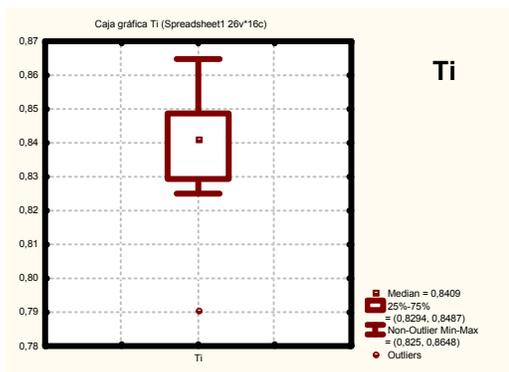
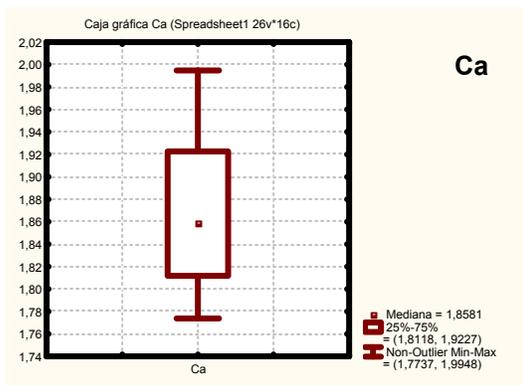
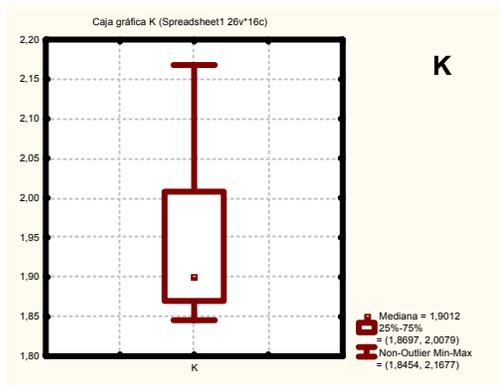
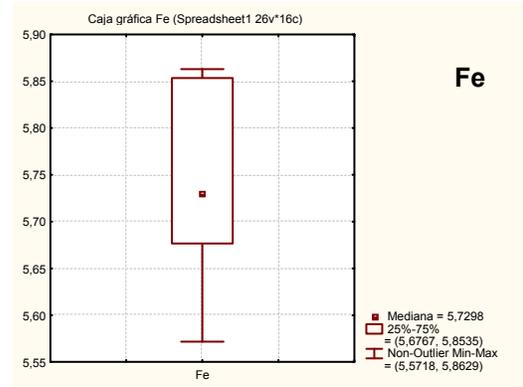
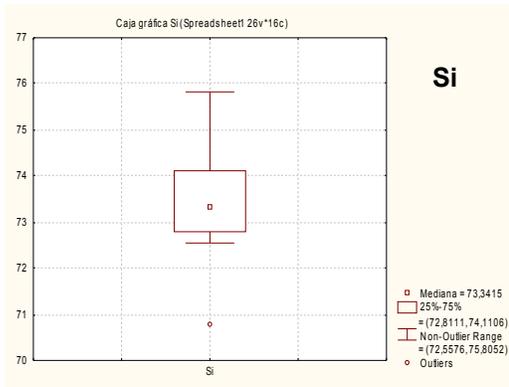
### Análisis exploratorio de datos. Pruebas estadísticas.

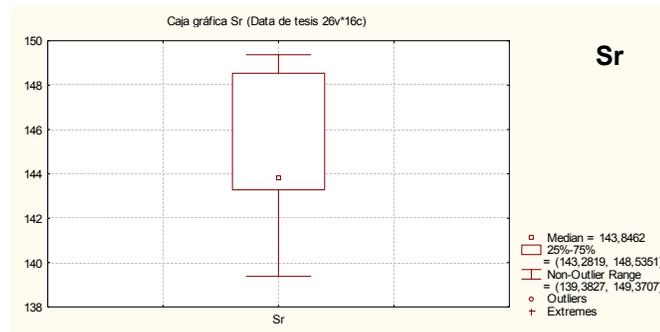
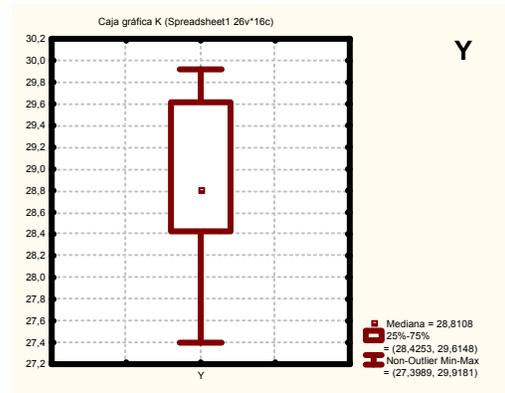
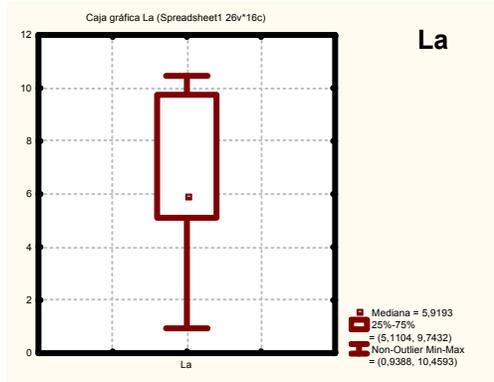
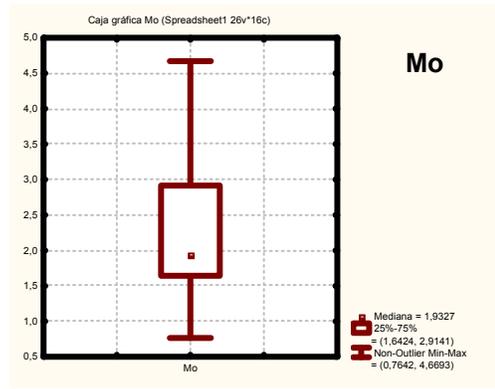
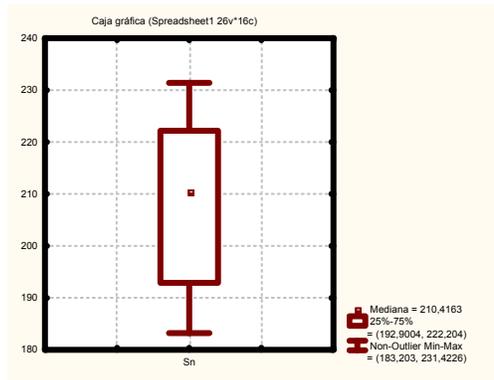
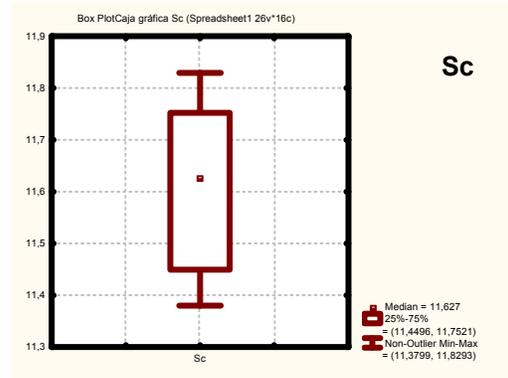
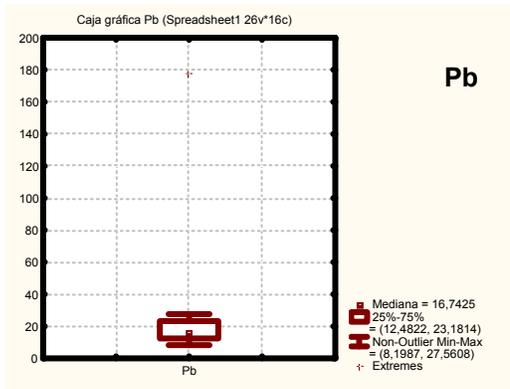
#### A-1. Histogramas de frecuencia de las variables estudiadas en la MCAF





