

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

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

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

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

RESUMEN

Se presentan los resultados de una evaluación estadística de la composición más probable (parámetros de tendencia central y dispersión) para ocho Materiales de Referencia Geoquímica (MRG), disponibles actualmente en el *Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques* (CRPG; Nancy, Francia): bauxita BX-N, diorita DR-N, sienita DT-N, feldespato de potasio FK-N, granito GS-N, microgabro PM-S, serpentina UB-N y dolerita WS-E. La metodología consistió en la preparación de bases de datos actualizadas de composición para cada MRG y su procesamiento estadístico. A cada base de datos se le aplicó, por elemento y con $n_i > 5$, un filtro estadístico consistente de variantes sencillas y compuestas de pruebas de desviación/extensión, Grubbs, Dixon y momentos de alto orden. Este procedimiento tuvo como objetivo detectar y en su caso, eliminar valores desviados en muestras de población que, según la teoría, tienden a distribuirse normalmente. Los datos de concentración obtenidos en esta evaluación se compararon con los valores de trabajo propuestos por el CRPG, generados a partir de un enfoque de parámetros de tendencia central (método robusto). Una evaluación estadística tipo ANOVA (a un nivel de confianza del 99%) indicó que, dependiendo del MRG, en 39% (BX-N) a 70% (UB-N) de los casos existen diferencias significativas en varianza de los valores de composición generados en este trabajo en relación con los propuestos en la literatura. En general, los valores de %Rsd generados durante el presente estudio son menores que aquellos reportados en la literatura. En los casos donde se detectó discordancia en varianza, la diferencia en porcentaje de desviación estándar relativa ($\Delta\%Rsd$) varió entre 25 y 100%, aunque en algunos casos fue superior, alcanzando hasta ~1400% (Sb para BX-N). De acuerdo con el análisis de ANOVA, no se observaron diferencias significativas entre los valores promedio para microgabro PM-S propuestos en este trabajo y aquellos sugeridos en la literatura. En el resto de los MRG se detectaron diferencias de composición en el 1.9% (GS-N) a 18.4% (BX-N) de los casos evaluados. En general, la diferencia de magnitud en los valores promedios propuestos en este trabajo y la literatura (Δx) fue $< 18.6\%$ para el 89% de los elementos estudiados, considerando los ocho MRG, mientras que en los casos restantes ésta fue superior. Casos extremos de contraste ($\Delta x \geq 100\%$) se observaron en: (a) Na₂O, Cs y Rb para BX-N; (b) Sn para diorita DR-N; (c) MgO, CaO y Cl para DT-N; (d) Fe₂O₃, Th y F para FK-N; y (e) Ge para UB-N. La información aquí generada podría ser aplicable para diversos propósitos tales como mejores calibraciones de métodos analíticos, control de calidad de

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

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

ABSTRACT

The present study shows the results of a statistical evaluation to establish reliable composition values (central tendency and dispersion parameters) for eight Geochemical Reference Materials (GRM) available from Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG; Nancy, France): bauxite BX-N, diorite DR-N, sienite DT-N, potash feldspar FK-N, granite GS-N, microgabbro PM-S, serpentine UB-N, and dolerite WS-E. The methodology consisted in the preparation of updated composition databases for each GRM and their statistical data processing. A statistical filter was applied in each element database with $n_i > 5$, consisting of simple and multiple deviation/spread, Grubbs, Dixon, and moments of high order variant tests. The objective of this procedure was to detect and to eliminate discordant outlier values in population samples that according to the theory, tend to be normally distributed. Concentration values obtained in this evaluation were compared with working values proposed by CRPG, which have been generated by applying a central tendency indicator approach (robust method). An ANOVA statistical evaluation (at 99% confidence level) indicated significant variance differences between the literature working values and those generated in this work in 39% (BX-N) to 70% (UB-N) of studied cases. Values of %Rsd obtained in this work were generally lower in comparison with those reported by CRPG. Relative standard deviation percentage difference ($\Delta\%Rsd$) varied from 25 to 100%, although in some cases was higher, reaching until ~1400% (Sb for BX-N). According to ANOVA evaluation, no significant differences were observed between microgabbro PM-S average values proposed in this work and those suggested in the literature. For the rest of GRM, differences in composition were observed from 1.9% (GS-N) to 18.4% (BX-N) of evaluated cases. In general, considering the eight GRM, the magnitude of deviation of average value (Δx) was $< 18.6\%$ for 89% of evaluated elements, whereas that differences for rest of cases were larger. Extreme cases with a high contrast ($\Delta x > 100$) were detected in: (a) Na_2O , Cs, and Rb for BX-N; (b) Sn for DR-N; (c) MgO, CaO, and Cl for DT-N; (d) Fe_2O_3 , Th, and F for FK-N; and (e) Ge for UB-N. The information generated in this work could be used for several purposes that include better calibration models for analytical methods, quality control of new geochemical data, and, as a consequence, improved geochemical models for geological processes.

