

Niveles de base de elementos potencialmente tóxicos en los suelos de la Hoja “Fuente del Puma”, Departamento de Lavalleja – Uruguay

Pedro OYHANTÇABAL¹, Héctor GOSO, Daniel PANARIO²

¹ Departamento de Geología, Facultad de Ciencias, Montevideo, Uruguay.
e-mail: oyhantca@fcien.edu.uy

² UNCIEP, Facultad de Ciencias, Montevideo, Uruguay.

Palabras clave: geoquímica, metales pesados, elementos tóxicos, suelos, geoestadística

Resumen

Sobre la base de información de exploración geoquímica (proyecto “Inventario Minero”) de la Hoja “Fuente del Puma”, se presenta una primer aproximación a los niveles de base de elementos potencialmente tóxicos en suelos. El análisis de los datos indica la influencia significativa del tipo de medio de muestreo en las concentraciones de Co, Mn, Fe, Ni y P y un fuerte condicionamiento de la geología de la cuenca de aporte en las concentraciones de elementos compatibles e incompatibles, lo que se refleja muy bien en la distribución de los dos primeros componentes principales del análisis multivariado. Sobre la base del remuestreo de 2 áreas, se concluye que las concentraciones reportadas por el “Inventario Minero” coinciden razonablemente bien en los casos de Mn, Zn, Cu y Ni, son ligeramente más elevadas en los casos de V e Y y notoriamente más elevadas en los casos de Fe₂O₃, Ba, P, Pb y Cr, lo que puede atribuirse al método de ataque, al método analítico o al muestreo.

Las concentraciones medianas de 737 muestras para toda el área son 5,65% de Fe₂O₃, 946 de ppm Mn, 24 ppm de Pb, 78 ppm de Zn, 25 ppm de Cu, 20 ppm de Ni, 533 ppm de Ba, 460 ppm de P, 24 ppm de Y, 70 ppm de V, 20 ppm de Co y 41 ppm de Cr.

Abstract

A first approach to baseline concentrations of potentially toxic elements in the environment using existing geochemical databases (“Inventario Minero” project) in “Fuente del Puma” sheet is presented. A statistically significant difference in concentrations between different sample media and geology of basin was established by Kruskal-Wallis test.

Principal component analysis reflects very good the influence of areas with basic rocks, where compatible element concentrations are higher (PC1) and areas with granitic rocks where incompatible element concentrations are higher (PC2).

Resampling in two areas points out that Mn, Zn, Cu and Ni concentrations match very good with “Inventario Minero” data, concentrations of V e Y are slightly higher, while for Fe₂O₃, Ba, P, Pb and Cr the concentrations are distinct higher. These differences could be ascribed to sampling procedure, analytical technique or digestion method differences.

Baseline concentrations (median of 737 samples) in soils and stream sediments are 5,65% Fe₂O₃, 946 ppm Mn, 24 ppm Pb, 78 ppm Zn, 25 ppm Cu, 20 ppm Ni, 533 ppm Ba, 460 ppm P, 24 ppm Y, 70 ppm V, 20 ppm Co and 41 ppm Cr.

INTRODUCCIÓN

Este trabajo presenta parte de los resultados de la tesis de Maestría en Ciencias Ambientales del primer autor, en la Facultad de Ciencias de la Universidad de la República.

La caracterización geoquímica del ambiente es una información fundamental en los estudios ambientales y para el ordenamiento territorial. Los suelos constituyen uno de los componentes fundamentales del ambiente a través del cual los elementos potencialmente tóxicos pueden ingresar a los organismos (Oliver, 1997). El conocimiento de los niveles de base (*background* o *baseline*) de elementos tóxicos en los diferentes tipos de suelos es un dato fundamental para el manejo ambiental de regiones y cuencas, e imprescindible para evaluar la polución y establecer normas ambientales (Davies, 1992). Pese a los abundantes estudios que se han realizado en el mundo en los últimos 40 años, es poca la información disponible y obtenida con métodos estandarizados. Muchos de los estudios se han realizado en zonas “interesantes” (con valores anómalos o con contaminación industrial) y son escasos los estudios donde se caracterizan los diferentes grupos de suelos (Davies, 1992, Angelote y Bini, 1992 y Chen et al. 1999).

La U.S. *Environmental Protection Agency* (1996), reconoce como potencialmente tóxicos a 15 elementos: Ag, As, Ba, Be, Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se y Zn.

Los estudios geoquímicos de elementos traza en el ambiente en el Uruguay han estado casi exclusivamente vinculados a actividades de exploración mineral, destacándose el Proyecto “Inventario Minero” que realizó el relevamiento de 11356 km² (Spangenberg, 1986), entre otros emprendimientos.

El objetivo de este estudio fue analizar utilizando herramientas estadísticas y geoestadísticas la información geoquímica disponible para la Hoja “Fuente del Puma”, para establecer las relaciones entre las concentraciones, la geología de la cuenca de aporte y el tipo de medio de muestreo e identificar áreas ambientalmente problemáticas. Además en dos situaciones anómalas se realizó un remuestreo de mayor densidad para ratificar la validez de los datos disponible, establecer hipótesis sobre la génesis de los valores anómalos y proponer eventuales medidas de mitigación si fuera necesario.

GEOLOGÍA DEL ÁREA DE TRABAJO

El área de trabajo corresponde a la Hoja “Fuente del Puma” del Plan Cartográfico Nacional. Desde el punto de vista geomorfológico pueden diferenciarse dos zonas: una de sierras y otra de pediplanicies..

Cerca del 90% del área está constituida por Basamento Cristalino, mientras que el 10% restante corresponde a la Cuenca Sedimentaria de Santa Lucía de edad Mesozoica. En la porción mas occidental del área de trabajo, caracterizada por relieve de pediplanicies, la Cuenca de Santa Lucía y el Basamento Cristalino se encuentran parcialmente cubiertos por los sedimentos cenozoicos de la Formación Libertad.

