

Universidad de la República
Facultad de Ciencias
Maestría en Ciencias Ambientales

Tesis de Maestría en Ciencias Ambientales

**Elementos potencialmente tóxicos en
los suelos de la Hoja “Fuente del
Puma”**

Autor: Ing. Agr. Pedro Oyhantçabal

Tutor: Prof. Ing. Quím. Héctor Goso
Co-tutor: Prof. Ing. Agr. Daniel Panario

2004

Tesis defendida el día 22 de julio de 2004

TRIBUNAL

Prof. Adj. Ms. Sc.	Ricardo Cayssials
Prof. Adj. Dr	Walter Norbis
Prof. Adj. Ms. Sc.	Juan José Ledesma.

Miembro invitado: Prof. Adj. Ing. Agr. Jorge Spoturno

Aprobada con mención

CONTENIDO

Capítulo 1 Introducción

1.1.- Caracterización del problema y algunos antecedentes internacionales y nacionales

1.2.- Objetivos

Capítulo 2 Caracterización del área de trabajo

2.1.- Ubicación

2.2.- Población

2.3.- Economía

2.4.- Clima

2.5.- Hidrografía

2.6.- Relieve y geomorfología

2.6.1.- Area de sierras

2.6.2.- Area de pediplanicies

2.7.- Vegetación

2.8.- Suelos

2.9.- Geología

2.9.1.- Precámbrico-Cámbrico (Basamento Cristalino Brasileiro)

2.9.2.- Fanerozoico

2.9.3.- Principales Unidades Geológicas

Capítulo 3 Materiales y Metodología

3.1.- Datos geoquímicos disponibles en los antecedentes

3.1.1.- Litogeoquímicos

3.1.2.- De materiales del Ciclo Superficial

3.2.- Remuestreo

3.2.1.- Análisis químico

3.2.2.- Control de calidad de la información obtenida

3.3.- Metodología para la construcción de los mapas geoquímicos

Capítulo 4 Análisis estadístico del muestreo del Inventario Minero en la Hoja “Fuente del Puma”

4.1.- Análisis estadístico univariado

4.1.1.- Parámetros estadísticos básicos y ajuste a la distribución lognormal

4.1.2.- Incidencia del medio de muestreo

4.1.3.- Incidencia de la Unidad Geológica del sustrato

4.2.- Análisis estadístico multivariado

4.2.1.- Análisis de correlaciones

4.2.2.- Clasificación jerárquica (Análisis de cluster)

4.2.3 Análisis de componentes principales

4.3.- Análisis geoestadístico

Capítulo 5 Discusión e interpretación de la información presentada por el proyecto “Inventario Minero”

5.1.- Hierro

5.2.- Manganeso

5.3.- Plomo

5.4.- Cinc

5.5.- Cobre

5.6.- Níquel

5.7.- Bario

5.8.- Fósforo

5.9.- Ytrio

5.10.- Vanadio

5.11.- Cobalto

5.12.- Cromo

5.13.- Arsénico

5.14.- Factores del análisis estadístico multivariado

5.14.1.- Factor 1

5.14.2.- Factor 2

Capítulo 6 Estudio detallado de dos áreas anómalas

6.1.- Selección de áreas piloto a remuestrear

6.2.- Muestreo

6.3.- Área 1

6.3.1.- Geología

6.3.2.- Resultados del remuestreo

6.3.3.- Análisis multivariado

6.4.- Área 2

6.4.1.- Geología

6.4.2.- Resultados

Capítulo 7 Resumen y conclusiones

CAPÍTULO 1.- INTRODUCCIÓN

1.1.- Caracterización del problema y algunos antecedentes internacionales y nacionales

En la composición de las capas superiores de la Tierra están presentes todos los elementos químicos involucrados en los procesos biológicos, así como aquellos explotados por el hombre para su aplicación en diversas actividades. La vida en la Tierra ha evolucionado de forma de adaptarse a las disponibilidades de estos elementos, siendo a su vez diferentes los requerimientos y tolerancias de las diferentes especies frente a las diferentes concentraciones presentes en los medios con que estas especies interactúan (suelos, agua, aire, etc.).

Las concentraciones medias de los elementos químicos en la Corteza, también conocidas como Clark, determinan que 8 elementos representen más del 98% del total. Según Taylor (1964) las concentraciones de estos elementos son: Oxígeno (46,4 %), Silicio (28,15 %), Aluminio (8,23 %), Hierro (5,63 %), Calcio (4,15 %), Sodio (2,36 %), Magnesio (2,33 %) y Potasio (2,09 %). Los restantes elementos químicos conocidos, denominados trazas, sumados apenas alcanzan cerca del uno por ciento de la composición de la Corteza.

Muchos de los elementos químicos se vuelven tóxicos para plantas y animales cuando están presentes en concentraciones que superan a un cierto límite. Pueden diferenciarse dos casos principales, los llamados oligoelementos o micronutrientes que

son necesarios para el normal desarrollo de los organismos, pueden volverse tóxicos por encima de cierto umbral de concentración, y varios de los restantes elementos, que no poseen función biológica conocida, por encima de cierta concentración mínima también pueden volverse tóxicos.

Según Davies (1992) en el caso de los vegetales, se han reconocido como micronutrientes a nueve elementos: boro, cloro, cobre, hierro, manganeso, molibdeno, níquel, sodio y cinc, en tanto que para los casos de yodo, silicio y vanadio la situación es discutida. En el caso de los animales se han reconocido 14 elementos esenciales (Si, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, I, y Fe). La tabla 1.1 tomada de Adriano (1986) reseña el estado del conocimiento del rol para diversos elementos.

Siegel (2002) diferencia 4 tipos de elementos según el padrón de la respuesta de los seres vivos. Al ir aumentando la concentración de macronutrientes del tipo C, Ca, Cl, P, Mg, K, Na, S, O, H, la respuesta del ser vivo pasa de niveles de carencia a una situación óptima, sobrepasada la cual se vuelve indiferente. Con los micronutrientes esenciales - As, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Se, V, F, I, Si - la secuencia es: carencia, óptimo, tóxico, letal; con los elementos no esenciales - Be, Cd, Hg, Ni, Pb, Sb, Sn, Ti, etc. - la secuencia es: tolerable, tóxico, letal. El selenio es un buen ejemplo de padrón de respuesta de los seres vivos frente a un micronutriente; en la dieta humana, la ingesta de menos de 0,04 mg/día causa síntomas de déficit en tanto que la ingesta de más de 0,1 mg/día puede provocar intoxicación (WHO, 1996).

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. En Francia la norma AFNOR NF U 44 041 establece el análisis obligatorio de 8 elementos (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Se, Zn) previamente a la aplicación de lodos cloacales (Baize y Paquereau, 1997).

Elemento	Esencial o beneficioso para		Toxicidad potencial para	
	Plantas	Animales	Plantas	Animales
Arsénico (As)	No	Si	Si	Si
Cadmio (Cd)	No	No	Si	Si
Cobalto (Co)	Si	Si	Si	Si
Cobre (Cu)	Si	Si	Si	Si ^b
Cromo (Cr)	No	Si	Si	DU
Mercurio (Hg)	No	No	DU	Si
Molibdeno (Mo)	Si	Si	Si	Si ^b (5-20 ppm)
Níquel (Ni)	No	Si	Si	Si
Plomo (Pb)	No	No	DU ^a	Si
Selenio (Se)	Si	Si	DU	Si (4 ppm)
Zinc (Zn)	Si	Si	DU	DU

Tabla 1.1 Algunos metales pesados, ligero y no-metales y su función en plantas y animales. ^a DU = valores críticos seguros no disponibles. ^b Tóxico para rumiantes (ovinos, bovinos). Fuente: Adriano (1986).

Los elementos potencialmente tóxicos, pueden corresponder a metales pesados o ligeros, semimetales y no metales, aunque en la bibliografía suelen considerarse genéricamente y de manera un tanto abusiva como “metales pesados” (*Heavy Metals* en inglés). La definición de metal pesado no es rigurosa pero en general se considera necesario que posea una densidad igual o mayor a 5 o 6 o 7 gr/cm³ y número atómico superior a 20 o 21, según los diferentes autores. Duffus (2002), en un reporte de la Comisión de Toxicología de la División de Química y Salud Humana de la *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), señala que el termino “metales pesados” ha sido usado ampliamente para un grupo de metales y semimetales comúnmente asociados con contaminación y toxicidad potencial o eco-toxicidad, tanto en investigaciones como en normas legales. No obstante, concluye que el término “metal pesado” nunca fue definido por una autoridad de aceptación internacional como

la IUPAC y que ha sido utilizado en los últimos 60 años con tan amplio rango de acepciones que es preferible abandonar su uso. Por otra parte lleva al concepto erróneo de que un metal puro y todos sus compuestos tendrían las mismas propiedades toxicológicas. Un claro ejemplo del concepto equivocado a que esto puede inducir es el cromo, que en aleaciones de acero inoxidable ha sido usado con seguridad en las más diversas aplicaciones, en tanto que la forma Cr^{VI} , como cromato, ha sido identificado como agente cancerígeno.

Efectos sobre la salud humana de diversos elementos potencialmente tóxicos han sido confirmados en zonas con elevadas concentraciones de los mismos. Han sido reconocidos efectos nocivos para la salud humana de elevadas concentraciones de Aluminio, Arsénico, Cadmio, Cromo, Cobre, Fluor, Yodo, Plomo, Selenio, Talio y Zinc en aguas de consumo humano o en suelos (Oliver, 1997). Por ejemplo elevados contenidos de arsénico en las aguas subterráneas de consumo humano han sido reconocidos como causa de hiperqueratosis, hiperpigmentación, cáncer de órganos internos y de piel, en Argentina, Inglaterra y Bangladesh entre otros países. (Thornton, 1999).

Los casos de contaminación de origen antropico son también ejemplo de la importancia ambiental de este tema. Un caso ya clásico es la contaminación con Cd de suelos de cultivo de arroz, por causa de una mina de Pb-Zn, en el río Jitzu en Japón. Las elevadas concentraciones de Cd en la dieta fueron causa de osteomalacia, osteoporosis, disfunción renal y muerte por enfermedad itai-itai (Adriano, 1986).

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, en el caso de las plantas

fundamentalmente a través de la absorción radicular o en el caso de los animales a través de la inhalación de polvo, la absorción a través de la piel, la geofagia, o la cadena trófica (Oliver, 1997). El conocimiento de los niveles de base (background o baseline) de elementos tóxicos en los diferentes tipos de suelos es considerado 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).

El estudio de las concentraciones de diversos elementos en la superficie del planeta, incluyendo medios de muestreo como suelos, aguas, sedimentos (de corriente, till, de lagos), rocas y vegetación, comenzó y se desarrolló en el siglo XX como uno de los métodos fundamentales de la exploración mineral. Los muestreos sistemáticos de suelos comenzaron en la Unión Soviética en 1932, donde hacia 1957 se habían tomado ya más de 31 millones de muestras. En la década del 40 comienza la exploración geoquímica sistemática en otros países como EEUU, Gran Bretaña y Francia (Hawkes y Webb, 1962).