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

INTRODUCCIÓN

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

Dentro de una visión metrológica de calidad existen dos tipos de referencias (Valcárcel *et al.*, 1999): a) *tangibles*,

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

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

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

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

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

MÉTODOS DE EVALUACIÓN DE MATERIALES DE REFERENCIA GEOQUÍMICA

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

MATERIALES DE REFERENCIA GEOQUÍMICA DEL CRPG

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

Por otra parte, los valores de concentración propuestos para los MRG del CRPG han sido derivados siguiendo un procedimiento que combina el cálculo de parámetros de tendencia central (moda dominante de agrupamiento, mediana Gastwirth, valor central gamma y media geométrica) y criterios subjetivos. Govindaraju (1993) señaló que, tres décadas de experiencia, indican que la mediana o una media recortada a $\pm 1s$ de los parámetros de tendencia central representan los parámetros más adecuados de evaluación de valores de trabajo, aunque no en todos los casos. Sin embargo, este autor no explicó bajo qué condiciones se da esta excepción, ni qué opciones tendría el usuario. Tampoco está claro cómo llegar a estos valores de trabajo a partir de los diferentes indicadores de tendencia central robustos arriba mencionados. El CRPG ha sugerido a los interesados en el uso de sus materiales (por ejemplo, Govindaraju et al., 1994) utilizar sus valores de trabajo o bien reprocesar las bases de datos originales aplicando nuevas herramientas estadísticas.

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

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

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

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

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

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

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

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

COMPILACIÓN DE BASES DE DATOS

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

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

ESQUEMA ESTADÍSTICO

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

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

A cada muestra de población se le aplicaron, en secuencia, las pruebas de discordancia estadística (a un nivel de confianza del 99%) según el esquema propuesto por Verma (1997). Este incluye las pruebas sugeridas por Barnett y Lewis (1994), en el siguiente orden: desviación/extensión (TN1-TN3), Grubbs (TN4 y TN16), Dixon (TN7-TN13) y momentos de alto orden (TN14 y TN15). En el momento en que cualquiera de las pruebas detectó un dato desviado, éste fue eliminado. Este proceso iterativo se aplicó hasta no encontrar ningún valor discordante. De esta forma, cada prueba fue aplicada al grupo total de datos originales. Cabe aclarar que, para el caso de un $n_i = 5-7$ se aplicaron únicamente las variantes de pruebas de tipo sencillo ($k = 1$, siendo k el número de datos a probar "a la vez"), dejando sin efecto a las variantes de pruebas múltiples ($k = 2-4$). La justificación de esta variación metodológica fue el evitar la eliminación excesiva de datos en muestras pequeñas.

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

RESULTADOS DE EVALUACIÓN Y COMPARACIÓN CON LA LITERATURA

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

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

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

La validez de la composición calculada por DODESYS para cada MRG fue evaluada considerando los siguientes puntos: (a) la suma de los elementos mayores ($\Sigma\text{EM} = \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO} + \text{MnO} + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O}^-$) debería resultar en un valor de $100.0 \pm 1.0\%$, como se ha observado en el caso de la composición de bauxita BX-N ($\Sigma\text{EM} = 100.844\%$; Tabla 2). Esta condición se cumple en la composición propuesta por el CRPG ($\Sigma\text{EM} = 100.03\%$; Tabla 1), pero no por la propuesta por GEOREM (Tabla 1; $\Sigma\text{EM} = 101.3$; <http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/sample_query.asp>); (b) la composición de lantánidos debería generar un patrón normalizado a condrita geoquímicamente consistente. Los valores de normalización (en ppm) utilizados para la preparación de los diagramas de Masuda-Coryell fueron tomados de Haskin et al. (1968) y Nakamura (1974): La = 0.329, Ce = 0.865, Pr = 0.112, Nd = 0.630, Sm = 0.203, Eu = 0.077, Gd = 0.276, Tb = 0.047, Dy = 0.343, Ho = 0.070, Er = 0.225, Tm = 0.030, Yb = 0.220, Lu = 0.0339. Esta selección de valores obedece a las recomendaciones hechas por Rock (1987). El patrón de lantánidos de la bauxita BX-N (Figura 1) se caracteriza por un gran enriquecimiento en elementos ligeros ($\text{La}_{\text{BX-N}} \sim 1000 \times \text{La}_{\text{condrita}}$), una pequeña anomalía en Eu y un patrón plano para los elementos pesados. Este patrón de lantánidos, elaborado con los datos generados por DODESYS (Tabla 2), es comparable con los diagramas construidos a partir de las composiciones sugeridas por CRPG y GEOREM (Tabla 1). Sin embargo, es evidente que la incertidumbre asociada a la concentración es mucho menor para los datos generados por DODESYS, que aquellos propuestos por el CRPG. Los diagramas de Masuda-Coryell para el resto de los MRG se encuentran disponibles en formato electrónico (Figuras A1, A3, A5, A7, A9, A11 y A13).