El Basamento Cristalino del área está conformada en la parte central por una faja de rocas metamórficas (Grupo Lavalleya). En la porción sureste se desarrolla un área predominantemente granítica, definida como Complejo Carapé (Sánchez-Bettucci, 1998), con ocasionales pequeñas fajas de rocas metamórficas de grado medio, que corresponden a lo que ha sido definido como Formación Zanja del Tigre (Sánchez-Bettucci et al., 2001).

A los efectos de este estudio las unidades estratigráficas se reunieron de forma esquemática en 6 unidades principales: 1) Granitoides del Oeste (Granito de Solís de Mataojo, Milonitas de Aguas Blancas y Formación Libertad), 2) Formación Sierra de las Animas (Sienitas, granitos, traquitas y riolitas), 3) Grupo Lavalleya (rocas metamórficas orto y paraderivadas y metagabros intrusivos), 4) Granitos de Minas y Cañada Cortéz Blanco), 5)

Granitoides del Este (Complejo Carapé) y relictos de metamórficas de Formación Zanja del Tigre) y 6) Cuenca de Santa Lucía (basaltos de Formación Puerto Gómez y rocas sedimentarias mesozoicas).

MATERIALES Y METODOLOGÍA

Se tomaron como base los datos del proyecto “Inventario Minero” para la Hoja “Fuente del Puma” (Zeegers y Spangenberg, 1982) correspondiente a 737 muestras (1,1 muestra/km²). Los medios de muestreo fueron: en 5 casos “lecho vivo”, en 467 casos “suelos en *flat*”, 207 casos de “suelos en fondo de vallecito” y en 58 casos “suelos en otras posiciones del paisaje”. Las muestras se secaban a 50° C y se tamizaban reteniéndose la fracción menor a 125µ. El ataque se realizaba en dos etapas: (i) con HClO₄ a 140° C y (ii) con adición de HCl y HF a 80° C. Los análisis fueron realizados en los *Laboratoires d' Analyses Physico-Chimiques de la Direction des Recherches et du Développement Miniers* del BRGM en Orleáns (Francia) utilizando Espectrometría de Emisión Plasma. Se dispone de resultados para 22 elementos: Fe₂O₃, Mn, Pb, Zn, Cu, Ni, Ag, B, Be, Sn, Mo, W, Y, Nb, Cd, As, Sb, Ba, P, V, Ni y Cr.

Los límites de detección considerados en el reporte del Laboratorio son 0,2 ppm para Ag, 2 ppm para Mo, 5 ppm para Y, 10 ppm para Mn, Pb, Zn, Cu, Ni, B, W, Nb, Ba, P, V, Co y Cr, 20 ppm para As y Sb, y 0,1% para Fe₂O₃.

De acuerdo a Filippini-Alba *et al.* (2001) en la información del “Inventario Minero” por ellos analizada, es posible definir dos grupos de elementos: i) Ag, As, B, Be, Cd, Mo, Nb, Sb, Sn y W con errores analíticos que varían entre 17 y 122% y ii) Fe, Mn, P, Ba, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, V, Y y Zn con errores analíticos por debajo del 10%. El error de muestreo, si bien en algunos casos alcanza el 60%, lo consideran sobrestimado al estar los duplicados de muestreo a más de 100 m.

Para el remuestreo realizado en este estudio se utilizó como medio de muestreo a suelos en planicie de inundación, cuando el curso de agua la presenta o a suelos en fondo de vallecito, en el caso de nacientes de cursos de agua. La separación media entre puntos fue de 100 m, siguiendo los cursos de agua. En cada punto de muestreo se tomó, al menos 500 g. de suelo a profundidad entre 10 y 20 cm. En 5 sitios, además, se tomaron duplicados, extrayendo una segunda muestra a una distancia menor a 5 metros de la primera, a los efectos de controlar la calidad del muestreo y la variabilidad de pequeña escala. El muestreo fue realizado en dos momentos, octubre de 2002 para el área 1 y noviembre de 2002 para el área 2. Las muestras obtenidas se secaron a 60° C y se separó para análisis la fracción menor a 125µ.

Los análisis se realizaron en *Activation Laboratories* (Canadá), con el paquete 1E2. El ataque utilizado consistió en digerir 0,5 gramos de muestra en 0,5 ml de agua deionizada, 0,6 ml de ácido nítrico concentrado y 1,8 ml de ácido clorhídrico concentrado, a 95° C durante dos horas. La solución fue analizada en un espectrómetro de plasma acoplado por inducción (*Perkin Elmer Optima 3000 Radial ICP Spectrometer*). Los elementos analizados y los límites de detección que informa *Activation Laboratories* se presentan en la tabla 1.

Ag	0,1	Y	1	Ca	0,01%*	Sc	0,1*
Cu	1	As	3*	Co	1*	Sn	5*
Cd	0,2	B	5*	Cr	2*	Sr	1*
Mn	1*	Ba	1*	Fe	0,01%*	Te	1*
Mo	2*	Sb	5*	K	0,01%*	Tl	2*
Pb	2	W	1*	La	1	Ti	0,01%*
Ni	1*	Al	0,01%*	Mg	0,01%*	V	1*
Zn	1*	Be	1*	Na	0,001%*	Y	1*
S	10	Bi	2	P	0,001%*	Zr	1*

Tabla 1 Límites de detección indicados por *Activation Laboratories* para su paquete 1E2. Los límites están en ppm, salvo que se indique %. * indica posible extracción parcial.

La existencia de diversas fuentes de error es ampliamente reconocida en la bibliografía. Houba *et al.* (1996) en un estudio comparativo inter-laboratorio encontraron que los coeficientes de variación (CV) de las concentraciones aumentan fuertemente al acercarse al límite de detección, situándose para muchos elementos en torno a 50% y en algunos casos (vg. Mo) en más de 100%. Para las concentraciones límites ambientales, los CV de la mayoría de los elementos se situaban en 1994 entre 10 y 30% y el arsénico aparecía como uno de los elementos con mayor error analítico.