## A-2. Cajas gráficas para las variables estudiadas en la MCAF





### A-3. Datos de humedad en las muestras

Tabla 17. Datos obtenidos en la determinación del contenido de humedad en la MCAF

Submuestras seleccionadas	Peso de la muestra (g) $\pm 0,0001$	Contenido de H <sub>2</sub> O perdido (g) $\pm 0,0001$	% de agua
Lote 2.b – 4	1,003	0,027	2,73
ME – C2	1,002	0,027	2,71
<b>ME – D3</b>	<b>1,003</b>	<b>0,032</b>	<b>3,24</b>
Lote 8.a – 3	1,009	0,028	2,82
Lote 9.a – 1	1,006	0,026	2,58
Lote 7.a – 1	1,001	0,026	2,55
Lote 4.f – 1	1,003	0,021	2,13
Lote 2.b – 3	1,005	0,025	2,49
Lote 10.d – 3	1,004	0,026	2,62
ME – C3	1,004	0,026	2,62
Lote 10.d – 1	1,001	0,026	2,59
Lote 6.c – 3	1,010	0,024	2,40
Lote 5.c – 4	1,003	0,023	2,32
Lote 5.c – 2	1,002	0,023	2,33
Lote 6.b – 4	1,001	0,023	2,31

El dato de contenido de humedad obtenido para la submuestra ME-D3 representa un valor anómalo que fue corroborado mediante el contraste estadístico de Grubbs. Igualmente, la población de datos se presenta como no normal según la prueba de Shapiro & Wilk.

Tabla 17 -1. Estadísticos de las medidas del contenido de humedad.

Prom. (%)	Desv. Estándar	Varianza	Dato anómalo	Contraste de Grubbs (L.C.= 95%)			Shapiro & Wilks		
				Valor crítico	Valor calculado	Resultado	W Teor.	W cal.	Resultado
2,5 *	0,2	0,07	3,23	2,41	1,65	Dato rechazado	0,87	0,58	No normal

\* Valor obtenido sin el dato anómalo.

#### A- 4. Selección de las submuestras

Tabla 18. Selección de las submuestras sometidas al análisis químico y otras determinaciones, mediante el uso de números aleatorios.

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

En la tabla 18 se puede observar cuales muestras fueron seleccionadas al azar para el análisis químico, determinación del contenido de humedad y evaluación de la homogeneidad las variables. La columna 3 corresponde a la identificación de la alícuota duplicada de cada submuestra. Éstas fueron enumeradas del 1 al 30, tal como se muestra en la columna 4, para luego ser sometidas a una selección a través de números aleatorios y determinar en que posición sería analizada cada solución de las muestras en los equipos. Esta posición se observa en la columna 5.

## A- 5. Datos obtenidos en la prueba de normalidad *Shapiro & Wilk* para $P=0,05$

(Prueba de Hipótesis: si  $W_{\text{calculado}} > W_{\text{teórico}}$ , se acepta la hipótesis de normalidad)

Tabla 19. Normalidad de las variables

Variable	Nro. de Muestras	Concentración promedio	$\frac{\sum(X - \bar{X})^2}{n}$	$K = \frac{j-1}{2}$	B	$W_{\text{calculado}}$	$W_{\text{teórico}}$	Resultado
<b>SiO<sub>2</sub></b>	15	60,26 %*	17,12	j=15	4,00	0,94	0,88	Distribución Normal
				k= 7				
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	15	5,75 "	0,13	j=15	0,35	0,92	0,88	Distribución Normal
				k= 7				
<b>CaO</b>	15	1,86 "	0,05	j=15	0,22	0,96	0,88	Distribución Normal
				k= 7				
<b>K<sub>2</sub>O</b>	15	1,94 "	0,12	j=15	0,32	0,88	0,88	Distribución Normal
				k= 7				
<b>TiO<sub>2</sub></b>	15	0,84 "	0,004	j=15	0,06	0,90	0,88	Distribución Normal
				k= 7				
<b>Ba</b>	15	284,39 ppm	630,63	j=15	23,90	0,91	0,88	Distribución Normal
				k= 7				
<b>Pb</b>	15	17,04 "	438,43	j=14	20,39	0,95	0,88	Distribución Normal
				k= 7				
<b>Sc</b>	15	11,61 "	0,28	j=15	0,52	0,95	0,88	Distribución Normal
				k= 7				
<b>Sn</b>	15	208,66 "	3765,19	j=15	59,38	0,94	0,88	Distribución Normal
				k= 7				
<b>Sr</b>	15	144,83 "	114,67	j=15	10,10	0,89	0,88	Distribución Normal
				k= 7				
<b>La</b>	15	6,49 "	125,09	j=15	10,70	0,92	0,88	Distribución Normal
				k= 7				
<b>Mo</b>	15	2,32 "	15,09	j=15	3,76	0,94	0,88	Distribución Normal
				k= 7				
<b>Y</b>	15	28,86 "	8,04	j=15	2,76	0,95	0,88	Distribución Normal
				k= 7				

\* Valor corregido.