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

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

Elemento	n_i	x_i	s_i	%Rsd _i **	O_i	% O_i	n_f	x_f	s_f	%Rsd _f **	Límites de confianza 99%	
Br	1	1										
C	2	670										
Cd	3	0.37										
Cl	3	41										
F	6	880	100	11.4	0*	0	6	880	100	11.4	710	1040
Hg (ppb)	5	123	24	19.2	0*	0	5	123	24	19.2	74	170
I	1	3										
In (ppb)	2	310										
Mo (ppb)	6	8.1	2.3	28.4	0*	0	6	8.1	2.3	28.4	4.3	11.8
Pd (ppb)	1	2.2										
Pt (ppb)	1	9.9										
S	2	127										
Se	4	0.056										
Sn	6	20	11	55.8	0*	0	6	20	11	55.8	1.6	37.8
Te (ppb)	1	390										
Tl	2	0.043										
W	3	7.1										

Claves: n_i = número de observaciones iniciales, x_i = media aritmética inicial, s_i = desviación estándar inicial, %Rsd_i = porcentaje de desviación estándar inicial, O_i = número de valores desviados detectados por DODESYS, % O_i = porcentaje de valores desviados detectados por DODESYS, n_f = número de observaciones finales, x_f = media aritmética final, s_f = desviación estándar final, %Rsd_f = porcentaje de desviación estándar final, ΣEM = elementos mayores + CO₂ + H₂O⁺ + H₂O. * Se aplicaron únicamente las pruebas de discordancia sencillas, debido a que el número de datos para este elemento es reducido ($n_i = 5-7$). ** Este parámetro fue calculado usando los valores no redondeados de la media y la desviación estándar.

con los resultados obtenidos aplicando el presente esquema estadístico.

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

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

Por otra parte, el 18.4% de los elementos estudiados para BX-N mostró diferencias significativas de concentración en relación con las propuestas con anterioridad por el CRPG (Tabla 1). Estas diferencias fueron expresadas por medio del parámetro $\Delta x = 100 \times [(x_f - x_{lit})/x_{lit}]$. Como se aprecia en la Figura 2b, las medias generadas por DODESYS (Tabla 2) para BX-N contrastan hasta en un 50% con respecto a las sugeridas en la literatura (Tabla 1), con excepción de FeO (+58%), Na₂O (+100%), Rb (+156%) y Cs (+325%).