Se evaluó la influencia de el error de muestreo y el error analítico mediante 8 análisis duplicados. Para los elementos que no mostraron valores por debajo del límite de detección se calculó la *varianza analítica* ($\sigma_A^2 = 1/N \sum((X_{2i}-X_{3i})^2/2)$, donde X_{2i} es la concentración presente en el duplicado de campo y X_{3i} es la concentración presente en el duplicado analítico) y la *reproductibilidad analítica* ($R_A = (1,98 \sigma_A / X_m) 100$ donde X_m es la media de los duplicados analíticos).

El parámetro Reproductibilidad analítica, para el intervalo de concentraciones considerados, resultó inferior a 25% solamente en los casos de Cu, Ni, Co, Cr, Fe, P, V y Zr, mientras que en el caso de Pb, Zn, Al, Ba, Ca, Ga, K, La, Sc, Sr, Th, Y y S la reproductibilidad analítica resultó entre 25 y 50%.

El cálculo de la varianza de muestreo σ_S^2 , se realizó aplicando la relación: $\sigma_{SA}^2 = \sigma_S^2 + \sigma_A^2$, siendo la varianza de muestreo y analítica: $\sigma_{SA}^2 = 1/N \sum((X_{1i}-X_{2i})^2/2)$, donde X_{1i} es la concentración presente en la muestra de rutina y X_{2i} es la concentración presente en el duplicado de campo y N es el número de duplicados.

La varianza de muestreo resultó negativa en varios casos, presuntamente debido a que los duplicados de muestreo fueron analizados en una única tanda analítica, en tanto que los duplicados analíticos corresponden a un segundo envío al laboratorio, lo que podría estar indicando que la varianza entre “tandas analíticas” resultó ser mucho mayor que la varianza de muestreo. En los casos en que la varianza de muestreo es positiva, representa como máximo el 37% de la varianza de muestreo y analítica (caso del Mn), por lo que se concluye que la principal fuente de error es atribuible al método analítico.

Para la interpretación se utilizaron datos litogeoquímicos, disponibles en los antecedentes y otros inéditos cuyos valores medios se resumen en la Tabla 2. La información se complementó en los casos necesarios con información de Turekian y Wedepohl (1961).

	N	Fe ₂ O ₃	MnO	Pb	Zn	Cu	Ni	Ba	P ₂ O ₅	Y	V	Co	Cr
Granitoides													
Comp. Carapé	8	<u>2,44</u>	0,04	61,4	41,4	<10	42,5	2358	0,14	27,24	22,38	3,1	129,9
Sierra de Animas (C° Águila)	3	6,62	<u>0,01</u>	5	<u><30</u>	<10	<u>14,3</u>	435	<u>0,03</u>	139	12	15,6	15,3
Sierra de Animas (C° Pan de Azúcar)	9	6,2	0,3	nd	192	nd	13,9	712,1	0,1	112	<10	nd	104
Metagabros	10	15,2	0,2	6,11	66,2	199,6	102	50,3	0,09	21,4	564	43,6	179
Metavolcánicas básicas	7	10,8	0,14	<5	57	56,43	110,4	230	1,42	23,46	210	26,9	328,1
Metavolcánicas ácidas.	8	4,52	0,03	<5	35	<10	41	753	0,26	60	22,6	5,8	150
Granito Solís Mataojo	10	5,31	0,08	nd	80,8	nd	36,76	1267	0,36	18,29	83,31	nd	95,9

Tabla 2 Composición promedio disponible en algunos elementos para unidades litológicas presentes en la Hoja Fuente del Puma. Concentraciones en ppm salvo Fe₂O₃ en % Negrita: concentraciones mayores, subrayado e itálica: menores.

ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Se realizó el análisis estadístico los datos del relevamiento del Inventario Minero correspondientes a los elementos Fe, Mn, P, Ba, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, V, Y y Zn, que de acuerdo a Filippini-Alba *et al.* (2001) son los que se adecuan al análisis por presentar menor error analítico.

La tabla 3 presenta los parámetros estadísticos básicos de los 12 elementos analizados. El test de Shapiro-Wilk indica que solamente para log(Cr) puede aceptarse la hipótesis de normalidad. Desde Ahrens (1953), es frecuente aceptar que los elementos traza presentan una distribución lognormal. No obstante, una exhaustiva revisión de diversas bases de datos realizada por Reimann y Filzmoser (1999), demuestra que esa hipótesis no es constatada por los tests estadísticos y concluyen que la distribución lognormal debe ser considerada la excepción y no la regla. La falta de ajuste a la distribución log-normal en los datos de la Hoja Fuente del Puma corrobora la constatación de estos autores.

	N	Media	Mediana	Mínimo	Máximo	Cuartil inferior	Cuartil superior	Desv est.	MAD	Error est	Asimetría	Kurtosis	Perc. 10	Perc. 99
Fe	737	6,1	5,6	1,5	30,4	4,4	7,4	2,3	2,09	0,1	2,2	15,6	3,73	12,6
Mn	737	1084	946	78,0	8420	668	1314	693	480	25,5	2,9	19,6	426	3697
Pb	737	25,9	24,0	10,0	325	19,0	30,0	16,8	7,4	0,6	11,8	187,4	16	52
Zn	737	81,3	78,0	18,0	323	63,0	95,0	26,8	23,7	1,0	1,8	10,1	52	161
Cu	737	31,7	25,0	10,0	219	19,0	36,0	20,7	11,9	0,8	2,8	13,5	15	105
Ni	737	25,1	20,0	10,0	146	13,0	31,0	16,9	11,9	0,6	2,1	6,4	10	85
Ba	737	617	533	144	3371	427	709	311	197	11,4	2,5	12,1	350	1680
P	737	489	460	178	2051	365	562	201	144	7,4	2,2	9,6	283	1319
Y	737	27,8	24,0	8,0	122	20,0	30,0	13,1	7,4	0,5	2,3	7,6	17	76
V	737	77,5	70,0	10,0	337	56,0	91,0	32,7	23,7	1,2	2,2	9,4	48	188
Co	737	22,2	20,0	10,0	62	16,0	27,0	8,6	7,4	0,3	1,1	1,3	13	48
Cr	737	49,9	41,0	10,0	242	30,0	62,0	30,6	22,2	1,1	1,9	5,1	21	158

Tabla 2 Parámetros estadísticos de las variables seleccionadas. Todos los elementos en ppm, salvo Fe = %Fe₂O₃. MAD = *mean absolute deviation*.