### Procedimiento para la prueba estadística de Shapiro & Wilk

- Ordenar en forma ascendente las  $j$  observaciones para la variable que se estudia.
- Calcular el siguiente dato, a partir de los datos ordenados.

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

Ecuación (22)

- Si  $j$  es par,  $j = 2k$ , calcular:

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

Ecuación (23)

Si  $j$  es impar,  $j = 2k + 1$ , entonces se omite la mediana de los datos  $X_{k+1}$ , y se calcula el valor de  $b$  de acuerdo a la ecuación (12).

- Calcular el valor de  $W$  cal. El estadístico de la prueba es:

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

Ecuación (24)

- Comparar  $W_{cal}$  con el valor de  $W_{tab}$  (los valores de  $W_{tab}$  son valores tabulados para  $P=0,05$ ). Si  $W_{cal}$  es menor que  $W_{tab}$  se rechaza la hipótesis de normalidad de los datos.

Los valores críticos para la prueba se encuentran en los libros de estadística.

## A- 6. Algunos estadísticos de las variables

Tabla 20. Algunos parámetros descriptivos de las variables en la muestra MCAF\*

	Elemento	Promedio de concentración	Desviación estándar	Valor mínimo	Valor máximo	Mediana	Varianza	C.V.	L.C. (95%)	
Mayoritar. (%)	<b>**SiO<sub>2</sub></b>	73,40	1,11	70,81	75,81	73,34	1,22	1,51	0,6	
	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	5,75	0,10	5,57	5,86	5,73	0,01	1,68	0,05	
	<b>K<sub>2</sub>O</b>	1,92	0,07	1,85	2,07	1,90	0,00	3,65	0,04	
	<b>CaO</b>	1,85	0,05	1,77	1,99	1,86	0,00	2,61	0,03	
	<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,84	0,01	0,83	0,86	0,84	0,00	1,39	0,01	
Traza (ppm)	<b>Ba</b>	283,13	4,79	276,22	302,00	282,68	22,96	1,69	2,58	
	<b>Pb</b>	17,04	5,81	0,76	8,20	27,56	33,73	34,08	3,32	
	<b>Sc</b>	11,61	0,14	11,83	11,83	11,63	0,020	1,23	0,08	
	<b>Sn</b>	208,66	16,40	183,20	231,42	210,42	268,94	7,86	9,00	
	<b>Sr</b>	144,83	2,86	139,38	149,37	143,85	8,19	1,98	1,54	
	<b>La</b>	6,49	2,99	0,94	10,46	5,92	8,94	46,08	1,61	
	<b>Mo</b>	2,32	1,04	0,76	4,67	1,93	1,08	44,84	0,56	
	<b>Y</b>	28,86	0,76	27,40	29,92	28,81	0,57	2,63	0,41	
	<b>Ce</b>	N.D.	-	-	-	-	-	-	-	-
	<b>Ni</b>	N.D.	-	-	-	-	-	-	-	-
	<b>Sb</b>	N.D.	-	-	-	-	-	-	-	-

\* Datos calculados a partir del valor promedio de cada determinación por duplicado que se realizó por cada variable. \*\* Datos calculados sobre los resultados analíticos obtenidos en los análisis, concentración sin corrección.

**A-7. Resultados de ANOVA de un factor en la determinación de la homogeneidad de las variables estudiadas para la MCAF obtenido a través del paquete estadístico STATISTIC 7.0**

Tabla 21. Resultados de ANOVA de un factor mediante STATISTIC 7.0

Analysis of Variance (ANOVA)								
Marked effects are significant at $p < ,05000$								
Variable	SS Effect	df Effect	MS Effect	SS Error	df Error	MS Error	F	p
Si	34	14	2	55	15	4	0,663349	0,775531
Ca	0	14	0	0	15	0	0,535793	0,874490
Fe	0	14	0	0	15	0	0,730044	0,719097
K	0	14	0	0	15	0	1,533677	0,210430
Ti	0	14	0	0	15	0	1,134350	0,404406
Ba	1261	14	90	1979	15	132	0,683018	0,759063
Pb	49117	14	3508	44914	15	2994	1,171701	0,381107
Sc	1	14	0	3	15	0	0,231067	0,995431
Sn	7530	14	538	5447	15	363	1,481360	0,229535
Sr	229	14	16	275	15	18	0,893041	0,581324
La	250	14	18	204	15	14	1,315497	0,301889
Mo	30	14	2	27	15	2	1,212971	0,356689
Y	16	14	1	19	15	1	0,903071	0,573164

Valores en color negro: variable homogénea

Valores en color rojo: variable no homogénea

### A-8 Pruebas de "homogeneidad suficiente" (Fearn y Thompson, 2001)

Tabla 22. Datos obtenidos por variable para la prueba de "homogeneidad suficiente"

Variable	Promedio	$\sigma_b$	MSw	Vs	MSB	S <sup>2</sup> Analítica	S <sup>2</sup> Muestreo *	$\sigma^2$ permis	Valor crítico C	Resultados
% SiO <sub>2</sub>	73,40*	1,54	3,69	5,27	2,63	3,69	-0,53	0,21	2,98	Homogénea
% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,76	0,18	0,03	0,04	0,02	0,03	-0,003	0,003	0,02	Homogénea
% CaO	1,86	0,07	0,01	0,01	0,007	0,01	-0,003	0,000	0,01	Homogénea
% K <sub>2</sub> O	1,91	0,07	0,003	0,01	0,007	0,003	0,002	0,000	0,003	Homogénea
% TiO <sub>2</sub>	0,84	0,04	0,001	0,001	0,000	0,001	-0,003	0,000	0,001	Homogénea
Ba (ppm)	283,13	19,36	141,22	91,83	45,92	141,22	-47,65	33,75	163,96	Homogénea
Pb "	17,04	1,78	77,25	134,90	67,45	77,25	-4,90	0,29	58,42	Homogénea
Sn "	4495,41	203,00	149,85	992,00	495,55	149,85	172,85	3701,33	6478,67	Homogénea
Sc "	11,61	1,28	0,175	0,08	0,04	0,18	-0,07	0,15	0,38	Homogénea
Sr "	144,83	10,96	18,34	32,76	16,38	18,34	-0,98	10,80	31,28	Homogénea
La "	6,49	0,78	13,58	35,74	17,87	13,58	2,14	0,06	9,74	Homogénea
Mo "	2,32	0,33	1,78	4,31	2,16	1,78	0,19	0,01	1,28	Homogénea
Y "	28,85	2,78	1,27	2,30	1,15	1,27	-0,06	0,70	2,08	Homogénea

Datos de S<sup>2</sup> negativos, son considerados con varianza del muestreo igual a cero. \* Dato sin corrección de errores.