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

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

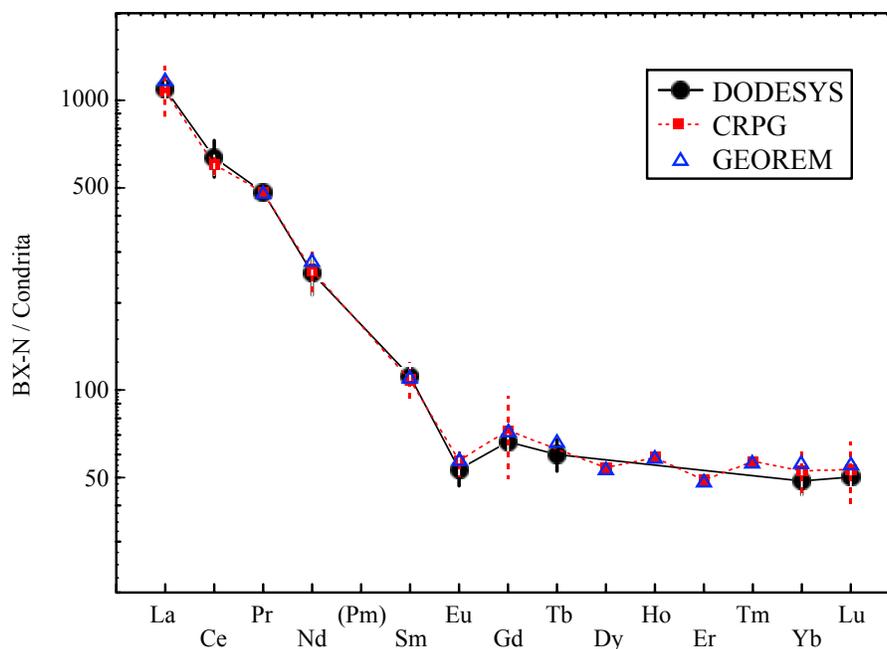


Figura 1. Diagrama de lantánidos normalizado a condrita para la bauxita BX-N, considerando la composición generada a partir de la evaluación estadística del presente trabajo (DODESYS) y la propuesta en la literatura (fuentes: CRPG y GEOREM). Valores de normalización de lantánidos tomadas de Nakamura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

A4b); (c) Fe_2O_3 (+150), Th (+233) y F (+367) para feldespato FK-N (Figura A6b) y (d) Ge (+105) para serpentina UB-N (Figura A12b).

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

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

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

CONCLUSIONES

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

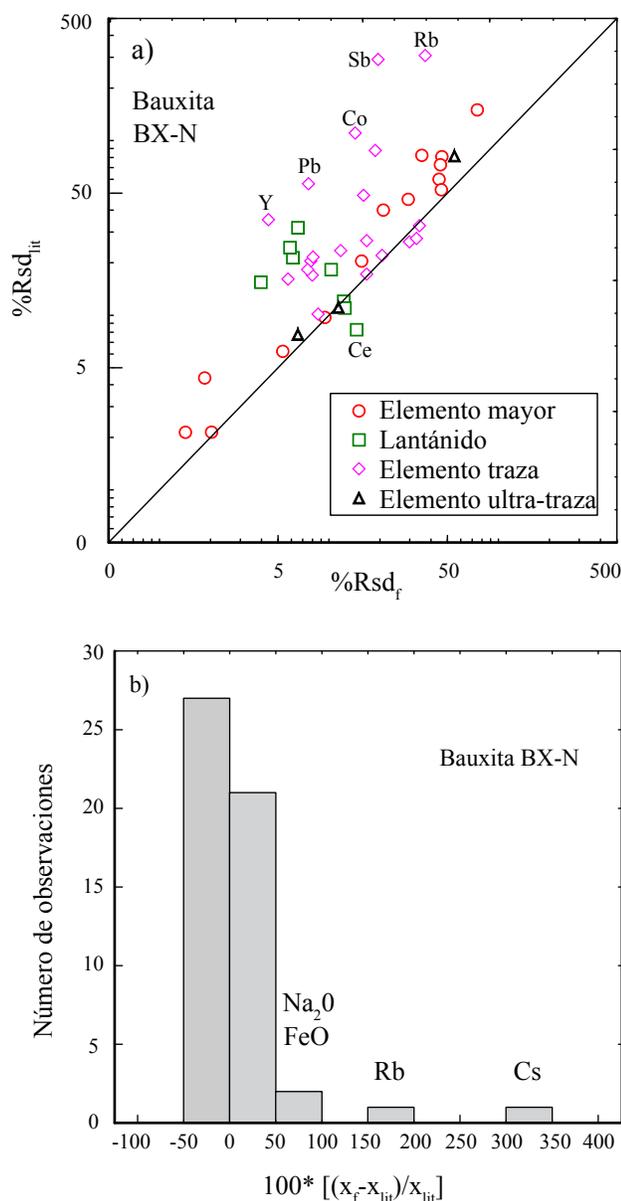


Figura 2. (a) Comparación %Rsd_f (desviación estándar relativa en %) obtenido en el presente trabajo para elementos mayores y traza en la bauxita BX-N (Tabla 2) con el %Rsd_{rit} reportado por el CRPG (Tabla 1; <<http://helium.crpge.cnrns-nancy.fr/SARM/geostandards/geostandards.html>>). La línea diagonal corresponde a un valor igual de %Rsd. (b) Histograma del % de la diferencia de concentración promedio (x_f) normalizada obtenida en este trabajo para elementos mayores y traza en la bauxita BX-N con respecto al valor reportado por el CRPG (x_{rit}).