Incidencia del medio de muestreo

Los número de muestras y las concentraciones medias correspondientes a los diferentes medios de muestreo se presentan en la tabla 3.

Medio de muestreo	Cod	N	Fe	Mn	Pb	Zn	Cu	Ni	Ba	P	Y	V	Co	Cr
Sed. Lecho vivo	0	5	5,8	949	25,2	90,0	32,8	38,2	686	480	35,6	67,6	20,0	55,4
Sue. en <i>flat</i>	1	467	6,3	1122	26,3	83,5	31,1	27,2	634	503	28,1	78,7	22,7	49,9
Sue. fondo vallecito	2	207	5,7	1085	26,2	79,0	33,5	20,8	561	469	27,4	76,2	21,9	49,2
Suelos	3	58	5,8	789	22,4	70,9	29,6	22,6	674	442	26,7	73,0	19,5	51,4
Total		737	6,1	1084	25,9	81,3	31,7	25,1	617	489	27,8	77,5	22,2	49,9

Tabla 3. Número de muestras y concentraciones medias según los diferentes medios de muestreo. Fe en % de Fe₂O₃, demás elementos en ppm. Sed. = sedimentos, Sue. = suelos.

Dado el incumplimiento de las condiciones que exige el ANOVA se optó por aplicar el test de Kruskal-Wallis, para evaluar en que casos las diferencias entre medios de muestreo son significativas. Los resultados evidencian diferencias significativas entre medios de muestreo para el caso de Co, P, Y, Ni, Fe, Mn, Pb y Zn. En los casos de Ba, Cr, Cu, y V no hay diferencias significativas para un α de 0,05.

Incidencia de la Unidad Geológica del sustrato

Para analizar la influencia del sustrato geológico se considerarán las 6 unidades definidas para los fines de este estudio. En la tabla 4 se muestran los valores medios por unidad geológica, para los 12 elementos considerados. Dado el incumplimiento de las condiciones que exige el ANOVA, se optó por el test de Kruskal-Wallis. Los resultados indican diferencias significativas entre muestras correspondientes a diferentes sustratos geológicos en todos los casos.

	1	2	3	4	5	6	Total
Fe ₂ O ₃ %	<u>4,58</u>	5,87	7,51	7,68	4,98	5,44	6,11
Mn ppm	966	1030	1316	1281	<u>754</u>	1205	1084
Pb ppm	<u>19,43</u>	23,81	26,68	28,03	29,97	25,50	25,94
Zn ppm	64,78	95,13	90,96	88,54	72,72	69,39	81,30
Cu ppm	24,09	21,48	45,18	39,49	19,71	31,24	31,70
Ni ppm	17,44	<u>16,41</u>	34,90	23,51	21,82	18,57	25,10
Ba ppm	555	510	<u>485</u>	616	931	571	617
P ppm	389	521	516	506	525	385	489
Y ppm	22,39	40,00	24,88	29,26	31,24	22,44	27,82
V ppm	69,09	59,17	98,20	74,00	59,47	82,22	77,46
Co ppm	19,93	18,50	27,21	21,89	17,03	25,43	22,23
Cr ppm	41,50	<u>31,27</u>	62,13	42,91	42,62	64,94	49,86

Tabla 4. Valores medios para las diferentes unidades de sustrato geológico. Se subrayaron los valores que en el test de Kruskal-Wallis resultaron significativamente superiores (en negrita) o significativamente inferiores (en itálica) a los de todas las otras unidades.

La Unidad 1 (Granitoides del Oeste) se caracteriza por concentraciones significativamente más bajas en Fe y Pb. La presencia de relictos de Formación Libertad en los interfluvios y de conglomerados ricos en cantos de la Formación Sierra de las Animas en los valles, pueden explicar que esta Unidad no presente una identidad geoquímica definida.

La Unidad 2 (Sierra de las Animas) se caracteriza por mayores valores de Y y menores de Cr y Ni que todas las demás unidades, Esto es coherente con la información litogeoquímica disponible.

La Unidad 3 (Grupo Lavalleja) se caracteriza por menores valores de Ba, mayores valores de Cu, de Ni y de V que todas las demás unidades, concordante con la abundancia de metagabros y metavolcánicas básicas en esta unidad, La información litogeoquímica disponible muestra valores mayores relativos para Fe, Cu, Ni V, Co y menores de Ba en estas litologías.

La Unidad 4 (Granito de Minas), no presenta una identidad geoquímica definida lo que puede atribuirse a que solo 35 muestras corresponden a esta, por lo que en muchos de los puntos puede haber influencia de las unidades vecinas.

La Unidad 5 (Granitoides del Este) se caracteriza por mayores valores de Ba y menores valores de Mn que todas las demás unidades, Los mayores valores en Ba son coherentes con los datos litogeoquímicos disponibles.

La Unidad 6 (Cuenca de Santa Lucía) no presenta una identidad geoquímica definida. La presencia de relictos de Formación Libertad en los interfluvios, y el aporte de las vías de drenaje desde unidades vecinas, además de la participación de basaltos y sedimentos de Formación Migueles pueden explicar que no presente una identidad geoquímica definida, La figura 1 presenta la comparación gráfica entre las diferentes unidades geológicas.