Fundamentalmente a partir de la década del 80 se comienza a reconocer la importancia de la geoquímica de los elementos traza del ambiente en diversos problemas de salud humana. Låg (1983) crea la expresión “Geomedicina”, para denominar la ciencia de las relaciones entre factores ambientales y la incidencia de diversas patologías.

En 1988 surge el proyecto: International Geochemical Mapping (Internacional Geological Correlation Program Project 259, IGCP 259), para rever las metodologías utilizadas en la generación de mapas geoquímicas regionales y nacionales. Este proyecto tenía entre sus objetivos identificar problemas y proponer soluciones para la elaboración de mapas geoquímicas regionales, concluyendo en una serie de recomendaciones sintetizadas en Darnley et al. (1995).

El proyecto IGCP 360, denominado “Global Geochemical Baselines” surgió con el objetivo de generar una base global de datos geoquímicos. La estrategia de la investigación era el establecimiento de una red global de referencia, a través de un muestreo de baja densidad, con aproximadamente 5000 celdas de muestreo de 160 x 160 km. Los materiales a muestrear en cada celda eran suelo (horizontes A25 y C), aluviones, sedimentos de corriente o de lagos, humus y aguas. El mismo proyecto estableció recomendaciones para la elaboración de mapas geoquímicas regionales o nacionales, entre las que se destacan (Darnley et al., 1995):

- a) El medio de muestreo preferencial serán los sedimentos de corriente, completados por muestras de regolito.
- b) Siempre que sea posible se tomarán muestras de agua junto con las de sedimentos de corriente.
- c) Las muestras de suelo, till o sedimentos de lago se consideran sustitutos aceptables de los sedimentos de corriente.
- d) Cada muestra de corriente deberá corresponder a una cuenca no superior a 100 km².
- e) Las muestras a analizar serán compuestas de por lo menos 5 puntos de muestreo.
- f) En por lo menos 3% de los sitios se tomarán muestras duplicadas.
- g) Para sedimentos de corriente se tomará la fracción granulométrica menor a 180 – 100 micras. La cantidad de material será mayor a 100 g.

- h) Se archivará un respaldo de cada muestra.
- i) Cuando sea posible se utilizará un ataque que permita obtener la concentración total del elemento.
- j) Es esencial realizar un control de calidad utilizando patrones primarios y secundarios.

Desde el año 2000 se está desarrollando el proyecto IGCP 454 “Geología médica”, para estudiar los factores geocientíficos que afectan la salud de seres humanos y animales. El proyecto busca juntar por primera vez un grupo internacional e interdisciplinario de científicos de primer nivel (incluyendo geocientíficos, médicos y veterinarios) para abordar los problemas del geoambiente y la salud (<http://home.swipnet.se/medicalgeology>).

En Brasil se está desarrollando el Programa Nacional De Pesquisa em Geoquímica Ambiental e Geologia Médica (PGAGEM), destinado a la cartografía geoquímica regional de baja densidad; el diagnóstico ambiental de áreas urbanas, distritos mineros y áreas de agricultura intensiva; la estandarización de los métodos de muestreo y análisis y el establecimiento de un banco nacional de datos. Ejemplos de problemas geoquímicos ambientales en Brasil son las elevadas concentraciones de flúor en el norte de Paraná, el plomo en el valle de Ribeira (San Pablo), el arsénico en el Cuadrilátero ferrífero y el mercurio en la Amazonia (<http://www.cprm.gov.br/pgagem/inicio.htm>).

Diferentes medios de muestreo (sedimentos de corriente, aguas, regolitos, till, suelos, sedimentos de lagos, materia orgánica, etc..) han sido utilizados para caracterizar geoquímicamente el ambiente. Los sedimentos de corriente han sido uno de los medios más utilizados en la exploración geoquímica de yacimientos de metales y en la cartografía geoquímica. La información de este tipo de medio de muestreo es representativa de la cuenca que aporta al punto de muestreo. (Hawkes y Webb, 1962;

Granier, 1973). Los mapas geoquímicos basados en sedimentos de corriente son considerados de utilidad para la exploración mineral, las ciencias ambientales y el ordenamiento territorial (Darnley y Garret, 1990).

Los suelos tienen especial relevancia en las zonas templadas y además pueden actuar tanto como fuente, o como repositorio, en relación a otros componentes de un ecosistema, incluso cambiando de un rol a otro si cambian las condiciones fisicoquímicas por cambios naturales o de manejo.

Granier (1973), señala que cuando la fracción fina es escasa, las muestras de sedimento de corriente correspondientes al lecho vivo pueden ser poco apropiadas y presentar resultados heterogéneos y considera más recomendable trabajar sobre suelos desarrollados sobre aluviones del lecho menor, los que generalmente muestran resultados más homogéneos. Ottesen et al. (1989), propusieron las planicies de inundación y terrazas fluviales (overbank sediments) para el mapa geoquímico de gran escala de Europa. Peh y Miko (2001) realizaron un estudio comparativo entre muestras de sedimento de corriente y overbank sediments en Croacia concluyendo que las muestras de overbank presentaban concentraciones más uniformes y mayores para la mayoría de los elementos.

Los regolitos o suelos residuales han sido usados en muchos países para construir mapas geoquímicos (EEUU, China, etc.), en algunos casos para levantamientos de ultra baja densidad, en los que se toman muestras compuestas que representan cuencas de hasta algunas centenas de km² (EEUU). En el caso de los suelos lateríticos, la abundancia de óxidos e hidróxidos de Fe puede determinar que la interpretación de los resultados sea difícil. También se han señalado dificultades en la interpretación cuando se mezclan muestras de diferentes posiciones geomorfológicas, o correspondientes a diferentes grupos de suelos (Hawkes y Webb, 1962).

Los sedimentos de tipo till han sido utilizados extensivamente en países donde estos sedimentos abundan, en especial en Finlandia (Koljonen, 1992) y Suecia, en tanto que los sedimentos de lago han sido ampliamente usados en Canadá.

Los estudios geoquímicos de elementos traza en el ambiente en el Uruguay han estado casi exclusivamente vinculados a actividades de exploración mineral. Los primeros estudios sistemáticos son los de Goso y Umpierre (1974) vinculados a la exploración por Oro en Isla Patrulla (Treinta y tres).

A partir de 1980, y en el marco del proyecto “Inventario Minero”, desarrollado por el Instituto Geológico del Uruguay y el Bureau de Recherches Geologiques et Miniers (BRGM), se realiza el relevamiento geoquímico de 18 hojas, correspondientes a 11356 km² (aprox. 15% del territorio del Uruguay), con una densidad cercana a 1 muestra por km². Los medios de muestreo utilizados fueron, según las características del sitio y de acuerdo a las categorías establecidas por el propio “Inventario Minero”: “suelos en flat”, “suelos en fondo de vallecito”, “sedimentos de lecho vivo” y “suelos en otras posiciones”, en ese orden de frecuencia. Las muestras eran atacadas con perclórico, clorhídrico y fluorhídrico y analizadas por espectrometría de plasma para 22 elementos (Spangenberg, 1986). La relevancia de la utilización de esta información con fines ambientales es señalada por Filippini y Oliveira (1998), quienes estudian además la información de algunas Hojas del Departamento de Treinta y tres.

Los recientes episodios de contaminación con Plomo en la zona de la Teja (Montevideo), han puesto de manifiesto la relevancia del tema de los elementos trazas en el ambiente en nuestro país. No obstante la urgencia de estudiar estas situaciones, sigue quedando pendiente la investigación del tema en ambientes poco o no afectados por contaminación antrópica.

1.2.- Objetivos

Considerando la existencia en el Uruguay de un importante banco de datos geoquímicos de suelos y sedimentos de corriente, que no han sido aún suficientemente aprovechados, la presencia en la Hoja Fuente del Puma de valores que desde el punto de vista ambiental dan mérito a mayores investigaciones y la necesidad de caracterizar geoquímicamente nuestros ambientes naturales o poco impactados por actividades antrópicas, los objetivos planteados para esta investigación fueron:

1. Analizar la información geoquímica disponible, utilizando herramientas estadísticas y geoestadísticas, e interpretar los resultados.
2. Identificar áreas ambientalmente problemáticas por su elevado contenido en elementos tóxicos.
3. Seleccionar dos situaciones anómalas en las que a través de un nuevo muestreo de mayor densidad:
 - a) Se pueda ratificar la validez de la información disponible,
 - b) Dimensionar la significación ambiental y formular hipótesis que expliquen su génesis.
4. Estudiar las relaciones geoquímicas entre los diferentes elementos, y la relación con la geología y el medio de muestreo.
5. Iniciar un banco de datos con los niveles de base de elementos tóxicos de los suelos del Uruguay.
6. Proponer eventuales medidas de mitigación o remediación en caso de comprobar que se superen los límites de intervención establecidos a nivel internacional.

CAPÍTULO 2.- CARACTERÍSTICAS DEL ÁREA DE TRABAJO

2.1.- Ubicación

El área de trabajo corresponde a la Hoja “Fuente del Puma” del Plan Cartográfico Nacional, que cubre una superficie de aproximadamente 660 km². Se sitúa entre las coordenadas X = 533 y 566 e Y = 6176 y 6196¹. Dista unos 110 km de la Capital nacional.

La mayor parte de la superficie de esta Hoja se encuentra en el Departamento de Lavalleja, solamente la porción más sureste corresponde al Departamento de Maldonado. El límite departamental en el área se sitúa según la divisoria de aguas que corresponde a la Sierra de Carapé. Al área de trabajo se puede acceder desde Solís de Mataojo por la Ruta Nacional N° 8, o por la Ruta Departamental 81, desde Pan de Azúcar por la Ruta Departamental N° 60, o desde San Carlos por la Ruta Departamental N° 12.

2.2.- Población

El principal centro poblado de importancia más cercano lo constituye la ciudad de Minas (capital de Lavalleja). De acuerdo al Censo de 1996 la ciudad de Minas tenía una población de 37092 habitantes, y la población total del departamento era 61192 habitantes. Solamente se ubica en el área el borde sur de la capital departamental, encontrándose la mayor parte de la planta urbana en la Hoja “Minas”. En la Hoja “Fuente del Puma” son muy escasos los centros poblados, los únicos existentes son

¹ Cuadrícula: Xo 500 km al oeste del meridiano 55°48' W, Yo Polo Sur. Datum Yacaré.

Aguas Blancas, Barrio Ancap y La Plata. Teniendo en cuenta los datos de población y superficie del Departamento se estima que la población en el área debe ser menor a 1 habitante/km².