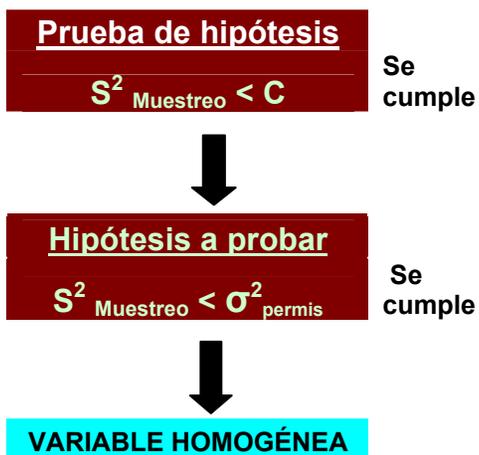


Tabla 23. Factores F<sub>1</sub> y F<sub>2</sub> empleados en las pruebas de homogeneidad

m	10	11	12	13	14	15	16	17	18
F <sub>1</sub>	1,88	1,83	1,79	1,75	1,72	1,69	1,67	1,64	1,62
F <sub>2</sub>	1,01	0,93	0,86	0,80	0,75	0,71	0,68	0,64	0,62

(Fearn y Thompson, 2001)

## A-9 Prueba de Cochran

Tabla 24. Prueba de Cochran y datos generales obtenidos para el Sn

Submuestra	Nro.Solución respectiva	No. de frasco respectivo	No. Aleatorio en el análisis ICP respectivamente	Conc. Exp. en Sol. 1 (mg/L)	Conc. Exp. en Sol. 2 (mg/L)	Resultado alícuota 1 ppm	Resultado alícuota 2 ppm	$D = [ ]_1 - [ ]_2$	$S = [ ]_1 + [ ]_2$	$D^2 = ([ ]_1 - [ ]_2)^2$	Promedio de pares de datos
Lote 2.b - 4	1, 1'	01, 02	18 y 10	0,26	0,26	212,53	211,17	1,37	423,70	1,87	211,85
ME - C2	2, 2'	03, 04	20 y 28	0,29	0,27	235,65	217,55	18,10	453,19	327,57	226,60
ME - D3	3, 3'	05, 06	13 y 04	0,26	0,25	210,74	206,10	4,64	416,834	21,57	208,42
Lote 8.a - 3	4, 4	07, 08	23 y 26	0,28	0,26	224,15	214,57	9,58	438,72	91,84	219,36
Lote 9.a - 1	5, 5'	09, 10	16 y 21	0,27	0,28	215,70	224,52	-8,82	440,21	77,80	220,11
Lote 7.a - 1	6, 6'	11, 12	12 y 09	0,23	0,26	183,66	213,92	-30,26	397,58	915,34	198,79
Lote 4.f - 1	7, 7'	13, 14	24 y 22	0,22	0,23	178,18	188,23	-10,05	366,41	101,06	183,20
Lote 2.b - 3	8, 8'	15, 16	03 y 07	0,29	0,26	234,334	210,07	24,26	444,41	588,76	222,20
Lote 10.d -3	9, 9'	17, 18	06 y 19	0,18	0,28	146,13	226,12	-79,99	372,25	<b>6397,64 *</b>	186,12
ME - C3	10, 10'	19, 20	27 y 11	0,24	0,23	196,05	184,84	11,21	380,89	125,66	190,45
Lote 10.d - 1	11, 11'	21, 22	15 y 02	0,22	0,27	176,94	216,72	-39,78	393,66	1582,32	196,83
Lote 6.c - 3	12, 12'	23, 24	25 y 05	0,25	0,23	200,64	185,16	15,49	385,80	239,80	192,90
Lote 5.c - 4	13, 13'	25, 26	17 y 29	0,30	0,28	238,53	223,95	14,58	462,48	212,59	231,24
Lote 5.c - 2	14, 14	27, 28	30 y 01	0,28	0,29	229,40	233,45	-4,06	462,85	16,44	231,42
Lote 6.b - 4	15, 15'	29, 30	14 y 08	0,27	0,25	217,36	203,47	13,89	420,83	192,83	210,42

\* Dato evaluado con el Contraste de Cochran

Prueba de Cochran – Datos anómalos			
Suma de $D^2$	Valor calculado	Valor Crítico 95%	Resultado
10893,04	0,59	0,54	Se rechaza dato

Probar que: Valor calculado < valor crítico

## APÉNDICE B

### Determinaciones de concentración elementales e instrumentales analíticos empleados.

#### B-1. Datos del equipo de EEO-IAP

Tabla 25. Condiciones del equipo de EEO-IAP "Jobin Yvon"

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

Tabla 26. Límites de determinación de los elementos analizados con el equipo EEO-IAP "Jobin Yvon".

Elemento	BEC	Límite de determinación*
Si	0,0032	$9,6 \times 10^{-3}$
Fe	0,9126	2,7378
Ca	2,1819	6.5457
Ti	0,1423	0,2269
Ba	0,0320	0,0960
Pb	0,0092	0,0276
Sc	0,0052	0,0156
Sn	0,0176	0,0528
Sr	0,0067	0,0201
Mo	0,0018	$5,4 \times 10^{-3}$
La	0,0135	0,0405
Y	0,0028	$8,4 \times 10^{-3}$

\*  $3 \times \text{BEC}$  (en mg/L)

Tabla 27. Longitudes de ondas seleccionadas para el análisis realizado mediante EEO-IAP "Jobin Yvon"

<b>Elemento</b>	<b>Longitud de Onda (nm)</b>
Si	251,611
Fe	259,940
Ca	396,847/ 422,673
K*	769,896
Ti	323,452
Ba	455,403
Pb	220,353
Sc	361,364
Sn	242,949
Mo	202,030
La	408,671
Y	371,029

\* Elemento analizado por EEA, dato para ésta técnica

## B-2. Análisis químico de las muestras y materiales de referencia

Tabla 28. Datos generales obtenidos en los análisis de los materiales de referencia empleados.