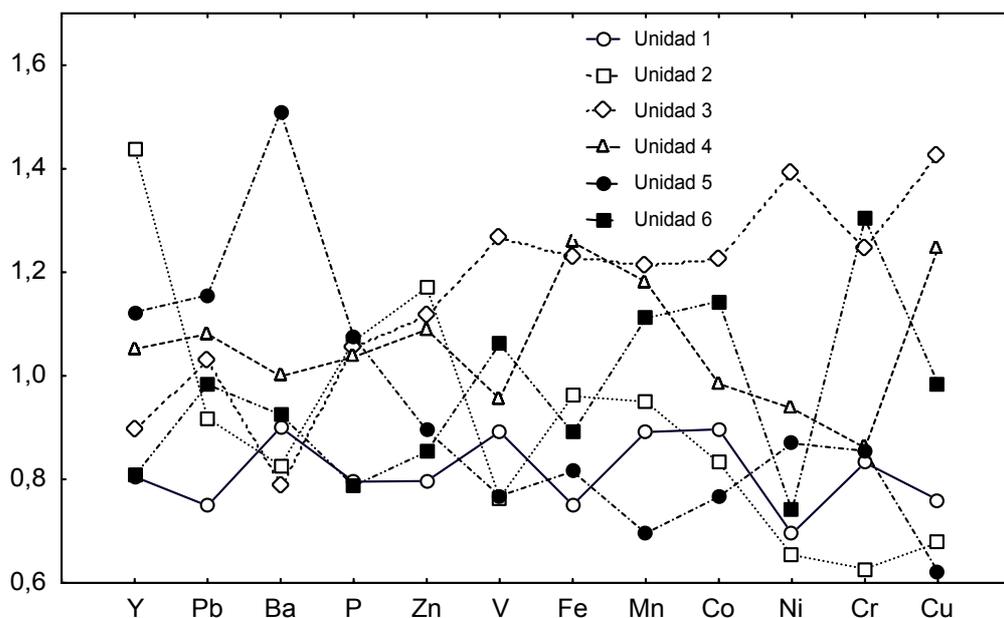


Figura 1.- Relación concentración media Unidad/concentración media general para las diferentes Unidades.

Análisis estadístico multivariado

Se optó por el análisis de componentes principales (ACP) ya que es particularmente útil cuando las variables a analizar son numerosas (Wackernagel, 1993). Consiste en representar la información en un número menor de nuevas variables no correlacionadas (los componentes principales), obtenidas por combinación lineal de las variables originales, de manera que absorban sucesivamente una parte máxima de la variancia total.

Dado que el análisis de componentes principales es sensible a la falta de normalidad y a los valores extremos (Reimann y Filzmoser, 1999), se realizó sobre los datos log-

transformados, estandarizados por la media y el desvío estándar de cada tipo de medio de muestreo. El método de extracción de los factores fue Componentes principales y el método de rotación Varimax normalizado. Los 3 primeros componentes principales permiten explicar el 70% de la variación total. El examen de las contribuciones de las distintas variables (Tabla 5) evidencia que solo los primeros CP resumen la contribución de más de una variable correlacionada, mientras que los demás no parecen tener significado claro.

El **componente principal 1 (CP1)** explica 42 % de la variancia total y presenta contribuciones mayores a 0,2 de Fe (0,38), Cu (0,38), Ni (0,89), V (0,51), Co (0,49) y Cr (0,94). Esta asociación puede ser explicada por la afinidad geoquímica de estos elementos en el ciclo profundo (elementos compatibles) y por su relación con óxidos e hidróxidos de hierro en el ciclo superficial (adsorción).

	CP 1	CP 2	CP 3	CP 4	CP 5	CP 6	CP 7	CP 8	CP 9	CP 10	CP 11	CP 12
Fe	0,38	0,19	0,09	0,22	0,05	0,21	0,76	0,21	0,23	0,20	0,11	0,01
Mn	0,15	-0,02	0,02	0,97	0,03	0,06	0,11	0,11	0,10	0,05	0,06	0,00
Pb	0,08	0,05	-0,17	0,03	0,97	0,06	0,03	0,07	0,14	0,01	0,00	0,00
Zn	0,16	0,23	0,05	0,16	0,21	0,28	0,17	0,17	0,84	0,06	0,05	0,01
Cu	0,38	-0,03	0,21	0,18	0,12	0,02	0,17	0,81	0,19	0,19	0,07	0,00
Ni	0,89	-0,06	0,06	0,15	0,08	0,09	0,19	0,17	0,15	0,06	0,05	0,26
Ba	-0,04	0,12	-0,96	-0,03	0,18	0,12	-0,06	-0,13	-0,04	-0,05	-0,03	0,00
P	0,07	0,21	-0,13	0,07	0,07	0,93	0,11	0,02	0,20	0,03	0,02	0,00
Y	-0,13	0,94	-0,12	-0,02	0,05	0,20	0,09	-0,02	0,16	0,00	0,00	0,00
V	0,51	-0,01	0,11	0,14	0,01	0,06	0,29	0,37	0,09	0,67	0,13	0,00
Co	0,49	0,02	0,14	0,45	-0,01	0,07	0,32	0,23	0,14	0,25	0,54	0,00
Cr	0,94	-0,11	-0,01	0,10	0,05	0,01	0,08	0,15	0,03	0,15	0,06	-0,20
Var. expl.	2,54	1,05	1,06	1,30	1,04	1,07	0,90	1,01	0,94	0,63	0,34	0,11
Prop.Tot.	0,21	0,09	0,09	0,11	0,09	0,09	0,08	0,08	0,08	0,05	0,03	0,01

Tabla 5 Contribuciones (*factor loadings*) de las variables a los componentes principales. Los pesos marcados en negrita son $> 0,20$.

El **componente principal 2 (CP2)** explica 18 % de la variancia total y presenta contribuciones mayores a 0,2 únicamente de Y (0,23), P (0,21) y Zn (0,94). La correlación observada entre P y Zn puede relacionarse a las mayores concentraciones de estos elementos que suelen presentar las rocas básicas e intermedias en relación a las ácidas.