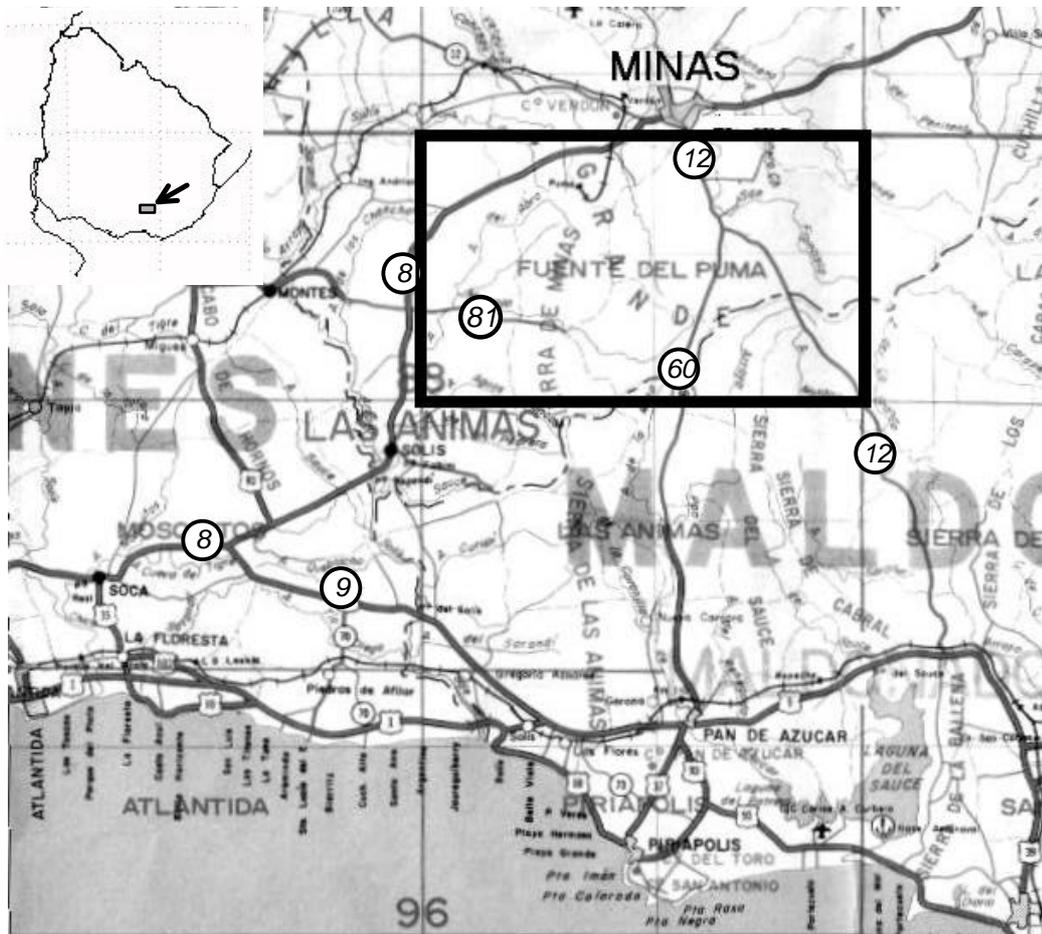


Figura 2.1 Mapa de Ubicación del área de trabajo en el país.

2.3.- Economía

La ganadería extensiva es practicada en prácticamente toda el área. En los alrededores del poblado de Aguas Blancas existen algunos emprendimientos hortícolas y frutícolas, vinculados a los canales de riego que se alimentan de la represa de Aguas Blancas sobre el arroyo Matajojo. En distintas zonas, pero en particular en el noreste de

la Hoja Fuente del Puma se han implantado últimamente algunas medianas a grandes superficies forestadas con Eucaliptos.

La Minería es también una actividad que caracteriza al área. De hecho el mayor número de explotaciones mineras en actividad o abandonadas del país están ubicadas en la Hoja “Fuente del Puma”. Se destacan varias antiguas Minas de metales, caso de La Oriental (Cu), Vulcano (Cu), Chape (Pb, Zn, Cu), Euritina (Cu), Ramallo (Pb) y Arrospide (Au); dos canteras de dolomita (Mina Valencia y Peña Blanca); varias canteras de caliza para cemento Pórtland (Mina La Plata y Yacimiento 5 de Ancap) o para carbonato para raciones de uso animal; minas de mármol (Narancio, Zaffaroni, Daniela, etc.); canteras de Piedra Laja (Rufo, Libro Gigante, etc.) y antiguos laboreos de Baritina.

Otras actividades de destaque son la elaboración de Cemento Pórtland en la planta de Ancap y el Complejo Salus, con envasado de agua mineral de una fuente natural y a partir de ella la producción de cerveza, sidra, cítricos y maltas.

2.4.- Clima

El clima de la región corresponde, a templado, moderado y lluvioso (C_{sfa} en la clasificación de Köppen). Las normales meteorológicas del periodo 1961-1990, tomando el promedio entre las estaciones de Treinta y Tres y Rocha son: temperatura media anual 16,4°, temperatura media del mes más calido (enero) 22,3°; temperatura media del mes más frío (julio) 11,1°; precipitación acumulada anual 1207 mm, precipitación acumulada del mes más calido (enero) 109 mm; precipitación acumulada del mes más frío (julio) 120 mm (http://www.rau.edu.uy/uruguay/geografia/Uy_clima.htm).

2.5.- Hidrografía

Los cursos de agua del área drenan hacia 3 cuencas hidrográficas diferentes. El área ubicada al sureste de la divisoria de aguas de la Sierra de Carapé drena a través de las nacientes de los arroyos Pan de Azúcar y de la Mina hacia la Laguna del Sauce y a través de los arroyos Mataojo y Maldonado hacia el Océano Atlántico. El área ubicada al oeste de la Sierra de Carapé y al sur de la Cuchilla Grande drena a través del arroyo Mataojo hacia el Solís Grande y finalmente al Río de La Plata. La mitad norte del área drena fundamentalmente a través de los arroyos Campanero, San Francisco y La Plata hacia el Río Santa Lucía.

2.6.- Relieve y geomorfología

La altura mayor del área corresponde al cerro Mirador con una altitud de 377 m snm. Las alturas menores ocurren en el extremo suroeste, sobre el arroyo Mataojo con cotas cercanas a 50 m snm.

Pueden diferenciarse dos zonas bien marcadas desde el punto de vista geomorfológico: el área de sierras y el área de pediplanicies (Fig. 2.2).

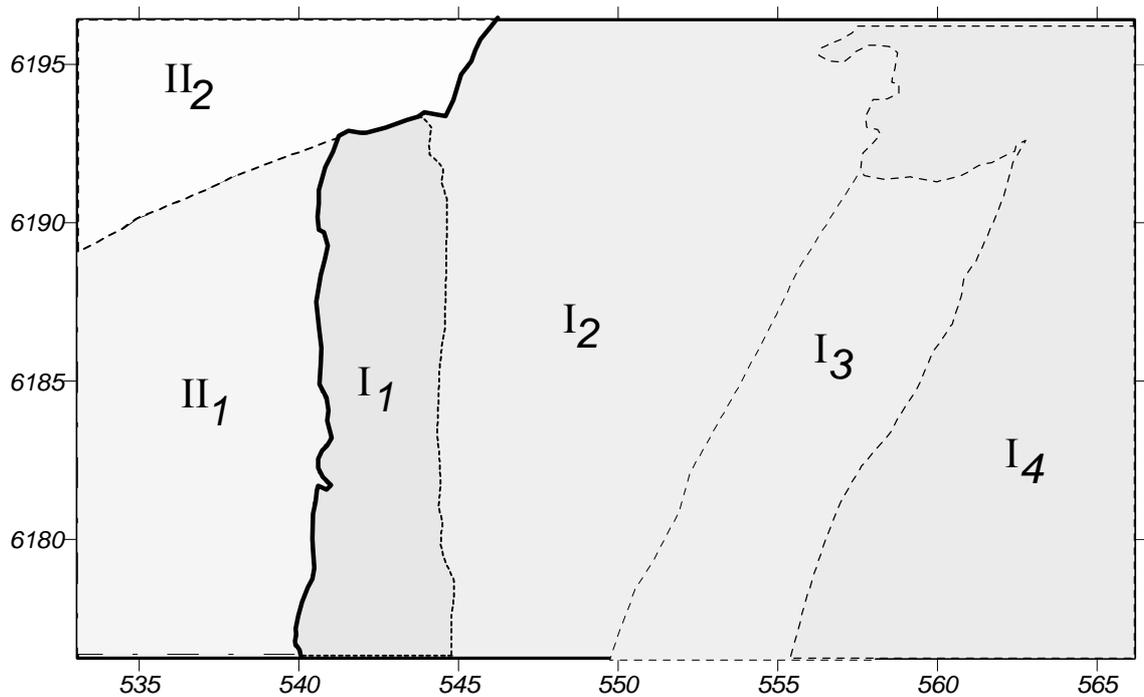


Figura 2.2 Regiones geomorfológicas: I Área de sierras, II: Área de pediplanicies (por detalle de zonas ver texto).

2.6.1.- Área de sierras

El área de sierras se caracteriza por alturas máximas cercanas a los 400 m, que pueden corresponder a una paleosuperficie de aplanamiento modelada durante el Cenozoico. El relieve es fuerte, determinado por la disección fluvial, con valles en V y escaso desarrollo de terrazas fluviales.

Dentro del área de sierras se distinguen 4 zonas:

La zona 1, asociada a las litologías del Complejo Sierra de las Animas se caracteriza por colinas fuertes de geometrías redondeadas, cuando están asociadas a rocas graníticas o alargadas cuando están asociadas a rocas volcánicas y subvolcánicas (microsienitas y traquitas), con valles asociados en V.

La zona 2, asociada a las litologías metamórficas del Grupo Lavallega presenta 3 padrones básicos de relieve: En el Sur predominan morfologías con relieve fuerte a muy fuerte y mediano a fuerte control estructural. Los valles presentan fondos en V, concordantes a subconcordantes con las direcciones de los interfluvios. El Centro se caracteriza por un sistema de colinas, alargadas de dirección NNE, con laderas de pendientes fuertes a muy fuertes, asociadas a valles en V. En el norte predominan colinas fuertes a suavemente onduladas, ligeramente estructuradas con dirección 010° a 015°, donde los cursos de agua principales poseen direcciones discordantes del control litoestructural y valles angostos de fondo plano.

La zona 3, asociada a las rocas metamórficas del grupo Lavallega ubicadas al este de la ruta 60, se caracteriza por dos padrones de relieve, uno de ellos desarrolla cerros alargados con pendientes moderadas a fuertes, con un claro control estructural con dirección 020°-060° y un segundo tipo de relieve caracterizado por colinas ligeramente aplanadas en las zonas de interfluvio y con dirección 020°-060°.