AGRADECIMIENTOS

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

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

APÉNDICE. SUPLEMENTO ELECTRÓNICO

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

REFERENCIAS

- Abbey, S., 1981, The search for “best values” – A study of three Canadian rocks: *Geostandards Newsletter*, 5, 13-26.
- Abbey, S., 1992, Evaluation and application of reference materials – a “five-mode” approach: *Chemical Geology*, 95, 123-130.
- Abbey, S., Rousseau, R.M., 1985, Pragmatism vs. rigour: a debate on the resolution of disparate analytical data on four Canadian iron formation reference samples: *Geostandards Newsletter*, 9, 1-16.
- Abbey, S., Meeds, R.A., Belanger, P.G., 1979, Reference samples of rocks – The search for “best values”: *Geostandards Newsletter*, 3, 121-133.
- Ali, K., Cheng, K., Li, W., Chen, Y., 2006, Multi-element association analysis of stream sediment geochemistry data for predicting gold deposits in south-central Yunnan Province, China: *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 6, 341-348.
- Ando, A., Kamioka, H., Itoh, S., 1987, 1986 values for fifteen GSJ rock reference samples: *Geostandards Newsletter*, 11, 159-166.
- Armstrong-Altrin, J.S., Lee, Y.I., Verma, S.P., Ramasamy, S., 2004, Geochemistry of sandstones from the Upper Miocene Kudankulam formation, southern India: Implications for provenance, weathering, and tectonic setting: *Journal of Sedimentary Research*, 74, 285-297.
- Barnett, V., Lewis, T., 1994, *Outliers in statistical data*: Chichester, Wiley, 584 p.
- Baumann, K., 1997, Regression and calibration for analytical separation techniques. Part II: Validation, weighted and robust regression: *Process Control and Quality*, 10, 75-112.
- Bevington, P.R., Robinson D.K., 2003, *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*: New York, McGraw-Hill, 328 pp.
- Bonas, G., Zervon, M., Papaeoannou, T., Lees, M., 2003, “SoftCRM”: a new software for the Certification of Reference Materials: *Accreditation and Quality Assurance*, 8, 101-107.
- Christie, O.H.J., Alfsen, K.N., 1977, Data transformation as a means to obtain reliable consensus values for reference materials: *Geostandards Newsletter*, 1, 47-49.
- De Bièvre, P., 1997, Measurement results without statements of reliability (uncertainty) should not be taken seriously: *Accreditation and Quality Assurance*, 2, 269.
- Díaz-González, L., 2008, Desarrollo de nuevas herramientas estadísticas y geotermométricas para la industria geotérmica: Universidad Nacional Autónoma de México, Postgrado en Ingeniería (Energía), Tesis de Doctorado, 180 pp.
- Ellis, P.J., 1981, Confidence limit for the Gastwirth median: *Geostandards Newsletter*, 5, 161-166.
- Ellis, P.J., Copelowitz, I., Steele, T.W., 1977, Estimation of the mode by the dominant cluster method: *Geostandards Newsletter*, 1, 123-130.
- Flanagan, F.J., 1986, Reference samples in geology and geochemistry: *Geostandards Newsletter*, 10, 191-264.
- Gladney, E.S., Jones, E.A., Nickell, E.J., Roelandts, I., 1991, 1988 compilation of elemental concentration data for USGS DTS-1, G-1,