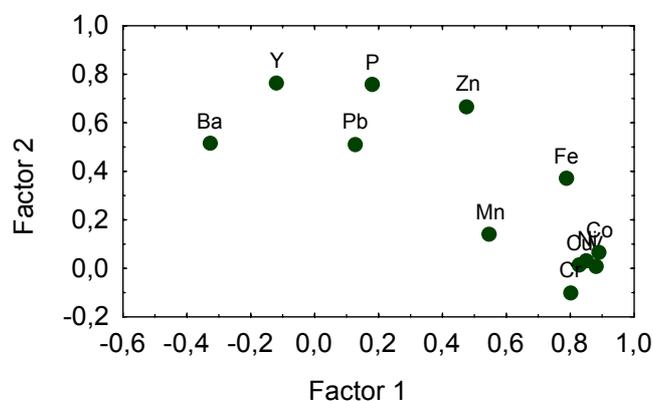


Figura 2.- Contribuciones de las variables a los factores (Componentes principales 1 y 2). Método de extracción: componentes principales, rotación: Varimax normalizada.

En la figura 2 se presentan los box-plots de los *scores* del CP1 y el CP2. Se visualiza claramente que los valores del CP1 son mayores para la Unidad 3 (Grupo Lavalleja), vinculado a las mayores concentraciones de Fe, Cu, Ni, V, Co y Cr en esa Unidad debidos a la abundancia de rocas básicas (metabasaltos y metagabros).

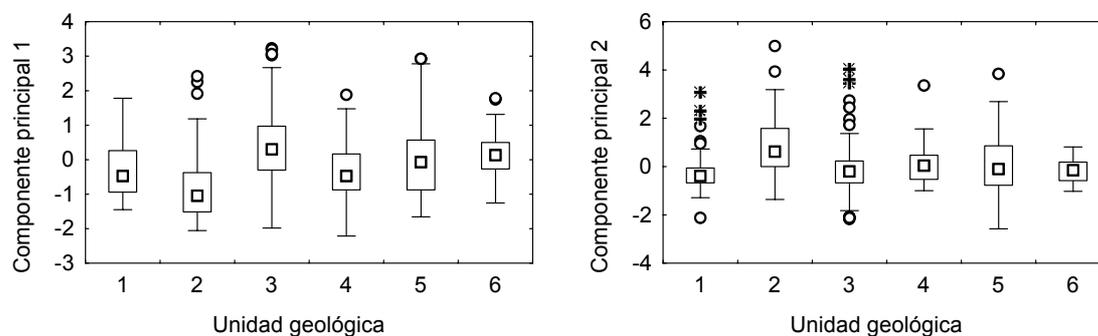


Figura 2. Mediana, rango IQ y *outliers* para los *scores* del CP1 y CP 2, por unidad geológica.

En el caso del CP 2, los mayores valores del mismo se asocian a las Unidades 2 (Sierra de Las Animas) y 5 (Granitoides del Este), vinculado a las mayores concentraciones de Y y/o P en las litologías presentes en esas Unidades.

Las muestras de la Unidad 2 se caracterizan por su bajo valor de CP1 y elevado de CP2, en tanto que las de la unidad 3 por su elevado valor del CP1 mismo componente (Fig. 2). Dado que el CP1 representa fundamentalmente la asociación Fe, Cu, Ni, V, Co y Cr, este comportamiento se explica por la abundancia de rocas básicas en la unidad 3. Las Unidades 2 y 5 integradas por rocas ácidas se caracterizan por bajos valores de CP 1 y elevados de CP 2.

Los *scores* obtenidos de los dos primeros factores obtenidos en el ACP (*Q-mode*), fueron cartografiados. Miko *et al.* (2001) han señalado que un modelo factorial que resuma la dependencia entre los diferentes elementos es de utilidad para comparar la geoquímica de diferentes regiones (ver Figura 3).