La zona 4, asociada fundamentalmente a litologías graníticas, se caracteriza por corresponder a una antigua superficie de aplanamiento relativamente preservada, disectada en particular hacia el norte por las nacientes de los arroyos San Francisco y Campanero Grande. Hacia el centro - sur, donde las cotas superan los 300 m, las curvas de nivel están mucho más espaciadas y son frecuentes pequeñas lagunitas, reflejando una mucho mejor preservación de esta superficie. En el extremo sur de esta zona, en los alrededores del arroyo Zanja del Tigre, donde son frecuentes relictos de calizas y esquistos entre los granitos, la disección vuelve a ser muy fuerte y se desarrollan valles en V fuertemente encajados.

2.6.2.- Área de pediplanicies

El área de pediplanicies se caracteriza por alturas que no superan los 100 m. El relieve es suavemente ondulado con drenaje dendrítico y a las geoformas onduladas se asocian formas planas adyacentes a los cursos de agua. Se distinguen 2 zonas.

La zona ubicada al sur de la divisoria de aguas que coincide con la ruta nacional N° 8 presenta lomadas suaves convexas, originadas por disección fluvial que removió una cobertura constituida por limos arcillosos (formación Libertad) y ocasionalmente a conglomerados (formación Malvín) exponiendo frecuentemente en el fondo de los valles el basamento granítico. Esta zona puede corresponder a una paleosuperficie de aplanamiento de probable edad terciaria, vinculada a la depositación de la formación Malvín, a la que Panario y Gutiérrez (1999) atribuyen edad Plioceno.

La zona ubicada al norte de la divisoria de aguas de la ruta N° 8, forma parte de la Cuenca de Santa Lucía (tanto desde el punto de vista geológico como hidrográfico) y se caracteriza por lomadas convexas muy suaves

2.7.- Vegetación

La vegetación dominante en el área es de pradera siendo frecuente en los cerros con campos “sucios” la abundancia de chirca. En las planicies adyacentes a los cursos de agua se desarrollan ocasionalmente pequeños pajonales y en los cursos medios de las cañadas vegetación arbórea de monte ribereño. El monte serrano es relativamente escaso y con más frecuencia se desarrolla en las quebradas.

2.8.- Suelos

Los suelos dominantes en la zona geomorfológica de sierra son litosoles y regosoles (Dirección de Suelos y Fertilizantes, 1976). Estos suelos se caracterizan por elevada rocosidad y/o pedregosidad, un horizonte A de desarrollo medio y cuando las laderas son poco pronunciada un horizonte B argílico. En las planicies asociadas a los cursos de agua se desarrollan suelos profundos, con horizonte B bien desarrollado, y en la planicie más baja, adyacente al curso de agua, fluvisoles directamente sobre el aluvión.

Según Durán *et al.* (2001) en esta región del país siguiendo la clasificación de *Soil Taxonomy* del año 1999, coexisten Dystrudepts, Argiudolls, Hapludolls, Hapludalfs y Argiudolls. Los Dystrudepts son suelos que pertenecen al orden de los Inceptisoles (débil desarrollo del perfil), de clima húmedo y poco fértiles. Los Hapludolls son suelos que pertenecen al orden de los Mollisoles (suelos con horizonte superficial rico en materia orgánica) y con débil desarrollo del perfil. Los Argiudolls son suelos que pertenecen al orden de los Mollisoles, con horizonte B.

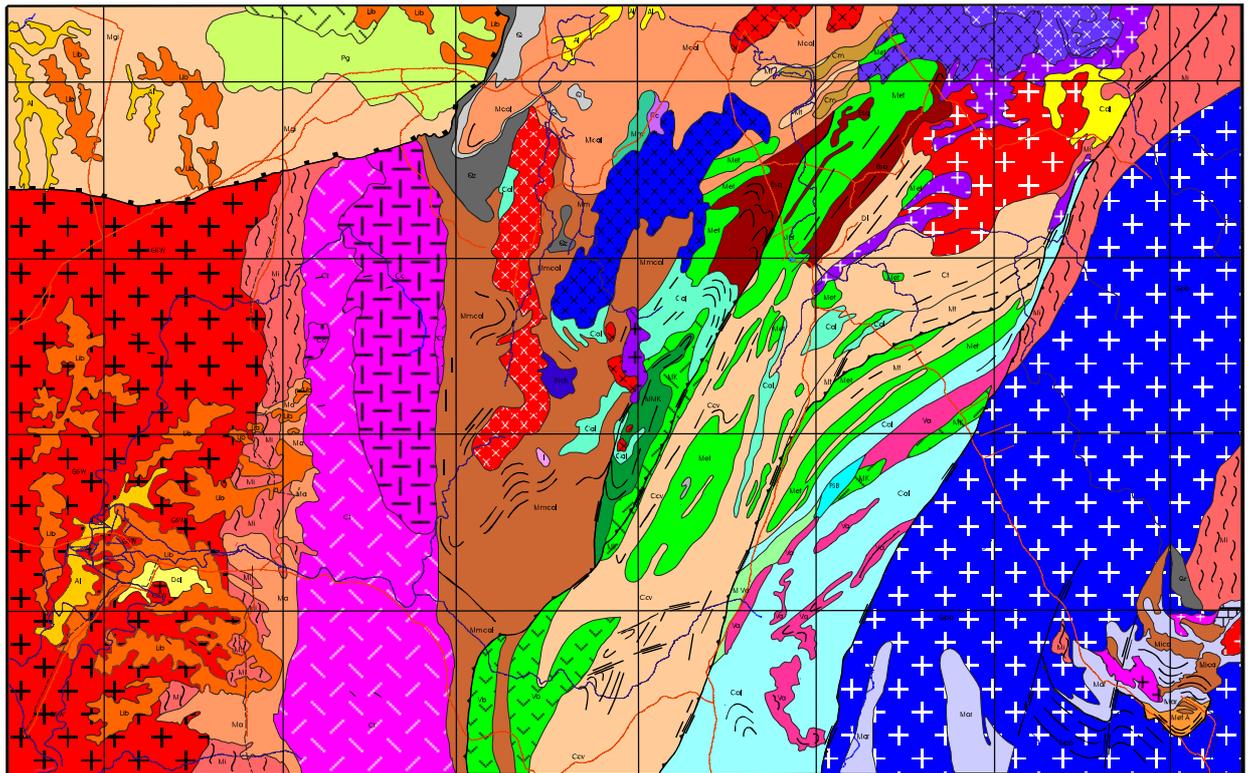
En la zona geomorfológica de pediplanicies predominan brunosoles, desarrolladas mayormente sobre formación Libertad o Basamento Cristalino (Dirección de Suelos y Fertilizantes, 1976). Corresponden en la clasificación de *Soil Taxonomy* del año 1999 a Argiudolls según Durán *et al.* (2001).

2.9.- Geología

Diferentes unidades litoestructurales forman parte del subsuelo de la Hoja Fuente del Puma. Cerca del 90% del área está constituida por un Basamento Cristalino conformado durante el denominado período Brasiliano (900 – 500 Ma), mientras que el 10% restante corresponde al borde de la Cuenca Sedimentaria de Santa Lucía de edad Mesozoica (Fig. 2.3). 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.

2.9.1.- Precámbrico-Cámbrico (Basamento Cristalino Brasiliano)

Los avances más recientes en el conocimiento de la geología de esta área son los de Oyhantçabal *et al.* (2001), cuyos resultados se presentan aquí de manera resumida. El área está conformada en la parte central por una faja de rocas metamórficas que corresponden a lo que se ha definido como Grupo Lavalleja. 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). El magmatismo post-orogénico está representado por el complejo Sierra de las Animas y los granitos de Minas y de Cañada Cortéz Blanco.



Cenozoic

- Col Coluvium
- Al Aluvium
- Dol Dolores formation
- Lib Libertad formation
- Ma Malvin formation

Mesozoic

- Miques formation
- Puerto Gómez formation / Arequita formation

Cambric

- Granites
- Riolites
- Traquites
- Ignimbrites

Late-Proterozoic

- Breccias
- Hydrothermal quartz
- Hornfelses
- Minas granite
- Zanja del Tigre granite
- Cortéz Blanco granite

- Solis de mataojo Granitic complex
- Syn-tectonic granites
- Carapé gneiss-granitic complex

Lavalleja group

Association I

- Quartzites sandstones & conglomerates
- Quartzites
- Sandstones, pelites & keratophires
- Sandstones & siltstones
- Siltstones, sandstones, limestones & conglomerates
- Siltstones & limestones
- Pelites
- Limestones
- Keratophires
- Dolomites and pelites

Association II

- Pelites
- Limestones & pelites
- Calcopelites, limestones & basic volcanics
- Gabbros
- Basic volcanics
- Limestones

Association III

- Limestones
- Acid volcanics
- Biotite - sericite schists
- Pelites sandstones & keratophires
- Keratophires

Zanja del Tigre formation

- Marbles
- Micaceous meta-sandstones
- Micaschists
- Quartzites

Pre-Brasilian

- Basement

Figura 2.3 Geología del área de trabajo, tomada de Oyhantçabal et al. (2001)

□ *Grupo Lavalleja*

Según Oyhançabal *et al.* (2001), las litologías correspondientes al grupo Lavalleja pueden ser divididas en 4 asociaciones litológicas principales, separadas por cuatro lineamientos tectónicos principales: Puntas del arroyo Pan de Azúcar, Mina Oriental, Peña Blanca y Puntas del arroyo La Plata (ver figura 2.3).

La Asociación litológica I (La Plata), situada entre el Complejo Sierra de Animas y los lineamientos Puntas del arroyo La Plata y Peña Blanca está constituida fundamentalmente por metapelitas intercaladas con calcáneos (calizas y dolomitas) y metareniscas finas.

La Asociación litológica II (Peña Blanca) está situada entre los lineamientos Puntas del arroyo La Plata, en contacto con la Asociación I y al el Este el lineamiento Peña Blanca. En esta asociación, además de metasiltitos, metareniscas, calizas y dolomitas similares a los de la Asociación I, ocurren metaconglomerados y queratófiros, junto a un mayor desarrollo de dolomitas.

La Asociación litológica III (Minas Viejas) está limitada hacia el este por el lineamiento Mina Oriental y hacia el oeste por el lineamiento Peña Blanca. Las litologías dominantes son calcofilitas, metavolcánitas básicas y calizas. En el sur predomina calcopelitas, volcánicas básicas y calizas, mientras que en el norte predominan pelitas y calizas.

La Asociación litológica IV (Zanja del Tigre – Cuchilla Alvariza) puede ser dividida en función de las litologías y del contenido de magnesio de los carbonatos dos subasociaciones:

- IVa Subasociación con metamorfismo de grado bajo (Cuchilla Alvariza), integrada por abundantes calizas, mármoles, metapelitas y metavulcanoclásticas ácidas y queratófiros

- IVb Subsecuencia con metamorfismo de grado medio (Zanja del Tigre). Se sitúa al este del lineamiento Puntas del arroyo Pan de Azúcar. Se trata de tres cuerpos principales y algunos menores, emplazados como escamas tectónicas entre los granitoides deformados del Complejo Carapé. Las litologías principales son micaesquistos y esquistos calcáreos, calcáreos silicificados, mármoles y metavulcanitas ácidas.