Material de referencia	Conc. SiO <sub>2</sub> experim. (%)	Conc. Teórica (%)	Conc. Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> experim. (%)	Conc. Teórica (%)	Conc. CaO experim. (%)	Conc. Teórica (%)	Conc. TiO <sub>2</sub> experim. (%)	Conc. Teórica (%)	Conc. Ba experim. (ppm)	Conc. Teórica (ppm)	Conc. Pb experim. (ppm)	Conc. Teórica (ppm)	Conc. Sc experim. (ppm)	Conc. Teórica (ppm)
<b>ZWC-1</b>	60,92	<b>54,00</b>	9,52	<b>9,46</b>	0,36	<b>0,37</b>	0,03	<b>0,05</b>	56,21	<b>52,00</b>	23,90	<b>80,00</b>	40,64	<b>42,00</b>
	61,92		9,72		0,35		0,03		51,70		23,51		39,44	
	64,61		9,89		0,35		0,03		54,13		27,45		40,41	
	63,74		10,08		0,37		0,03		54,13		21,53		41,59	
	<b>Prom.</b>		<b>62,79</b>		<b>9,80</b>		<b>0,36</b>		<b>0,03</b>		<b>54,04</b>		<b>24,90</b>	
<b>DRN 1</b>	60,44	<b>52,85</b>	10,04	<b>9,7</b>	6,75	<b>7,05</b>	1,02	<b>1,09</b>	358,23	<b>385,00</b>	2,512	<b>55,00</b>	23,05	<b>55,00</b>
	60,01		10,01		6,57		1,01		330,74		19,56		22,66	
	63,75		10,11		6,59		1,01		342,87		21,83		24,16	
	62,79		10,21		6,73		1,02		339,22		21,80		24,26	
	<b>Prom.</b>		<b>61,75</b>		<b>10,09</b>		<b>6,66</b>		<b>1,02</b>		<b>342,76</b>		<b>16,42</b>	
<b>GA</b>	80,76	<b>69,90</b>	2,91	<b>2,83</b>	2,43	<b>2,45</b>	0,34	<b>0,38</b>	772,51	<b>840,00</b>	11,40	<b>30,00</b>	3,43	<b>30,00</b>
	78,99		3,00		2,31		0,32		714,50		15,75		2,39	
	82,46		2,99		2,37		0,35		726,33		24,35		2,84	
	82,25		3,03		2,36		0,35		748,57		33,06		3,54	
	<b>Prom.</b>		<b>81,12</b>		<b>2,98</b>		<b>2,37</b>		<b>0,34</b>		<b>740,48</b>		<b>21,14</b>	
<b>UBN</b>	45,65	<b>39,43</b>	8,60	<b>8,34</b>	1,16	<b>1,2</b>	0,08	<b>0,11</b>	30,86	<b>27,00</b>	47,11	<b>13,00</b>	8,51	<b>13,00</b>
	43,49		8,42		1,14		0,08		27,76		7,94		8,27	
	46,28		8,69		1,14		0,08		28,60		0,00		8,31	
	46,50		8,69		1,15		0,08		28,15		0,00		8,19	
	<b>Prom.</b>		<b>45,48</b>		<b>8,60</b>		<b>1,14</b>		<b>0,08</b>		<b>28,84</b>		<b>13,76</b>	
<b>DRN 2</b>	61,66	<b>52,90</b>	10,68	<b>9,7</b>	6,78	<b>7,05</b>	1,10	<b>1,09</b>	358,42	<b>385,00</b>	2,84	<b>55,00</b>	24,76	<b>55,00</b>
	63,40		9,98		6,78		1,04		333,45		16,93		24,36	
	64,41		10,35		6,71		1,10		349,66		16,20		23,60	
	63,85		10,25		6,76		1,07		349,06		19,92		24,57	
	<b>Prom.</b>		<b>63,33</b>		<b>10,31</b>		<b>6,76</b>		<b>1,08</b>		<b>347,65</b>		<b>13,97</b>	
<b>ZWC - 2</b>	62,32	<b>54,00</b>	10,09	<b>9,46</b>	0,33	<b>0,37</b>	0,03	<b>0,05</b>	571,54	<b>52,00</b>	36,10	<b>80,00</b>	41,20	<b>42,00</b>
	61,20		9,87		0,33		0,03		572,41		51,47		39,36	
	61,20		9,33		0,33		0,03		571,97		51,47		39,39	
	63,83		10,26		0,33		0,03		558,97		46,95		40,82	
	<b>Prom.</b>		<b>62,14</b>		<b>9,89</b>		<b>0,33</b>		<b>0,03</b>		<b>568,72</b>		<b>46,50</b>	

Tabla 28. Continuación...