- PCC-1 and W-1: Geostandards Newsletter, 15, 199-396.
- González-Ramírez, R., Díaz-González, L., Verma, S.P., 2009, Eficiencia relativa de las 33 pruebas de discordancia para valores desviados basada en datos geoquímicos de materiales de referencia. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 26(2), 501-515.
- Govindaraju, K., 1982, Report (1967-1981) on four ANRT rock reference samples: diorite DR-N, serpentine UB-N, bauxite BX-N and disthene DT-N: *Geostandards Newsletter*, 6, 91-159.
- Govindaraju, K., 1984, Report (1973-1984) on two ANRT Geochemical Reference Samples: granite GS-N and potash feldspar FK-N: *Geostandards Newsletter*, 8, 173-206.
- Govindaraju, K., 1987, 1987 compilation on Ailsa Craig granite AC-E with the participation of 128 GIT-IWG laboratories: *Geostandards Newsletter*, 11, 203-255.
- Govindaraju, K., 1993, *Geostandards: preparation, sources, and evaluation*, en Riddle, C. (ed.), *Analysis of geological materials*: New York, Marcel Dekker, 303-342.
- Govindaraju, K., 1994, 1994 compilation of working values and sample description for 383 geostandards: *Geostandards Newsletter*, 18 (Special Issue), 1-158.
- Govindaraju, K., Roelandts, I., 1989, 1988 Compilation report on trace elements in six ANRT rock reference samples: diorite DR-N, serpentine UB-N, bauxite BX-N, disthene DT-N, granite GS-N and potash feldspar FK-N: *Geostandards Newsletter*, 13, 5-67.
- Govindaraju, K., Potts, P.J., Webb, P.C., Watson, J.S., 1994, 1994 report on Whin Sill dolerite WS-E and Pitscurrie microgabbro PM-S from Scotland: assessment by one hundred and four international laboratories: *Geostandards Newsletter*, 18, 211-300.
- Guevara, M., Verma, S.P., Velasco-Tapia, F., Lozano-Santa Cruz, R., Girón, P., 2005, Comparison of linear regression models for quantitative geochemical analysis: an example using X-ray fluorescence spectrometry: *Geostandards and Geoanalytical Research*, 29, 271-284.
- Haskin, L.A., Haskin, M.A., Frey, F.A., Wilderman, T.R., 1968, Relative and absolute terrestrial abundances of the rare-earths, en Henderson, P. (ed.), *Rare Earth Geochemistry*: Londres, Elsevier, p. 115-151.
- Hayes, K., Kinsella, A., Coffey, N., 2007, A note on the use of outlier criteria in Ontario laboratory quality control schemes: *Clinical Biochemistry*, 40, 147-152.
- Huber, P.J., 1981, *Robust statistics*: New York, Wiley, 308 p.
- Imai, N., Terashima, S., Itoh, S., Ando, A., 1995, 1994 compilation of analytical data for minor and trace elements in seventeen GSJ geochemical reference samples, "igneous rock series": *Geostandards Newsletter*, 19, 135-213.
- ISO (International Organization of Standardization), 1989, *Guide 35: Certification of reference materials – General and statistical principles (2da edición)*: Ginebra, International Organization of Standardization, 32 p.
- ISO (International Organization of Standardization), 2000, *Guide 33: Uses of certified reference materials (2da edición)*: Ginebra, International Organization of Standardization, 23 p.
- ISO (International Organization of Standardization), 2006, *Guide 35: Certification of reference materials – General and statistical principles (3ra edición)*: Ginebra, International Organization of Standardization, 64 p.
- Jensen, J.L., Lake, L.W., Corbett, P.W., Goggin, D.J., 1997, *Statistics for petroleum engineers and geoscientists*: Upper Saddle River, Prentice Hall, 390 p.
- Jochum, K.P., 2007, *Geostandards and Geoanalytical Research Bibliographic Review 2006*: *Geostandards and Geoanalytical Research*, 31, 411-448.
- Jochum, K.P., Nohl, U., Herwig, K., Lammel, E., Stoll, B., Hofmann, A.W., 2005, GEOREM: A new geochemical database for reference materials and isotopic standards: *Geostandards and Geoanalytical Research*, 29, 333-338.
- Jochum, K.P., Brueckner, S.M., Nohl, U., Stoll, B., Weis, U., 2008, *Geostandards and Geoanalytical Research Bibliographic Review 2007*: *Geostandards and Geoanalytical Research*, 32, 509-514.