□ *Metagabros*

Ocurren en el área numerosos cuerpos intrusivos elongados y concordantes con la estructura regional del Grupo Lavalleja. La textura ígnea granuda de grano medio está bien preservada, el color es verde y la composición mineralógica es plagioclasa, actinolita, clorita, cuarzo, relíctos de ilmenita, leucóxeno y epidoto. La mineralogía evidencia metamorfismo en condiciones de facies esquistos verdes. Los principales cuerpos de metagabro ocurren en los alrededores del Parque de Vacaciones de la UTE, el Cerro Apico y la antigua Mina Chape.

□ *Complejo Carapé*

Se trata de un conjunto de cuerpos graníticos sintectónicos, generalmente biotíticos, leucócratas, con deformación variable desde muy débil hasta fuerte. Ocurren dentro de esta unidad restos de un basamento pre-Brasiliano, que ha sido asignado a la

Unidad Campanero (Sánchez – Bettucci 1998), además de escamas tectónicas de rocas metamórficas de la Unidad IVb (formación Zanja del Tigre).

□ *Milonitas de Aguas Blancas*

Es una faja de rocas miloníticas de protolito granítico que corre en dirección Norte-Sur, constituyendo el borde occidental del Complejo Sierra de las Animas.

□ *Granito de Solís de Mataojo*

Se trata de una intrusión sinorogénica, elongada en dirección norte – sur, con tres facies principales: tonalita, granodiorita porfiroide y granito (Oyhantçabal et al. 1993 y 2001).

□ *Granito de Minas*

Es un granito post-orogénico de grano medio, rosado, compuesto por feldespato potásico, oligoclasa, cuarzo, biotita, hornblenda, epidoto, clorita y esfeno.

□ *Granito Cortéz Blanco*

Se trata de un intrusivo post-orogénico, con diversas facies: microgranodiorita rosada heterogranular, compuesta por plagioclasa, ortosa, hornblenda, biotita y cuarzo; granito heterogranular rosado, compuesto por feldespato potásico, oligoclasa, biotita y esfeno; gabros y microgabros. Conserva abundantes “roof pendants” y desarrolla frecuentemente aureolas de contacto con las encajantes produciendo corneanas y brechas de contacto.

□ *Complejo Sierra de las Animas*

Este complejo ígneo de naturaleza alcalina sobresaturado en sílice, está compuesto en el área por granitos leucócratas anfibólicos y biotíticos, pórfidos traquíticos, sienitas, microsienitas y riolitas.

2.9.2.- Fanerozoico

□ *Cuenca de Santa Lucía*

Esta Cuenca está limitada en el área al extremo noroeste de la Hoja. El relleno de esta porción de la cuenca está constituida por basaltos (correspondientes a la formación Puerto Gómez) y rocas sedimentarias, principalmente conglomerados y areniscas (que han sido asignados a la formación Migués).

□ *Formación Malvín*

Presenta muy escasa representación en el área. Se trata de conglomerados, y arenas gravilosas con cantos de litologías predominantemente del Complejo Sierra de las Animas. Constituye el registro de un proceso de pediplanización de edad Plioceno según Panario y Gutiérrez (1999).

□ *Formación Libertad*

Está restringida al área geomorfológica de pediplanicie. Se trata de limos arcillosos pardos (lodolitas), con carbonato en concreciones. Ocupan los interfluvios.

□ *Coluviones y aluviones antiguos (pre-Holocénicos)*

Los coluviones se desarrollan especialmente en las zonas de mayor energía de relieve. Se trata de conglomerados, y arenas gravillosas con matriz. Los que se desarrollan hacia el oeste de la Sierra de las Animas presentan casi exclusivamente cantos de litologías del Complejo Sierra de las Animas, constituyendo el registro de un proceso de pediplanización de edad probable Pleistoceno tardío.

Los coluviones del área de sierras presentan cantos de litologías graníticas o metamórficas del bedrock del propio valle en que se encuentran. Los aluviones antiguos son granulométricamente groseros, de colores claros y se asocian a una terraza que en la que se desarrolló la planicie de inundación actual. Se desarrollan en la terraza más antigua suelos con horizonte B bien diferenciado.

□ *Aluviones recientes*

Se trata de arenas, gravas, conglomerados y arcillas asociadas al lecho vivo de los cursos de agua y sus planicies de inundación. Los sedimentos aluviales finos de la planicie de inundación son de color oscuro, ricos en materia orgánica y se desarrolla sobre ellos un suelo sin horizonte B.

2.9.3.- Principales Unidades Geológicas

Se agruparon las unidades estratigráficas anteriormente descritas en 6 unidades geológicas principales, utilizando un criterio funcional a los objetivos de este estudio:

- Unidad 1: Granitoides del Oeste (incluye al Granito de Solís de Mataojo, a las Milonitas de Aguas Blancas y formación Libertad).
- Unidad 2: Formación Sierra de las Animas (incluye a Sienitas, granitos, traquitas y riolitas).
- Unidad 3: Grupo Lavalleja (incluye a rocas metamórficas orto y paraderivadas y a los metagabros intruídos en ellas).
- Unidad 4: Granito de Minas (incluye a los Granitos de Minas y Cañada Cortéz Blanco).
- Unidad 5: Granitoides del Este (incluye a Granitos con diversos grados de deformación (Granitoides del Complejo Carapé) y relictos de rocas metamórficas, correspondientes a la formación Zanja del Tigre).
- Unidad 6: Cuenca de Santa Lucía (incluye a basaltos de la formación Puerto Gómez y rocas sedimentarias mesozoicas).

CAPÍTULO 3.- MATERIALES Y METODOLOGÍA

Se presentan en este capítulo los materiales y métodos utilizados en esta investigación. Algunos aspectos relativos al problema, en particular en relación a los posibles medios de muestreo son considerados en el capítulo 1.

3.1.- Datos geoquímicos disponibles en los antecedentes

3.1.1.- Litogeoquímicos

Dada la relevancia que tiene para el tema que se analiza en este trabajo, presentamos aquí la información disponible acerca de las concentraciones de algunos elementos en rocas del área o en rocas de las mismas unidades geológicas en áreas vecinas (Tabla 3.1).

De la observación de la tabla 3.1 se destacan las relativamente elevadas concentraciones de Fe_2O_3 , MnO , V y Co en los metagabros, de P_2O_5 y Cr en las metavolcánicas básicas, de Y en las litologías del Complejo Sierra de las Animas y de Ba y Pb en los granitoides del Complejo Carapé.

En virtud de la falta de información sobre las concentraciones de los elementos considerados en algunas de las litologías presentes en el área, por ejemplo metasedimentos, se reproducen en la tabla 3.2 los valores medios señalados por Turekian y Wedepohl (1961).

	N	Fe ₂ O ₃ %	MnO %	Pb ppm	Zn ppm	Cu ppm	Ni ppm	Ba ppm	P ₂ O ₅ %	Y ppm	V ppm	Co ppm	Cr ppm
Granitoides de Complejo 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
Complejo 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
Complejo 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	<i>50,3</i>	0,09	<i>21,4</i>	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. Subasoc. Cuchilla Alvariza	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 3.1 Composición promedio disponible en algunos elementos para unidades litológicas presentes en la Hoja Fuente del Puma. Con negrita se resaltan las concentraciones mayores y con subrayado e itálica las menores. Datos inéditos del autor. * muestras de la Hoja Piriápolis ** muestras de las Hojas Las Animas y Fuente del Puma

		Fe ₂ O ₃ %	MnO %	Pb ppm	Zn ppm	Cu ppm	Ni ppm	Ba ppm	P ₂ O ₅ %	Y ppm	V ppm	Co ppm	Cr ppm
Rocas ígneas	Ultrabásicas	9,4	0,21	1	50	10	2000	0,4	0,10	<1	40	150	1600
	Basálticas	8,7	0,19	6	105	87	130	330	0,50	21	250	48	170
	Graníticas ricas en Ca	2,96	0,07	15	60	30	15	420	0,42	35	88	7	22
	Graníticas pobres en Ca	1,4	0,05	19	19	10	4,5	840	0,27	40	44	1	4
	Sienitas	3,6	0,11	12	130	5	4	1600	0,37	20	30	1	2
Rocas sedimentarias	Pelitas	4,7	0,11	20	95	45	68	980	0,32	26	130	19	90
	Areniscas	0,98	0,00	7	16		2		0,08	40	20	0,3	35
	Carbonatos	0,38	0,14	9	20	4	20	10	0,18	30	20	0,1	11
Sedimentos marinos profundos	Carbonatos	0,9	0,13	9	35	30	30	190	0,16	42	20	7	11
	Arcillas	6,5	0,87	80	165	250	225	2300	0,69	90	120	74	90

Tabla 3.2 Concentraciones medias para distintas litologías. Extraído de Turekian y Wedepohl (1961).

3.1.2.- De materiales del Ciclo Superficial

Se tomó como base los datos del muestreo realizado en la Hoja “Fuente del Puma” en el marco del programa “Inventario Minero” (Convenio entre el Instituto Geológico del Uruguay (MIE) y el *Bureau de Recherches Geologiques et Miniers* de Francia, disponibles en el informe de Zeegers y Spangenberg (1982). En ese muestreo se tomaron 737 muestras en una superficie de 660 km², lo que determina una densidad de 1,1 muestra/km². Los medios de muestreo de, de acuerdo a Zeegers y Spangenberg (*op. cit.*) fueron:

- 5 muestras en “lecho vivo”, que corresponderían a lo que a lo que también se denomina “sedimentos de corriente” o en la literatura anglosajona *stream bed sediments*.
- 467 muestras tomadas en “suelos en *flat*”, que corresponderían a lo que también se denomina “suelos sobre planicie de inundación”, aproximadamente equivalente en la literatura anglosajona a *overbank sediments*.
- 207 muestras tomadas en “suelos en fondo de vallecito”, equiparables a lo que también se denomina “suelos aluviales” o *alluvial soils* en la literatura anglosajona.
- 58 en “suelos” en otras posiciones del paisaje. Correspondería a *autochthonous soils* en inglés.

A cada muestra se le asignaba un código que especificaba el tipo de medio de muestreo, si la zona estaba cultivada o no y el contexto geológico. Las muestras se secaban a 50° C y se tamizaban reteniéndose la fracción menor a 125µm. El ataque (o

digestión) 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 y se obtuvieron 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, Cr,

Los límites de detección considerados en el reporte del Laboratorio son los que se señalan en la tabla 3.3

Elemento	Límite	Elemento	Límite	Elemento	Límite	Elemento	Límite
Fe₂O₃	0.10%	B	10 ppm	Cd	1 ppm	V	10 ppm
Mn	10 ppm	Be	1 ppm	As	20 ppm	Co	10 ppm
Pb	10 ppm	Sn	20 ppm	Sb	20 ppm	Cr	10 ppm
Zn	10 ppm	Mo	2 ppm	Ba	10 ppm		
Cu	10 ppm	W	10 ppm	P	10 ppm		
Ni	10 ppm	Y	5 ppm				
Ag	0,2 ppm	Nb	10 ppm				

Tabla 3.3 Límites de detección para los diferentes elementos, (Zeegers y Spangenberg, 1982)

De acuerdo a los estudios realizados por Filippini-Alba *et al.* (2001), en lo referente a la calidad de los datos del Inventario Minero, analizando duplicados analíticos y muestras duplicadas, utilizando análisis de varianza y diagramas de dispersión es posible definir dos grupos de elementos:

- 1) Ag, As, B, Be, Cd, Mo, Nb, Sb, Sn y W
- 2) Fe, Mn, P, Ba, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, V, Y y Zn.