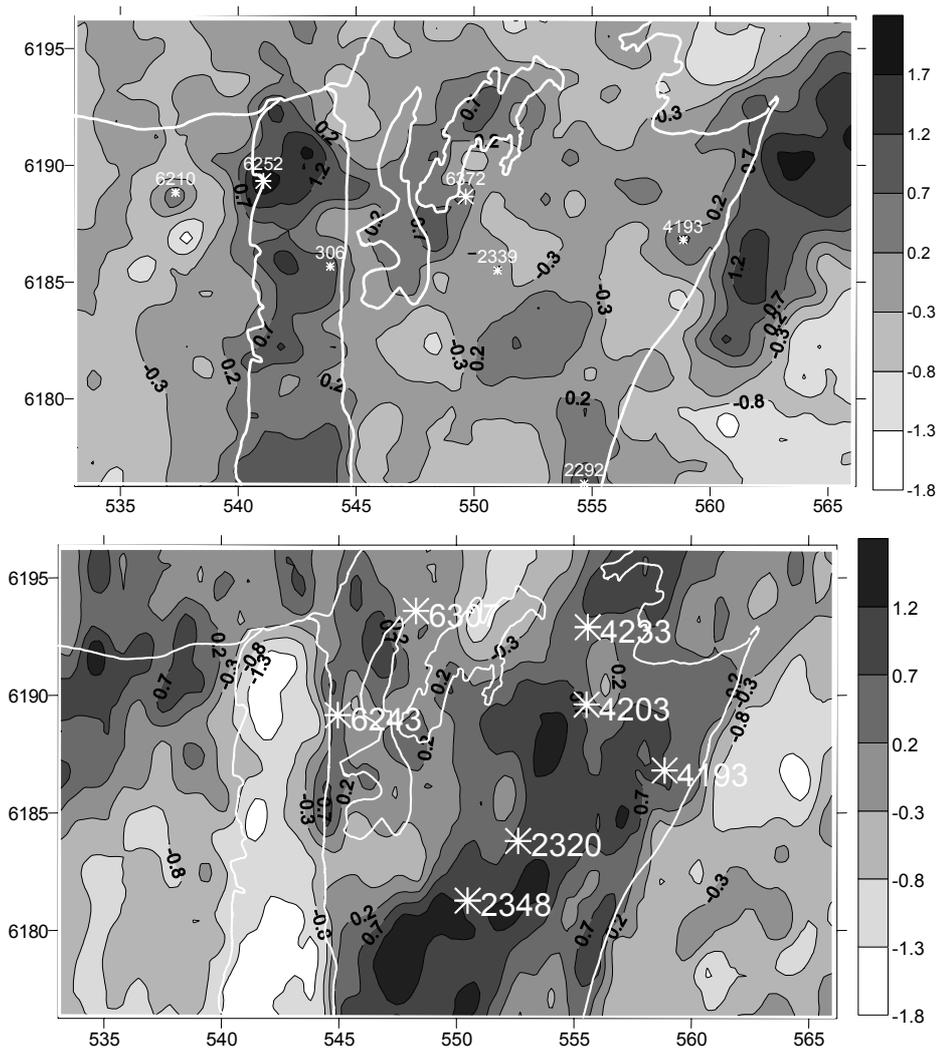


Figura 3.- Distribución de los componentes principales 1 (asociación Fe, Cu, Ni, V, Co y Cr) y 2 (asociación Y, P, Zn). Las líneas blancas corresponden a los límites de las Unidades geológicas.

Área 1																			
Inventario Minero N = 21																			
	Fe	Mn	Pb	Zn	Cu	Ni	Ag	As	Sb	Ba	P	B	Be	Mo	W	Y	V	Co	Cr
Mediana	6,55	784	29	87	44	16	0,2	43	<20	516	526	10	3	<2	10	32	73	17	39
Mín	3,14	132	14	36	15	10	0,2	20	<20	364	264	10	1	<2	10	14	48	10	17
Máx	14,4	2940	49	150	219	102	0,7	153	<20	751	963	16	10	<2	10	67	289	62	132
Perc. 25	5,2	480	22	81	26	12	0,2	32	<20	443	501	10	2	<2	10	26	58	14	28
Perc. 75	8,15	1555	32	115	52	29	0,2	60	<20	590	604	11	5	<2	10	38	86	25	51
Remuestreo N = 30																			
Mediana	3,18	882	13	70	50	22	0,1	5	<3	246	260	7	1	2	2	21	55	13	23
Mín	1,23	109	3	47	14	12	0,1	<1	<3	159	149	2	<1	<1	<1	7	28	1	11
Máx	7,08	3004	21	106	119	49	0,1	23	9	439	432	24	3	3	9	49	175	23	65
Perc. 25	2,83	513	9	62	34	19	0,1	1	<3	220	221	5	<1	1	<1	18	44	9	19
Perc. 75	3,75	1191	16	77	63	25	0,1	17	4	293	323	10	1	2	4	29	77	15	27
Reprod. Analítica	22	72	33	26	21	23				26	23	106				27	13	17	21

Área 2 Mina Chape																			
Inventario Minero N = 39																			
Inv Min	Fe	Mn	Pb	Zn	Cu	Ni	Ag	As	Sb	Ba	P	B	Be	Mo	W	Y	V	Co	Cr
Mediana	6,39	764	24	86	30	29	0,2	36	<20	462	463	10	<1	<20	10	23	76	20	54
Mín	3,18	329	12	50	10	10	0,2	20	<20	238	301	10	<1	<20	10	14	36	11	15
Máx	13,3	3233	39	178	162	92	0,3	54	<20	2022	860	10	3	<20	10	76	337	53	168
Perc. 25	5,04	616	18	76	19	18	0,2	31	<20	396	369	10	<1	<20	10	20	53	16	34
Perc. 75	7,91	1041	28	109	53	38	0,2	45	<20	1130	546	10	2	<20	10	38	116	28	66
Remuestreo N = 20																			
Mediana	3,33	875	15	77	49	27	0,1	3,2	<3	235	178	7	<1	0,9	1,8	14	72	18	27
Mín	2,34	375	2	58	19	15	0,1	1,0	<3	156	125	5	<1	0,5	-1,0	8,3	36	8	5
Máx	7,19	2336	909	123	186	45	0,2	18	5	421	358	22	<1	2,9	8,8	24	321	24	92
Perc. 25	2,84	545	5	72	36	22	0,1	1,0	<3	194	162	6	<1	0,5	-1,0	12	52	14	20
Perc. 75	3,90	1109	24	89	109	35	0,1	7,2	<3	341	206	10	<1	1,6	3,6	16	121	21	37
Reprod. Analítica	22	72,3	33	26	21	23				26	23	106				27	13	17	21

Tabla 6 Comparación entre los parámetros estadísticos del área 2 para los datos del Inventario Minero y el remuestreo.

CONCLUSIONES

El análisis de los datos del Inventario Minero permite concluir que existe una influencia significativa del medio de muestreo en la concentración de varios elementos. Como norma general, las muestras correspondientes a suelos en *flat* poseen concentraciones significativamente mayores en Co, Mn, Fe, Ni y P. Para los elementos Ba, Cr, Cu, Nb y V no se encontraron diferencias significativas. Además el patrón de distribución de los elementos muestra una clara correlación con la geología de la cuenca de aporte. Las concentraciones de elementos compatibles – Fe, Cu, Ni, Ti, V, Co y Cr - son claramente mayores en las unidades geológicas en que existen abundantes rocas básicas (metabasaltos y metagabros) y las concentraciones mayores de elementos incompatibles – Ba, P, Y, Pb – se asocian a las áreas de litologías graníticas.

Los *scores* del componente principal 1 - asociación Fe, Cu, Ni, V, Co y Cr – y del componente principal 2 - asociación Y, Ba, Zn, P y Pb - presentan una distribución claramente condicionada por la geología.

Las concentraciones medianas para toda el área son 5,65% de Fe₂O₃, 946 de ppm Mn, 24 ppm de Pb, 78 ppm de Zn, 25 ppm de Cu, 20 ppm de Ni, 533 ppm de Ba, 460 ppm de P, 24 ppm de Y, 70 ppm de V, 20 ppm de Co y 41 ppm de Cr.