- Kane, J.S., 1992, Reference samples for use in analytical geochemistry: their availability, preparation, and appropriate use: *Journal of Geochemical Exploration*, 44, 37-92.
- Kane, J.S., 2001, The use of Reference Materials: a tutorial: *Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 25, 7-22.
- Kane, J.S., 2004, Report of the International Association of Geoanalysis on the certification of Penrhyn Slate OU-6: *Geostandards and Geoanalytical Research*, 28, 53-80.
- Kane, J.S., 2005, Correction to "Report of the International Association of Geoanalysis on the certification of Penrhyn Slate OU-6": *Geostandards and Geoanalytical Research*, 29, 237-239.
- Kane, J.S., Potts, P.J., 2002, Traceability in Geochemical Analysis: *Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 26, 171-180.
- Kane, J.S., Potts, P.J., Wiedenbeck, M., Carignan, J., Wilson, S., 2003, International Association of Geoanalysts' Protocol for the certification of geological and environmental reference materials: *Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 27, 227-244.
- Kane, J.S., Potts, P.J., Meisel, T., Wiedenbeck, M., 2007, International Association of Geoanalysts' Protocol for the Certification of Geological and Environmental Reference Materials: A supplement: *Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 31, 285-288.
- Lalor, G.C., Zhang, C., 2001, Multivariate outlier detection and remediation in geochemical databases: *The Science of the Total Environment*, 281, 99-109.
- Lister, B., 1982, Evaluation of analytical data: a practical guide for geoanalysis: *Geostandards Newsletter*, 6, 175-205.
- Miller, J.N., Miller, J.C., 2002, *Estadística y quimiometría para Química Analítica*: Madrid, Pearson – Prentice Hall, 278 pp.
- Mordberg, L.E., Stanley, C.J., German, K., 2001, Mineralogy and geochemistry of trace elements in bauxites: the Devonian Schugorsk deposit, Russia: *Mineralogical Magazine*, 65, 81-101.
- Nakamura, Y., 1974, Determination of REE, Ba, Mg, Na, and K in carbonaceous and ordinary chondrites: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 38, 757-775.
- Potts, P.J., 1995, *A Handbook of Silicate Rock Analysis*: Glasgow, Blackie, 610 p.
- Rock, N.M.S., 1987, The need for standardization of normalized multi-element diagrams in geochemistry: a comment: *Geochemical Journal*, 21, 75-84.
- Roelandts, I., 1990, *Geochemical Reference Sample Bibliography for 1989*: *Geostandards Newsletter*, 14, 485-486.
- Roelandts, I., 1991, *Geochemical Reference Sample Bibliography for 1990*: *Geostandards Newsletter*, 15, 401-416.
- Roelandts, I., 1992, *Geochemical Reference Sample: Bibliography for 1991*: *Geostandards Newsletter*, 16, 343-362.
- Roelandts, I., 1993, *GeostandaRef Corner: Geochemical Reference Sample: Bibliography for 1992*: *Geostandards Newsletter*, 17, 295-316.
- Roelandts, I., 1994, *Geochemical Reference Sample Bibliography for 1993*: *Geostandards Newsletter*, 18, 301-325.
- Roelandts, I., 1995, *GeostandaRef Corner: Geostandards Newsletter*, 19, 231-253.
- Roelandts, I., 1996, *Geochemical Reference Sample: Bibliography for 1995*: *Geostandards Newsletter*, 20, 327-357.
- Roelandts, I., 1997, *GeostandaRef Corner Geochemical Reference Sample Bibliography for 1996*: *Geostandards Newsletter*, 21, 321-339.
- Roelandts, I., 1998, *GeostandaRef Corner Geochemical Reference Sample Bibliography for 1997*: *Geostandards Newsletter*, 22, 257-284.
- Roelandts, I., 1999, *GeostandaRef Corner Geochemical Reference Sample Bibliography for 1998*: *Geostandards Newsletter*, 23, 261-281.
- Roelandts, I., 2000, *GeostandaRef Corner Geochemical Reference Sample Bibliography for 1999*: *Geostandards Newsletter*, 24, 281-302.
- Roubault, M., de la Roche, H., Govindaraju, K., 1964, L'analyse des roches silicatées par spectrométrie photo-électrique au quantomètre A.R.L. et son contrôle par des roches étalons: *Science de la Terre*, 9, 339-371.
- Sankar Das, M., 1979, Geometric means as probable values for compiled data on geochemical reference samples: *Geostandards Newsletter*, 3, 199-205.