Material de referencia	Conc. Sn experim. (ppm)	Conc. Teórica (ppm)	Conc. Sr experim. (ppm)	Conc. Teórica (ppm)	Conc. Mo experim. (ppm)	Conc. Teórica (ppm)	Conc. La experim. (ppm)	Conc. Teórica (ppm)	Conc. Y experim. (ppm)	Conc. Teórica (ppm)	Material de referencia	Conc. K <sub>2</sub> O experim. (%) *	Conc. Teórica (%)
<b>ZWC-1</b>	949,88	<b>1300,00</b>	12,75	<b>17,00</b>	<b>6,85</b>	<b>4,30</b>	<b>0,00</b>	<b>30,00</b>	30,52	<b>33,00</b>	<b>ZWC-2</b>	0,71	<b>0,80</b>
	985,74		12,11		3,62		0,00		29,40			0,72	
	1019,32		12,36		4,69		55,43		31,44			0,73	
	1024,03		12,50		4,38		4,75		30,33			0,74	
<b>Prom.</b>	<b>994,74</b>		<b>12,43</b>		<b>4,89</b>		<b>15,04</b>		<b>30,42</b>		<b>Prom.</b>	<b>0,73</b>	
<b>DRN 1</b>	372,81	<b>2,00</b>	371,22	<b>400,00</b>	<b>1,20</b>	<b>0,90</b>	<b>0,00</b>	<b>21,50</b>	22,18	<b>26,00</b>	<b>DRN 1</b>	<b>0,76</b>	<b>0,80</b>
	372,81		357,71		0,00		0,00		22,18			0,78	
	353,09		361,86		1,82		3,84		22,10			0,78	
	368,57		361,17		0,95		4,21		22,13			0,76	
<b>Prom.</b>	<b>366,82</b>		<b>362,99</b>		<b>0,99</b>		<b>2,01</b>		<b>22,15</b>		<b>Prom.</b>	<b>0,77</b>	
<b>GA</b>	83,73	<b>2,70</b>	286,28	<b>310,00</b>	<b>0,98</b>	<b>0,50</b>	<b>1,44</b>	<b>40,00</b>	16,667	<b>21,00</b>	<b>GA</b>	<b>1,00</b>	<b>1,05</b>
	100,48		272,73		0,80		0,80		15,95			1,01	
	91,51		275,44		0,00		9,15		16,90			1,04	
	84,94		278,23		0,00		9,38		16,52			1,05	
<b>Prom.</b>	<b>90,16</b>		<b>278,17</b>		<b>0,45</b>		<b>5,19</b>		<b>16,51</b>		<b>Prom.</b>	<b>1,03</b>	
<b>UBN</b>	320,35	No reportado	3,94	<b>9,00</b>	<b>1,18</b>	<b>0,55</b>	<b>0,00</b>	<b>0,35</b>	0,00	<b>2,50</b>	<b>DRN Viejo</b>	<b>0,83</b>	<b>0,80</b>
	260,73		3,56		2,16		0,00		0,00			0,83	
	348,79		3,87		1,07		0,00		0,00			0,83	
	335,80		3,72		1,52		0,00		0,05			0,83	
<b>Prom.</b>	<b>316,42</b>		<b>3,78</b>		<b>1,48</b>		<b>0,00</b>		<b>0,01</b>		<b>Prom.</b>	<b>0,83</b>	
<b>DRN 2</b>	388,18	<b>2,00</b>	369,81	<b>400,00</b>	<b>0,59</b>	<b>0,90</b>	<b>0,00</b>	<b>21,50</b>	22,05	<b>26,00</b>	<b>ZW-C Viejo</b>	<b>1,80</b>	<b>1,62</b>
	323,48		367,41		0,89		0,00		22,60			1,77	
	387,80		370,71		0,00		4,14		23,28			1,78	
	404,01		371,15		1,60		3,91		23,36			1,78	
<b>Prom.</b>	<b>375,87</b>		<b>369,77</b>		<b>0,77</b>		<b>2,01</b>		<b>22,82</b>			<b>1,78</b>	
<b>ZWC - 2</b>	804,78	<b>1300,00</b>	14,02	<b>17,00</b>	<b>6,22</b>	<b>4,30</b>	<b>0,00</b>	<b>30,00</b>	30,84	<b>33,00</b>	--	--	--
	804,78		12,99		4,04		4,81		28,05				
	803,97		13,41		4,04		4,81		28,03				
	816,34		14,21		2,33		5,02		29,86				
<b>Prom.</b>	<b>807,47</b>		<b>13,66</b>		<b>4,16</b>		<b>3,66</b>		<b>29,19</b>				

\* Elemento determinado mediante Espectrometría de Emisión Atómica

Tabla 29. Concentración en muestra para elementos mayoritarios determinados en la muestra MCAF

Submuestra	* SiO <sub>2</sub>		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		CaO		K <sub>2</sub> O		TiO <sub>2</sub>	
	Alícuota 1 (%)	Alícuota 2 (%)	Alícuota 1 (%)	Alícuota 2 (%)	Alícuota 1 (%)	Alícuota 2 (%)	Alícuota 1 (%)	Alícuota 2 (%)	Alícuota 1 (%)	Alícuota 2 (%)
Lote 2.b - 4	74,40	72,36	5,88	5,58	1,81	1,93	1,89	2,01	0,84	0,84
ME - C2	73,68	72,59	5,66	5,80	1,74	1,81	1,84	1,90	0,85	0,87
ME - D3	71,85	74,83	5,71	5,71	1,78	2,07	2,08	1,93	0,81	0,84
Lote 8.a - 3	72,39	75,75	5,78	5,93	1,70	1,88	1,90	1,90	0,82	0,86
Lote 9.a - 1	73,40	72,57	5,82	5,89	1,78	2,07	1,96	1,96	0,82	0,84
Lote 7.a - 1	74,94	71,02	5,67	5,69	1,82	1,92	2,00	2,34	0,80	0,78
Lote 4.f - 1	76,40	75,21	5,93	5,73	1,81	1,90	1,96	1,92	0,86	0,87
Lote 2.b - 3	74,12	73,79	5,57	6,13	1,80	2,05	2,10	1,96	0,85	0,84
Lote 10.d -3	75,07	73,15	5,65	5,49	1,84	1,91	1,87	1,91	0,84	0,82
ME - C3	74,73	70,89	5,94	5,79	1,78	1,91	1,88	2,26	0,86	0,84
Lote 10.d - 1	70,24	71,37	5,49	5,81	1,90	2,09	1,87	1,90	0,81	0,87
Lote 6.c - 3	74,97	70,14	5,85	5,64	1,80	1,92	1,89	1,81	0,86	0,83
Lote 5.c - 4	73,84	74,73	5,73	5,86	1,77	1,85	1,86	1,87	0,83	0,88
Lote 5.c - 2	76,55	71,74	5,85	5,60	1,87	1,79	1,84	1,86	0,85	0,80
Lote 6.b - 4	73,02	72,32	5,55	5,63	1,78	1,84	1,88	1,91	0,83	0,85

\* Concentraciones experimentales sin corrección por errores sistemáticos asociados a las mediciones

Tabla 29.1 Determinación de errores sistemáticos para medidas del elemento Si en los materiales de referencia.