El análisis de la información obtenida en el remuestreo permite concluir que para los intervalos de concentraciones presentes las áreas estudiadas y para el método analítico utilizado, se obtuvieron resultados confiables (reproductibilidad analítica inferior a 25%) solamente en los casos de Cu, Ni, Co, Cr, Fe, P, V y Zr. En el caso de los elementos Pb, Zn, Al, Ba, Ca, Ga, K, La, Sc, Sr, Th, Y y S la reproductibilidad analítica para el intervalo de concentraciones consideradas resultó entre 25 y 50%. Para los restantes elementos el número de casos debajo del límite de detección es muy elevado. El As en particular presentó varios caso por debajo del límite de detección y los valores por encima del límite muestran fuerte dispersión.

El remuestreo de dos áreas reveló que las concentraciones del “Inventario Minero” coinciden razonablemente bien en los casos de Mn, Zn, Cu y Ni, son ligeramente más elevadas en los casos de V e Y y notoriamente más elevadas en los casos de Fe₂O₃, Ba, P, Pb y Cr. Esta diferencia puede atribuirse a varios factores como el método de digestión, la metodología de muestreo, y el error del método analítico. En el caso de As los valores son sistemáticamente demasiado elevados. Este aspecto resulta de particular importancia dado que de haber sido confiables para este elemento los resultados del Inventario Minero, habría 58 casos en el área en que se superaría el límite de intervención establecido por la legislación en Holanda (según Houba et al., 1996).

En el área 1, se registra un caso de concentración de cobre (219 ppm Cu) que supera los límites ambientales (190 ppm de Cu en Holanda según Houba et al., 1996), el mismo es confirmado por el remuestreo de 29 puntos, en cuanto a que existen valores elevados de Cu, pero la concentración máxima hallada fue 119 ppm Cu, por lo que se concluye que el caso no tiene relevancia ambiental.

En el área 2, Mina Chape, en un remuestreo de 20 puntos se registró un único valor puntual elevado en plomo, adyacente a la escombrera (909 ppm de Pb), atribuido a dispersión mecánica y sin otros valores elevados de Pb en las cercanías, lo que se vincula a la muy baja movilidad del plomo en el ciclo superficial. Se registran en esta área valores elevados de Cu, V y Ti, pero que en ningún caso supera los límites de intervención.

Las concentraciones de la línea de base en la Hoja Fuente del Puma, usando el criterio de definir el rango que contiene el 95% de las observaciones (Percentil 2,5 – Percentil 97,5), para los elementos que el remuestreo confirma la validez, en base a los datos del Inventario Minero, son: 267 – 2937 ppm para Mn; 42 - 138 ppm para Zn; 11 -89 ppm para Cu y 10 - 75 ppm para Ni.

Las concentraciones de la línea de base, utilizando el mismo criterio, para los otros elementos serían: 3,11 - 11,06 % Fe₂O₃; 253 - 1442 ppm de Ba; 13 - 46 ppm de Pb; 227 - 963 ppm de P; 10 - 42 ppm de Co; 15 - 130 ppm de Cr. En el caso de este grupo de elementos subsiste la duda de si las concentraciones sistemáticamente mayores del Inventario Minero se deben a la técnica de digestión, al muestreo o al error analítico y estas estimaciones deben considerarse provisionarias hasta que se disponga de mayor información sobre la influencia de estos factores.

BIBLIOGRAFÍA

- Ahrens, L. H. (1953) A fundamental law of geochemistry. *Nature* **172**: 1148.
- Angelone, M. y Bini, C. (1992) Trace elements concentrations in soils and plants of western Europe. 19-60 in D. C. Adriano (Ed.). *Biogeochemistry of trace metals* CRC Press Boca Raton F L.
- Davies (1992) Trace metals in the environment: retrospect and prospect p. 1-18 in D. C. Adriano (Ed.) *Biogeochemistry of trace metals* CRC Press Boca Raton F L.

- Filippini-Alba, J. M., Penteadó Crosta, A. y Barros de Olivera, S., M. (2001) Interpretation of surface geochemical data and integration with geological Maps and Landsat-TM images for mineral exploration from a portion of the precambrian of Uruguay. *Revista Brasileira. Geociencias*. **31(2)**: 123 – 130.
- Houba , V. J. G., van der Lee, H. J., y Novozamsky, I. (1996) Evaluating the state-of- the-practice in soil measurements in relation to environmental regulations. *Accred. Quality. Assurance*. **1**: 92–98
- Miko, S., Halamic, J., Peh, Z. y Galovic, L. (2001) Geochemical baseline mapping of soils developed on diverse bedrock from two regions in Croatia. *Geologia Croatica* **54(1)**:53-118.
- Oliver (1997) Soil and human health: a review. *European. Journal. Soil. Science*. **48**: 573-592
- Reimann, C. y Filzmoser, P. (1999) Normal and lognormal distribution in geochemistry: death of a myth. Consequences for the statistical treatment of geochemical and environmental data. *Environmental. Geology*. **39(9)**: 1001-1013.
- Sanchez Bettucci, L. (1998) Evolución tectónica del Cinturón Dom Feliciano en la región Minas-Piriápolis, Uruguay. Ph.D Thesis, Universidad de Buenos Aires, 344 pp.
- Sanchez Bettucci, L.; Cosarinsky, M. Y Ramos, V.A. (2001) Tectonic setting of the Late Proterozoic Lavallega Group (Dom Feliciano Belt) Uruguay. *Gondwana Res.*, v. 4(3), pp. 395-407.
- Turekian, K. , K., y Wedepohl, K., H. (1961) Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust. *Geological Society America Bulletin* **72**: 175-192.
- U.S. Environmental Protection Agency (1996) Soil screening guidance : User's guidance. USEPA 540/R-96018. USEPA, Washington, DC.
- Zeegers, H. y Spangenberg, J (1982) "Inventario Minero del Uruguay. Resultados de la prospección geoquímica del Fotoplano Fuente del Puma. Anexo 1. Resultados Analíticos" Informe inédito, Instituto Geológico del Uruguay.