- Santoyo, E., Verma, S.P., 2003, Determination of lanthanides in synthetic standards by reversed-phase high performance liquid chromatography with the aid of a weighted least-squares regression model: estimation of method sensitivities and detection limits: *Journal of Chromatography A*, 997, 171-182.
- Santoyo, E., Guevara, M., Verma, S.P., 2006, Determination of lanthanides in international geochemical reference materials by reversed-phase high performance liquid chromatography: An application of error propagation theory to estimate total analysis uncertainties: *Journal of Chromatography A*, 1118, 73-81.
- Sayago, A., Boccio, M., Asuero, A.G., 2004, Fitting straight lines with replicated observations by linear regression: The least squares postulates: *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 34, 39-50.
- StatSoft, Inc., 1984-2003, STATISTICA (data analysis software system), version 7.0, Tulsa, Oklahoma, <www.statsoft.com>.
- Stoch, H., Steele, T.W., 1978, Analyses, by several laboratories, of three ferromanganese slags: Johannesburg, South Africa, National Institute for Metallurgy, Report No. 1965, 34 pp.
- Stoeppler, M., Wolf, W.R., Jenks, J.K., 2001, Reference Materials for Chemical Analysis: Certification, Availability, and Proper Usage: Weinheim, Wiley-VCH, 322 pp.
- Uriano, G.A., Gravatt, C.C., 1977, The role of reference materials and reference methods in chemical analysis: *CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 6, 361-411.
- Valcárcel, M., Ríos, A., 1999, Reliability of analytical information in the XXIst century: *Analytica Chimica Acta*, 400, 425-432.
- Valcárcel, M., Ríos, A., Maier, E., 1999, A practical approach to metrology in chemistry and biology: *Accreditation and Quality Assurance*, 4, 143-152.
- Valladon, M., 2002, Geostandards and Geoanalysis 2001 Bibliographic Review: *Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 26, 313-332.
- Valladon, M., 2003, Geostandards and Geoanalytical Research Bibliographic Review 2002: *Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 27, 273-299.
- Valladon, M., 2004, Geostandards and Geoanalytical Research Bibliographic Review 2003: *Geostandards and Geoanalytical Research*, 28, 449-478.
- Valladon, M., 2005, Geostandards and Geoanalytical Research Bibliographic Review 2004: *Geostandards and Geoanalytical Research*, 29, 339-371.
- Valladon, M., 2006, Geostandards and Geoanalytical Research Bibliographic Review 2005: *Geostandards and Geoanalytical Research*, 30, 273-305.
- Velasco, F., Verma, S.P., 1998, Importance of skewness and kurtosis statistical tests for outlier detection and elimination in evaluation of geochemical reference materials: *Mathematical Geology*, 30, 109-128.
- Velasco-Tapia, F., Guevara, M., Verma, S.P., 2001, Evaluation of concentration data in Geochemical Reference Materials: *Chemie der Erde*, 61, 69-91.
- Verma, S.P., 1997, Sixteen statistical tests for outlier detection and rejection in evaluation of international geochemical referente materials: example of microgabbro PM-S: *Geostandards Newsletter: Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 21, 59-75.
- Verma, S.P., 1998a, Improved concentration data in two international geochemical reference materials (USGS basalt BIR-1 and GSJ peridotite JP-1) by outlier rejection: *Geofísica Internacional*, 37, 215-250.
- Verma, S.P., 1998b, Error propagation in equations for geochemical modeling of trace elements in two-component mixing: *Geofísica Internacional*, 37, 327-338.
- Verma, S.P., 2005, *Estadística básica para el manejo de datos experimentales: aplicación en la Geoquímica (Geoquimiometría)*: México, D.F., Universidad Nacional Autónoma de México, 186 pp.
- Verma, S.P., 2009, Evaluation of polynomial regression models for the Student t and Fisher F critical values, the best interpolation equations from double and triple natural logarithm transformation of degrees of freedom up to 1000, and their applications to quality control in science and engineering: *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 26, 79-92.
- Verma, S.P., Quiroz-Ruiz, A., 2006a, Critical values for 22 discordancy test variants for outliers in normal samples up to size 100, and applications in science and engineering: *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 23, 302-319.
- Verma, S.P., Quiroz-Ruiz, A., 2006b, Critical values for six Dixon tests for outliers in normal samples up to sizes 100, and applications in science and engineering: *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 23, 133-161.
- Verma, S.P., Quiroz-Ruiz, A., 2008, Critical values for 33 discordancy test variants for outliers in normal samples for very large sizes of 1,000 to 30,000: *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 25, 369-381.
- Verma, S.P., Santoyo, E., 2007, High-performance liquid and ion chromatography: separation and quantification analytical techniques for rare-earth elements: *Geostandards and Geoanalytical Research*, 31, 161-184.
- Verma, S.P., Orduña-Galván, L.J., Guevara, M., 1998, SIPVADE: A new computer programme with seventeen statistical tests for outlier detection in evaluation of international geochemical reference materials and its application to Whin Sill dolerite WS-E from England and Soil-5 from Peru: *Geostandards Newsletter: Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 22, 209-234.
- Verma, S.P., Díaz-González, L., Sánchez-Upton, P., Santoyo, E., 2006, OYNYL: A new Computer Program for Ordinary, York, and New York least-Squares linear regressions: *WSEAS Transactions on Environment and Development*, 2, 997-1002.
- Verma, S.P., Quiroz-Ruiz, A., Díaz-González, L., 2008, Critical values for 33 discordancy test variants for outliers in normal samples up to size 1000, and applications in quality control in Earth Sciences: *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 25, 82-96.
- Verma, S.P., Díaz-González, L., González-Ramírez, R., 2009, Relative efficiency of single-outlier discordancy tests for processing geochemical data on reference materials and application to instrumental calibrations by a weighted least-squares linear regression model: *Geostandards and Geoanalytical Research*, 33, 29-49.
- Zorn, M.E., Gibbons, R.D., Sonzogni W.C., 1997, Weighted least-squares approach to calculating limits of detection and quantification by modeling variability as a function of concentration: *Analytical Chemistry*, 69, 3069-3075.

Manuscrito recibido: Abril 18, 2008

Manuscrito corregido recibido: Abril 20, 2009

Manuscrito aceptado: Abril 24, 2009