Según Filippini-Alba *et al.* (*op. cit.*) los elementos del grupo 1) poseen errores analíticos que varían entre 17 y 122 % debido a que muchas muestras tienen contenidos por debajo del límite de detección. Los elementos del grupo 2 presentaron errores

analíticos por debajo del 10% y los errores de muestreo, si bien en algunos casos alcanzan el 60%, estarían sobrestimados dado que las muestras duplicadas fueron tomadas a distancias de 100 metros y es de esperarse una variación en el contexto geológico que introduzca variación adicional. Los autores citados concluyen que para los elementos del grupo 2 el error de muestreo es bajo y que estos elementos pueden ser utilizados para el análisis estadístico.

En la figura 3.1 se presenta la ubicación de los puntos muestreados por el relevamiento del Inventario Minero. Se discrimina con diferente símbolo el punto, según el medio de muestreo que corresponda.

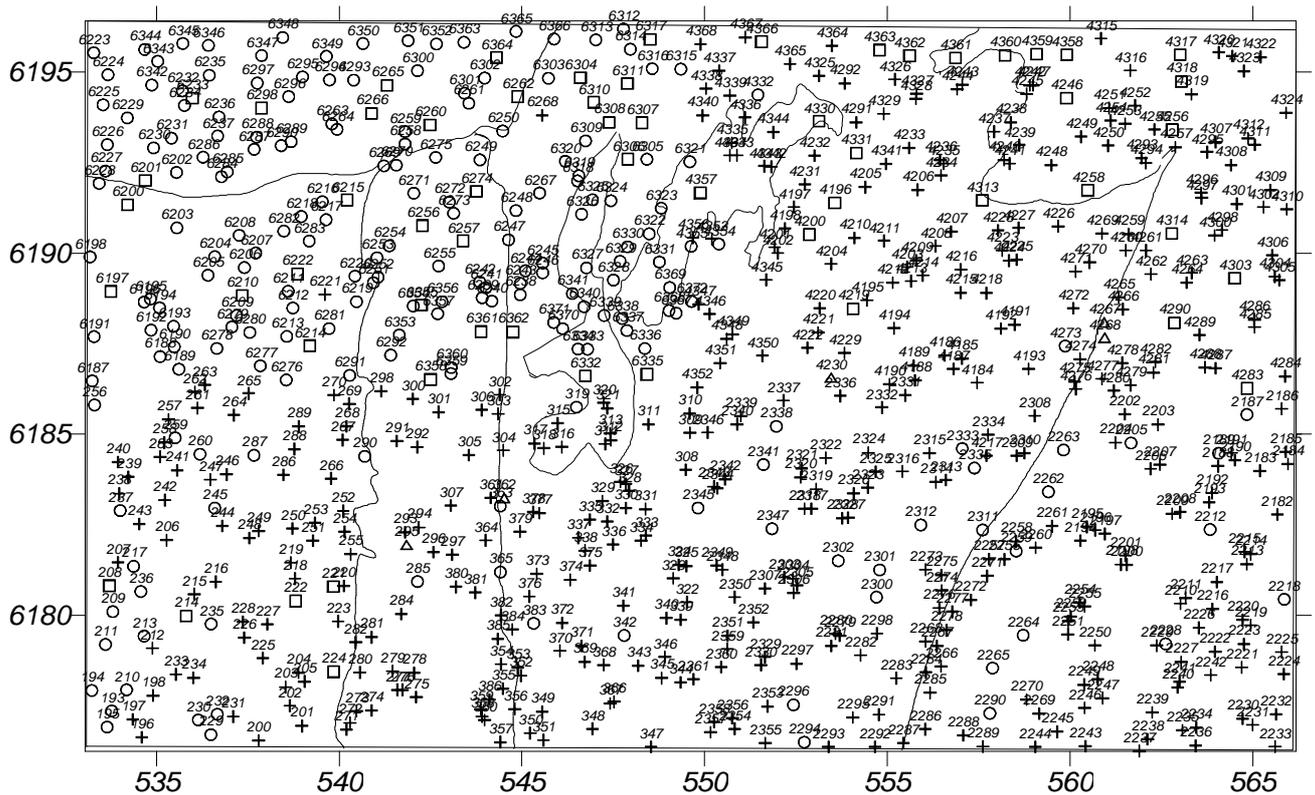


Figura 3.1 Ubicación de los puntos de muestreo del Inventario Minero en la Hoja “Fuente del Puma”. Medios de muestreo, triángulo: “lecho vivo”, cruz: “suelos en flat”, círculo: “suelos en fondo de vallecito”, cuadrados: “suelos” en otras posiciones.

3.2.- Remuestreo

Luego de analizada la información del Inventario Minero, se seleccionaron dos áreas en las que se realizó, durante este estudio, un nuevo muestreo. Para ese fin se seleccionó 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 que no desarrollan planicie de inundación.

Las razones para la selección de este medio de muestreo fueron:

- a) presenta buen desarrollo en el área,
- b) se adapta a la densidad de muestreo a utilizar,
- c) muestra buena representatividad de la cuenca de drenaje,
- d) la experiencia de su utilización como medio de muestreo es grande y
- e) la toma de muestra es fácil y sencilla.

La separación media entre puntos de muestreo se estableció en 100 m, siguiendo los cursos de agua, por lo que la metodología correspondería a lo que en exploración mineral se define como muestreo semi-táctico (Granier, 1973).

En cada punto de muestreo se tomó, utilizando una pala, al menos 500 g. de suelo a profundidad entre 10 y 20 cm. La muestra obtenida se colocaba en una bolsa de plástico. Además se tomó nota de las características del suelo, vegetación, características geomorfológicas del sitio y geología del entorno inmediato.

Se tomaron todas las medidas posibles para evitar contaminación entre muestras, lavando los útiles luego de la toma de la muestra; además de seleccionar aquellas partes de la muestra que no estuvieran en contacto directo con la pala. En 5 sitios 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 (ver capítulo 6).

De acuerdo con las recomendaciones y usos frecuentes a nivel internacional (Darnley et al., 1995), se utilizó la fracción menor a 125μ . Las fracciones $<125\mu$ o $<180\mu$ (80 mesh) son las más utilizadas en los estudios ambientales y en las prospecciones geoquímicas por lo que su utilización facilita la comparación de los resultados. Las características de los suelos muestreados determinan que con 0,5 Kg. de muestra, puedan obtenerse siempre al menos 100g de fracción menor a 125μ por lo que no se presentaron dificultades para la posterior preparación de la muestra.

Las muestras obtenidas fueron colocadas en bandejas de acero inoxidable y secadas a estufa a 60° C. Luego de secadas se procedió a desagregarlas utilizando mortero de porcelana y mano de mortero de madera y posteriormente al cuarteado y tamizado de la fracción menor a 125μ , utilizando tamices de acero inoxidable. Entre muestra y muestra se procedía al lavado con agua, jabón y esponja de todo el material y posterior secado.

La secuencia empleada, en lo relativo a los duplicados de muestreo y analíticos se reseña en la figura 3.2.

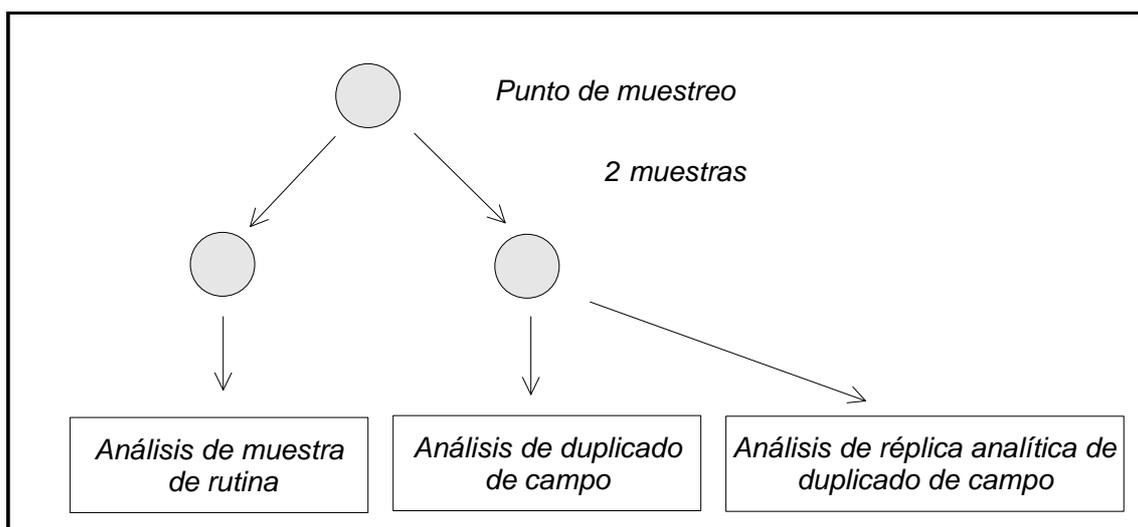


Figura 3.2 Diagrama de flujo de la estrategia de muestreo, adaptado de Ferreira (2000).

3.2.1.- Análisis químico

Las muestras colectadas en este trabajo fueron analizadas en los *Activation Laboratories* (Canadá), donde fueron analizadas con el paquete 1E2 de esa empresa que es una combinación de ICP y MS (Plasma acoplado de inducción y Espectrometría de Masa).

El tipo de ataque utilizado en el paquete 1E2, que la empresa denomina “*aqua regia digestion*”, consiste 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 respectivos límites de detección que informa *Activation Laboratories* se presentan en la tabla 3.4.

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 3.4 Límites de detección indicados por *Activation Laboratories* para su paquete 1E2. Los límites están en ppm, salvo en los casos en que se indica %. Los * indican casos en que la extracción puede ser parcial.

3.2.2.- Control de calidad de la información obtenida

La existencia de diversas fuentes de variación (o error), en los datos analíticos de suelos 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 determinadas aumentan fuertemente al acercarse al límite de detección del método analítico, 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.

□ *Calidad analítica*

Se intentó evaluar la influencia de dos fuentes de error, el error de muestreo y el error analítico. Para 8 muestras se realizaron análisis duplicados, lo que permite estimar la calidad analítica de los resultados para los diferentes elementos. En la tabla 3.5 se representan los coeficientes de correlación obtenidos entre los duplicados analíticos.