Material de referencia	Conc. SiO <sub>2</sub> experim. (%)	Conc. Teórica (%)	Diferencia entre valor teórico y experimental	% de la diferencia con relación al valor teórico	Promedio del %
<b>ZWC-1</b>	60,92	<b>54,00</b>	6,92	12,81	16,29
	61,92		7,92	14,67	
	64,61		10,61	19,65	
	63,74		9,78	18,04	
<b>DRN 1</b>	60,44	<b>52,85</b>	7,59	14,36	16,84
	60,01		7,16	13,55	
	63,75		10,93	20,68	
	62,79		9,94	18,81	
<b>GA</b>	80,76	<b>69,90</b>	10,86	15,54	16,04
	78,99		9,09	13,00	
	82,46		12,56	17,97	
	82,25		12,35	17,66	
<b>UBN</b>	45,65	<b>39,43</b>	6,22	15,78	15,35
	43,49		4,06	10,30	
	46,28		6,85	17,38	
	46,50		7,07	17,94	
<b>DRN 2</b>	61,66	<b>52,90</b>	8,76	16,55	19,72
	63,40		10,50	19,85	
	64,41		11,51	21,76	
	63,85		10,95	20,70	
<b>ZWC - 2</b>	62,32	<b>54,00</b>	8,32	15,40	15,05
	61,20		7,20	13,33	
	61,20		7,20	13,33	
	63,83		9,83	18,20	
<b>Promedio</b>				<b>16,55 ~ 17%</b>	

Desviación estándar: 1,7% (en función de los 6 promedios obtenidos y reportados en la columna 6 de esta tabla).

Tabla 29.2. Corrección de errores sistemáticos de las mediciones de Si en las muestras (MCAF).

Submuestra	Concent. experimental alícuota 1 (%)	Concent. experimental alícuota 2 (%)	Promedio de concent. experimental (%) (A)	* Producto entre la Concent. experimental promedio x 17% (B)	**Diferencia entre (A) y (B) (%)
Lote 2.b - 4	74,40	72,36	73,38	12,14	61,24
ME - C2	73,68	72,59	73,14	12,10	61,04
ME - D3	71,85	74,83	73,34	12,14	61,20
Lote 8.a - 3	72,39	75,75	74,07	12,26	61,81
Lote 9.a - 1	73,40	72,57	72,99	12,08	60,91
Lote 7.a - 1	74,94	71,02	72,98	12,08	60,90
Lote 4.f - 1	76,40	75,21	75,81	12,55	63,26
Lote 2.b - 3	74,12	73,79	73,96	12,24	61,72
Lote 10.d -3	75,07	73,15	74,11	12,27	61,84
ME - C3	74,73	70,89	72,81	12,05	60,76
Lote 10.d - 1	70,24	71,37	70,81	11,72	59,09
Lote 6.c - 3	74,97	70,14	72,56	12,01	60,55
Lote 5.c - 4	73,84	74,73	74,29	12,29	62,00
Lote 5.c - 2	76,55	71,74	74,15	12,27	61,88
Lote 6.b - 4	73,02	72,32	72,67	12,03	60,64

**Promedio: 61,26%**

\* El valor de 17% corresponde al calculado como error en la determinación del elemento Si en los materiales de referencia (Tabla 29.1).

\*\* El valor promedio de esta columna corresponde a la concentración experimental corregida obtenida para el elemento Si en las muestras.

Tabla 30. Concentración en muestra para elementos traza determinados en la muestra MCAF

Submuestra	Ba		Pb		Sc		Sn		Sr		Mo		La		Y	
	Alíc. 1 (ppm)	Alíc. 2 (ppm)														
Lote 2.b - 4	285,71	292,29	20,84	29,76	11,57	11,27	212,53	211,17	141,94	144,64	0,49	1,04	9,57	1,84	28,66	28,35
ME - C2	277,95	279,74	26,84	12,60	11,32	11,99	235,65	217,55	142,96	141,83	1,00	1,59	8,31	11,23	27,96	31,27
ME - D3	275,20	284,27	37,19	16,69	11,14	12,12	210,74	206,10	140,25	147,44	3,51	2,01	2,23	3,24	27,59	30,03
Lote 8.a - 3	273,50	279,45	18,18	9,56	11,52	11,66	224,15	214,57	141,11	147,31	4,08	1,75	9,90	10,40	29,02	28,76
Lote 9.a - 1	286,03	289,978	22,49	0,00	11,33	11,89	215,70	224,52	142,49	145,18	6,50	2,84	9,95	9,45	28,89	27,62
Lote 7.a - 1	285,45	266,99	6,92	16,80	11,35	11,41	183,66	213,92	140,45	138,31	0,66	4,91	1,19	0,69	27,70	27,10
Lote 4.f - 1	293,58	285,30	16,90	15,77	11,66	11,61	178,18	188,23	147,38	149,69	1,45	1,84	10,01	10,91	28,90	28,19
Lote 2.b - 3	302,83	301,16	18,29	18,43	11,88	11,72	234,34	210,07	148,16	149,16	2,17	5,07	3,13	2,26	30,71	28,63
Lote 10.d -3	305,53	276,08	22,05	14,74	12,53	11,13	146,13	226,12	154,15	144,59	1,25	2,64	3,84	9,66	31,05	28,79
ME - C3	297,29	272,40	16,40	0,00	12,17	11,38	196,05	184,84	146,90	139,67	1,85	0,85	10,17	0,85	29,47	29,26
Lote 10.d - 1	262,08	304,85	24,07	22,30	11,40	11,86	176,94	216,72	135,93	151,67	2,17	1,34	8,75	2,75	27,37	29,92
Lote 6.c - 3	287,11	281,15	34,58	20,54	11,31	11,59	200,64	185,16	143,54	142,51	1,43	2,34	9,95	1,89	29,80	28,92
Lote 5.c - 4	282,84	280,93	18,94	6,027	11,53	11,53	238,53	223,95	143,38	145,18	3,79	3,16	10,39	10,01	28,26	27,07
Lote 5.c - 2	281,76	279,39	16,53	10,84	11,69	11,19	229,40	233,45	148,83	149,28	1,76	2,10	8,12	2,10	28,52	28,33
Lote 6.b - 4	279,34	281,44	10,84	22,65	11,49	12,01	217,36	203,47	148,58	142,46	1,87	1,96	10,66	1,94	30,06	29,45

Tabla 31. Valores de la precisión para elementos mayoritarios calculada sobre los datos obtenidos en las determinaciones individuales.