Puede observarse que para varios elementos (Al, As, B, Ca, K, La, Mn, Mo, Na, Ni, Ti y Zn) los coeficientes son relativamente bajos e incluso ocurren valores negativos.

	<i>R</i>	n ld									
Al	0,07	0	Cr	0,87	0	Ni	0,54	0	Tl		14
Ag		16	Cu	0,98	0	P	0,84	0	Ti	0,49	0
As	0,42	0	Fe	0,84	0	Pb	0,91	0	V	0,99	0
B	-0,04	0	Ga	0,72	0	S	0,01	0	W	0,46	7
Ba	0,86	0	K	0,34	0	Sc	0,91	0	Y	0,90	0
Be		15	La	0,43	0	Sb		13	Zn	0,40	0
Bi		14	Mg	0,71	0	Sn		16	Zr	0,97	0
Ca	0,19	0	Mn	0,61	0	Sr	0,46	0			
Cd		15	Mo	-0,04	7	Te	-0,24	8			
Co	0,77	0	Na	-0,54	0	Th	0,27	0			

Tabla 3.5 Coeficientes de correlación de Pearson entre análisis duplicados. Se señalan con negrita los valores significativos con para $p < 0,05$. n ld: número de muestras con tenores iguales o inferiores al límite de detección.

En la figura 3.3 se presentan los diagramas de dispersión para 27 de los elementos analizados. No se representan aquellos en que la mayoría de las muestras resultaron inferiores al límite de detección.

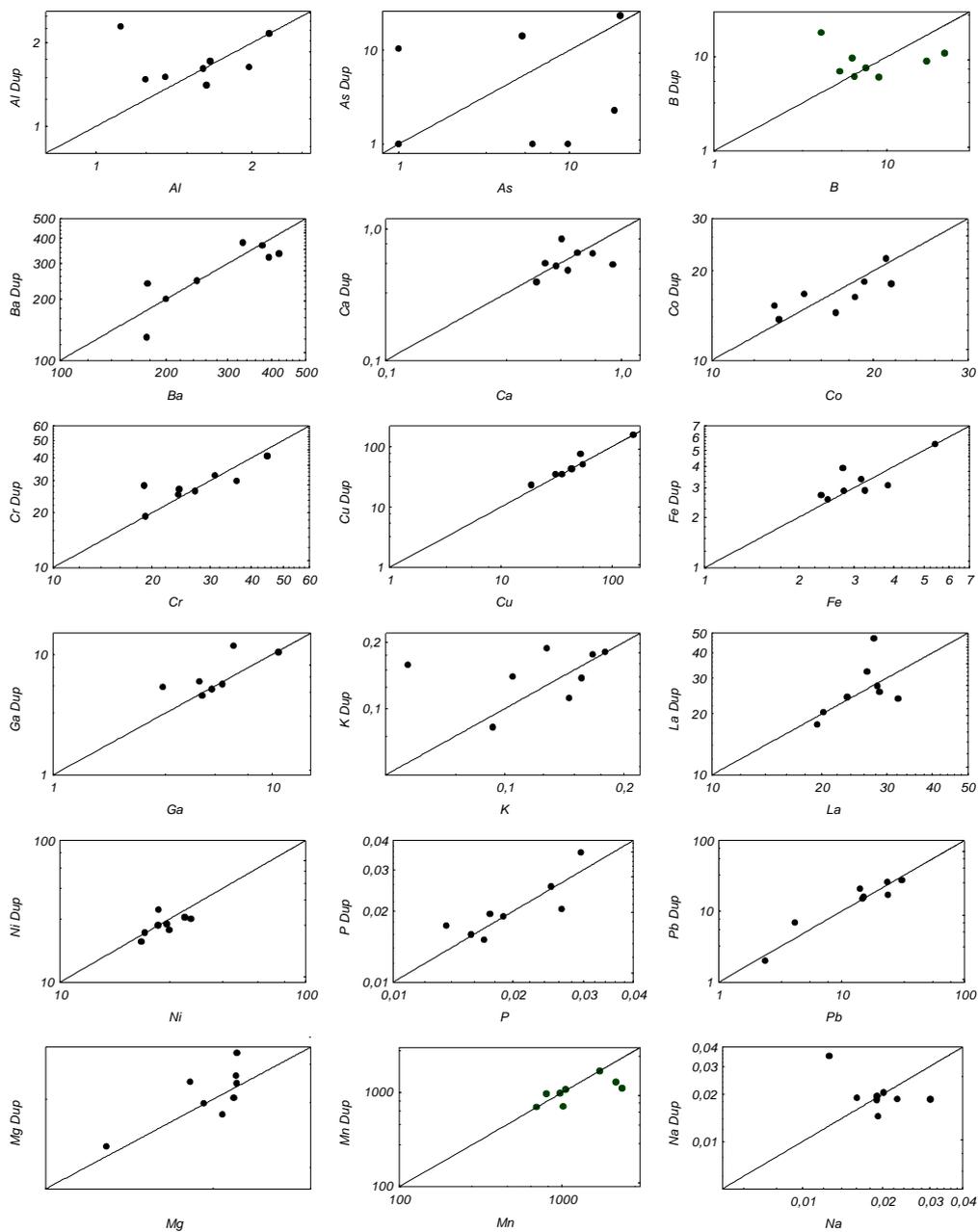


Figura 3.3.a.- Diagramas de dispersión de duplicados analíticos para 18 de los elementos analizados. No se graficaron aquellos elementos en que la mayoría de las muestras resultaron inferiores al límite de detección.

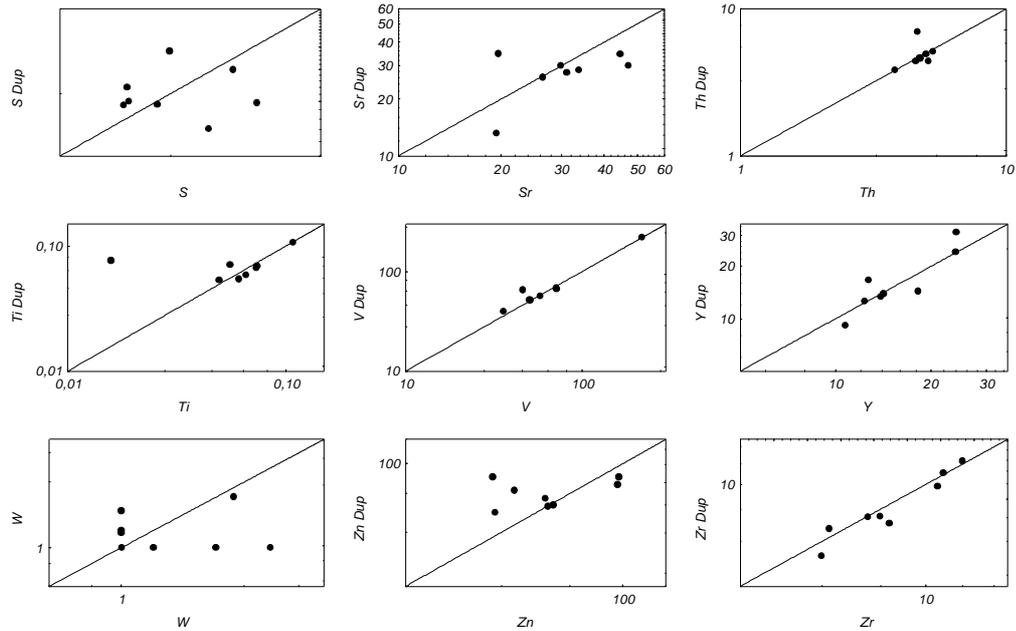


Figura 3.3.b.- Diagramas de dispersión de duplicados analíticos para 9 de los elementos analizados. No se graficaron aquellos elementos en que la mayoría de las muestras resultaron inferiores al límite de detección.

La observación de la figura 3.3 permite reconocer para varios elementos una fuerte dispersión que evidencia un error analítico grande, vinculado a que las concentraciones son cercanas al límite de detección. Otra forma de estimar la calidad analítica de los resultado es la utilización de diversas formulas para estimar la varianza atribuida a distintas fuentes de error (Ferreira, 2000). En la tabla 3.6 se presentan los resultados de calcular la *varianza analítica* para los elementos que no mostraron valores por debajo del límite de detección:

$$\sigma_A^2 = 1/N \sum (X_{2i} - X_{3i})^2 / 2,$$

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.

	σ_{SA}^2	σ_A^2	σ_S^2	σ_A	Media X_m	Reproductibilidad analítica ($p = 0.05$)
Cu	5,40	35,90	<u>-30,50</u>	5,99	57,4	20,7
Mn	238352	150534,90	87817	387,99	1063,0	72,3
Ni	7,70	8,44	<u>-0,74</u>	2,91	25,6	22,5
Pb	6,90	7,48	<u>-0,58</u>	2,73	16,3	33,1
Zn	65,2	111,40	<u>-46,20</u>	10,55	80,1	26,1
Al	0,03	0,10	<u>-0,08</u>	0,32	1,7	36,2
B	8,80	24,86	<u>-16,06</u>	4,99	9,3	106,2
Ba	1693,5	1293,00	400,5	35,96	277,7	25,6
Ca	0,02	0,02	0,00	0,13	0,6	43,2
Co	2,93	2,09	0,84	1,45	16,9	17,0
Cr	6,28	9,33	<u>-3,05</u>	3,05	28,6	21,2
Fe	0,09	0,14	<u>-0,05</u>	0,37	3,4	21,9
Ga	0,65	2,04	<u>-1,39</u>	1,43	6,7	42,0
K	0,0010	0,00	0	0,03	0,2	41,7
La	11,87	30,63	<u>-18,76</u>	5,53	27,3	40,2
Mg	0,00	0,003	<u>-0,0010000</u>	0,05	0,5	20,5
Na	0,00	0,00004	<u>-0,0000228</u>	0,01	0,0	63,2
P	0,00	0,0	0,0000001	0,00	0,0	22,8
Sc	0,16	1,6	<u>-1,43</u>	1,26	9,1	27,4
Sr	47,0	43,8	3,24	6,62	28,1	46,6
Th	0,06	0,4	<u>-0,34</u>	0,62	4,9	25,4
V	5,20	26,4	<u>-21,20</u>	5,14	77,8	13,1
Y	3,30	5,5	<u>-2,23</u>	2,35	17,0	27,4
Zr	0,31	0,2	0,09	0,47	8,4	11,1
S	0,00004	0,00003	0,00001	0,01	0,0	43,8

Tabla 3.6.- Parámetros de calidad de las determinaciones analíticas. Se señalan con negrita las Reproducibilidades analíticas inferiores a 25% y con itálica las comprendidas entre 25 y 50%. Se subrayan los valores negativos de variancia de muestreo.

Del análisis de los resultados obtenidos se concluye que para los intervalos de concentraciones presentes en el área estudiada y para el método analítico utilizado (ICP-OMS), se obtuvieron resultados confiables ($r > 0,7$) solamente para los elementos Cu, Pb, Ga, Ba, Co, Cr, Fe, Mg, P, Sc, V, Y, Zr.