Si	Fe	Ca	K	Ti
Precisión	Precisión	Precisión	Precisión	Precisión
0,02	0,02	0,01	0,03	0,00
0,27	0,02	0,09	0,04	0,02
0,06	0,04	0,06	0,09	0,02
0,67	0,11	0,08	0,01	0,00
0,42	0,11	0,06	0,05	0,01
0,43	0,07	0,00	-	-
2,40	0,09	0,01	0,03	0,02
0,55	0,11	0,06	0,11	0,00
0,71	0,17	0,01	0,03	0,01
0,59	0,12	0,02	-	0,01
2,59	0,09	0,13	0,03	0,00
0,85	0,00	0,01	0,07	0,00
0,88	0,05	0,05	0,05	0,01
0,74	0,02	0,03	0,07	0,02
0,74	0,16	0,05	0,02	0,01

Tabla 32. Valores de la precisión para elementos traza calculada sobre los datos obtenidos en las determinaciones individuales.

Ba	Pb	Sc	Sn	Sr	Mo	La	Y
Precisión							
5,87	-	0,19	1,58	1,55	1,55	0,78	0,35
4,29	9,80	0,04	16,33	2,44	1,02	3,30	0,76
3,40	20,15	0,02	1,85	0,99	0,44	3,75	0,04
6,65	1,14	0,02	9,09	0,62	0,60	3,26	0,04
4,878	5,45	0,001	9,84	1,00	2,35	3,21	0,60
6,91	10,12	0,23	11,48	5,45	0,47	5,55	1,46
6,31	0,14	0,03	27,07	3,70	0,67	3,97	0,31
-	1,25	0,19	11,93	3,82	1,30	3,80	0,82
7,67	5,01	0,22	-	4,54	0,37	0,27	1,06
1,72	0,64	0,17	19,82	1,55	0,97	0,98	0,51
0,34	7,03	0,02	13,44	1,03	0,53	0,74	0,21
1,00	17,54	0,16	17,37	1,81	0,43	0,57	0,50
1,25	1,90	0,08	20,97	0,55	1,16	3,71	1,19
2,55	0,51	0,17	21,15	4,22	0,38	1,38	0,43
2,74	6,20	0,14	0,145	0,69	0,40	0,18	0,90

### B- 3. Análisis mineralógicos por Difracción de Rayos X

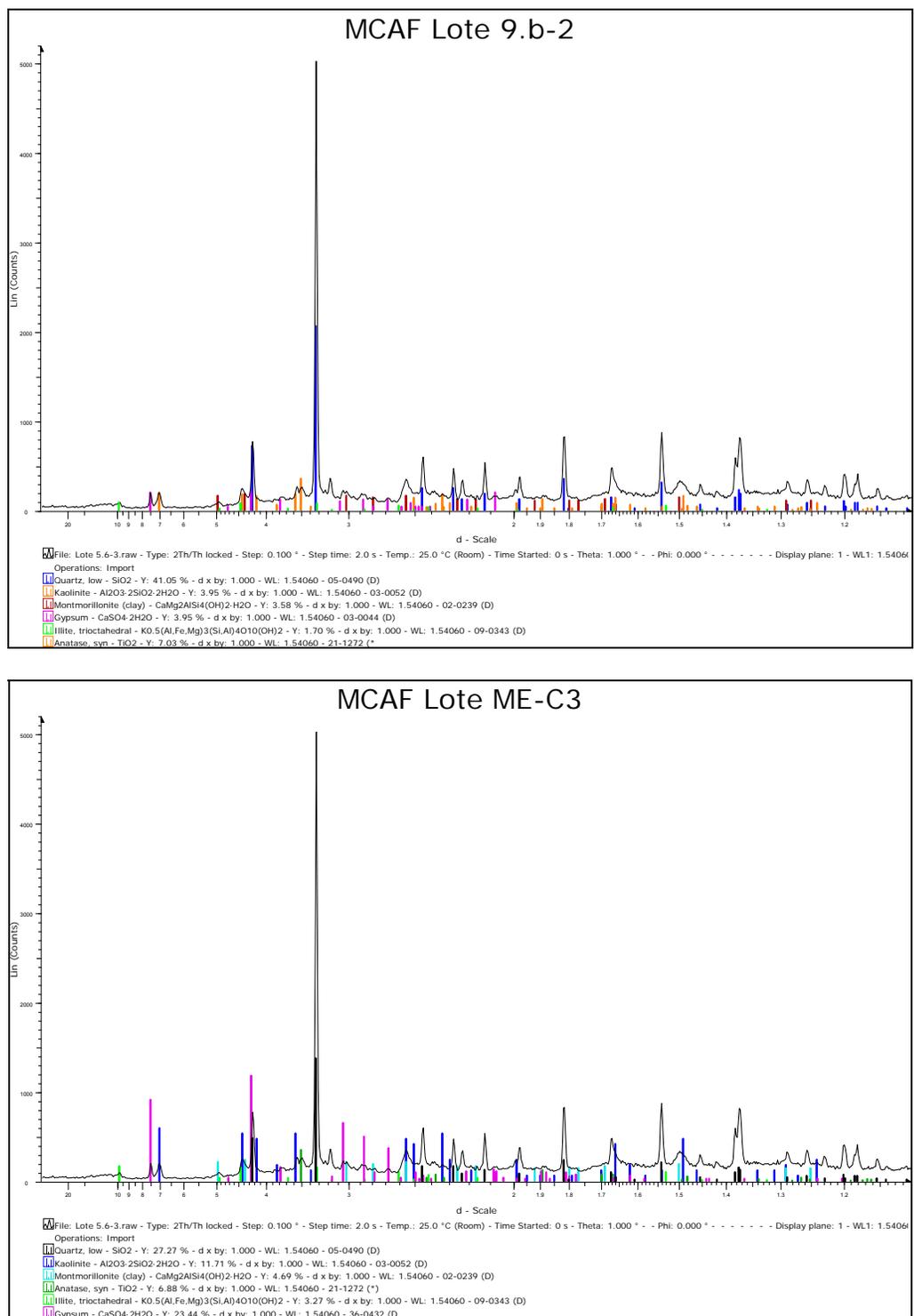


Figura 21. Espectros de Difracción de Rayos X obtenidos para las muestras 9.b – 2 y ME – C3.

#### B-4. Algunas etapas del tratamiento de las muestras en el Laboratorio



Figura 22. Cuarteador universal de Jones - cuarteo de una de las muestras originales



Figura 23. Submuestras seleccionadas aleatoriamente para el análisis químico y de humedad



Figura 24. Montaje experimental para la disolución de las perlas de las muestras

Figura 25. Submuestras seleccionadas llevadas a solución.