El parámetro Reproducibilidad 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 reproducibilidad analítica resultó entre 25 y 50%.

□ *Variabilidad del muestreo*

En la tabla 3.7 se presentan los coeficientes de correlación para las muestras duplicadas, tomadas de acuerdo a lo explicitado. Debe tenerse presente que el error representado por el coeficiente de correlación (mayor cuanto menor el coeficiente), incluye tanto error de muestreo como error analítico. Se destaca la muy buena repetibilidad de Cu, Ni, Pb, Cr, Sc, Sr, Th, V y Zr.

	<i>r</i>	<i>R</i>									
Cu	0,99	0,90	B	0,26	0,00	Mg	0,71	0,70	V	1,00	0,90
Mn	0,44	0,60	Ba	0,85	0,10	Na	0,17	0,20	W	-0,59	-0,86
Mo	-0,35	-0,63	Ca	0,55	0,50	P	0,65	0,80	Y	0,47	0,40
Ni	0,90	0,80	Co	0,74	0,50	Sc	0,90	0,90	Zr	0,96	0,70
Pb	0,96	0,80	Cr	0,94	0,90	Sr	0,89	0,90	S	-0,18	0,10
Zn	0,68	0,60	Fe	0,60	0,70	Te	-0,10	0,13			
Al	0,55	0,40	K	0,32	0,20	Th	0,89	0,90			
As	-0,57	0,56	La	0,49	0,00	Ti	0,19	0,00			

Tabla 3.7 Correlaciones entre muestras duplicadas. *r* coeficiente de correlación de Pearson, *R*, coeficiente de correlación de Spearman. N = 5. Se marcaron con negrita los valores significativos para una p = 0.05.

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 (ver tabla 3.6) resulta 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 dentro de 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.

3.3.- Metodología para la construcción de los mapas geoquímicos

Se siguieron en líneas generales las recomendaciones de Darnley *et al.* (1995) para la elaboración de los mapas y conforme a modos de representación ya clásicos en geoquímica se realizaron dos tipos de mapas: de símbolos y de curvas de isovalores.

Para los mapas de curvas de isovalores se utilizaron métodos de interpolación geoestadísticos utilizando krigeado (*kriging*). Las curvas representadas tienen espaciados en escala logarítmica y el color blanco representa concentraciones más bajas, mientras que el negro las concentraciones mayores.

Para los mapas de símbolos, a los efectos de estandarizar las diferencias de rangos de valores entre los distintos elementos, se utilizó un tamaño de símbolo que es función lineal de la concentración, estableciéndose 0,05 cm para el percentil 2,5 y 0,5 cm para el valor al percentil 97,5.

Además en la figura de cada elemento se adjunta un gráfico de la función variograma, un gráfico de probabilidad normal de los valores log-transformados y un cuadro con los cuantiles 2,5 10, 25, 50, 75, 90, 97,5 y 99. También se indican los valores considerados anómalos.

Para la definición de los valores anómalos se consideraron entre otros los siguientes criterios:

- valores superiores a la mediana más 3 veces el desvío estándar (Wellner, 1988),
- valores extremos superiores (mayores al 3er cuartil más 3 veces el rango intercuartil), en los box-plots por Unidad geológica.
- valores que corresponden a un subpoblación superior en el gráfico de probabilidad normal (Wellner, 1988),
- mayores residuos positivos de comparar el dato con el valor estimado por krigeo para ese punto (Gripp, 1992),
- aquellos valores que superan los límites ambientales establecidos por diversas autoridades a nivel internacional.

CAPÍTULO 4.- ANÁLISIS ESTADÍSTICO

De acuerdo a la fundamentación expresada en el Capítulo 3, relativa a los errores analíticos y de muestreo para los diferentes elementos, se seleccionaron para su 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.

4.1.- Análisis estadístico univariado

4.1.1.- Parámetros estadísticos básicos y ajuste a la distribución lognormal

La tabla 4.1 presenta los parámetros estadísticos básicos de los 12 elementos analizados.

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

A los efectos de conocer mejor el comportamiento de los datos se realizaron box-plots para los 12 elementos (figura 4.1). Los límites del box indican el intervalo Q1-Q3 en tanto que los *whiskers* se extienden hasta el valor que no supera el límite $Q3 + 1,5(Q3 - Q1)$ o no sea inferior a $Q1 - 1,5(Q3 - Q1)$. Los box-plots permiten observar una fuerte asimetría en la distribución de los valores - lo que ya había sido evidenciado por el valor de *Skweness* (Asimetría) - y la existencia de abundantes *outliers* (que son aquellos valores que superan los límites establecidos para los *whiskers*).

Los tests de normalidad de Kolmogorov-Smirnov y de Shapiro-Wilk, muestran que no existe ajuste a una distribución de tipo normal (Tabla 4.2).

	N	Test K-S, Lilliefors		Test Shapiro-Wilk W	
		Max D	p	W	P
Fe	737	0,087196	p < 0,01	0,877849	0,000000
Mn	737	0,123845	p < 0,01	0,805605	0,000000
Pb	737	0,210763	p < 0,01	0,385004	0,000000
Zn	737	0,073560	p < 0,01	0,912237	0,000000
Cu	737	0,180517	p < 0,01	0,753409	0,000000
Ni	737	0,186479	p < 0,01	0,795054	0,000000
Ba	737	0,141473	p < 0,01	0,807956	0,000000
P	737	0,114760	p < 0,01	0,844912	0,000000
Y	737	0,192000	p < 0,01	0,774237	0,000000
V	737	0,129721	p < 0,01	0,843660	0,000000
Co	737	0,115587	p < 0,01	0,930156	0,000000
Cr	737	0,140194	p < 0,01	0,845700	0,000000

Tabla 4.2 Tests de ajuste a la distribución normal de las variables seleccionadas; media y desviación estándar calculadas de los datos.

A los efectos de reducir la asimetría e intentar aproximar la distribución de los valores a la normal, se procedió a la transformación logarítmica de los valores (logaritmo base 10). Los parámetros estadísticos de los valores transformados se

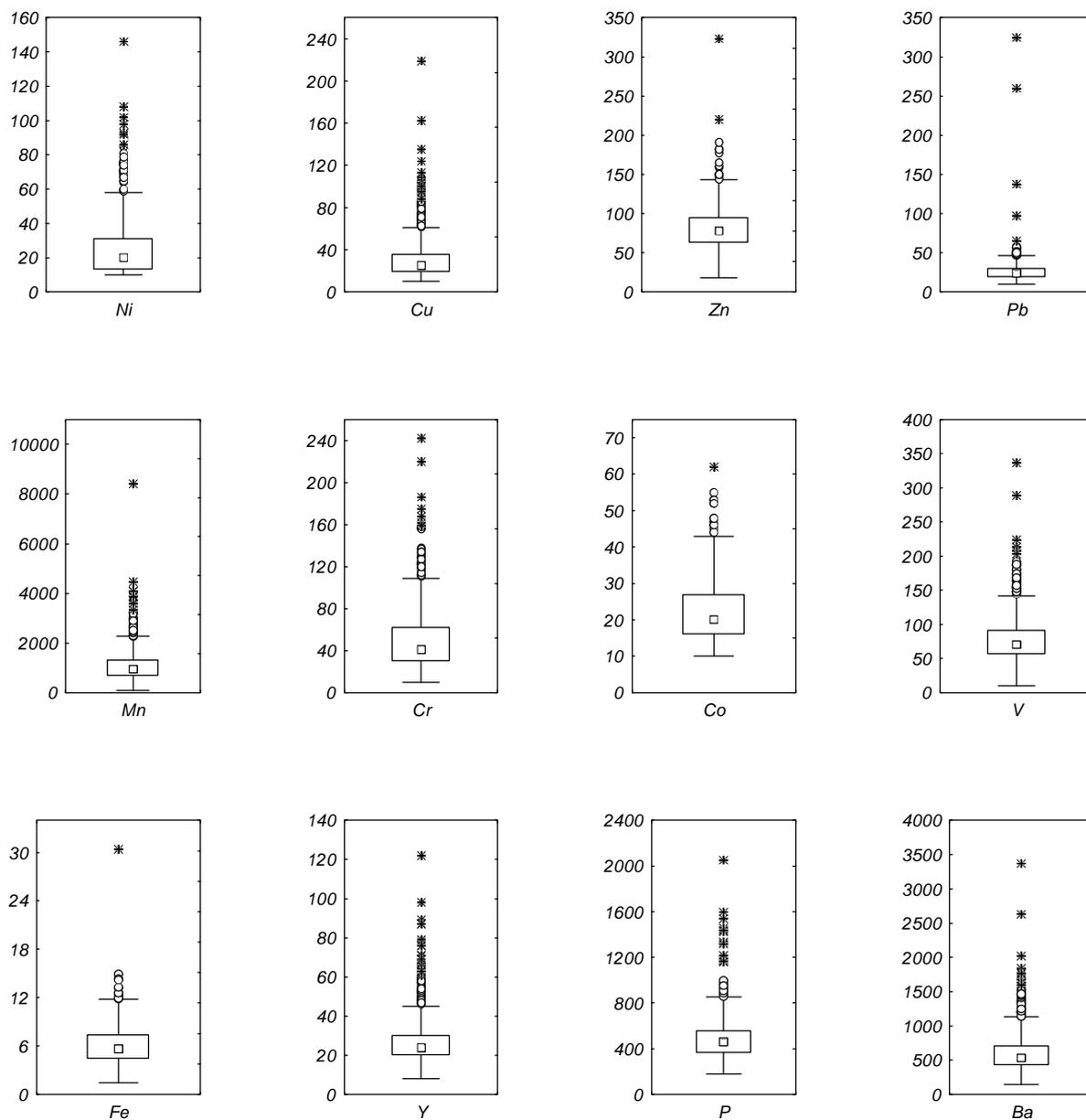


Figura 4.1 Box-plots de los elementos seleccionados. El eje de las abcisas es concentración en ppm, salvo Fe que se expresa en %Fe₂O₃..

presentan en la tabla [4.3](#). Se observa una marcada disminución de la asimetría y la curtosis luego de la transformación logarítmica.

La figura 4.2 presenta los box-plots obtenidos luego de la transformación logarítmica. Puede observarse una disminución de la asimetría y de la cantidad de *outliers*. Solamente 3 variables (Y, Ba y Pb) siguen mostrando valores extremos superiores luego de la transformación, mientras que 3 de ellos (V, Zn y Mn) siguen mostrando extremos inferiores (se consideraron *extremos* aquellos valores que están fuera del intervalo $Q1 - 3[Q3 - Q1]$ a $Q3 + 3[Q3 - Q1]$).

A los efectos de visualizar el ajuste de los valores transformados a una distribución normal, se grafican en la figura 4.3 los gráficos de probabilidad normal para los 12 elementos. Las distribuciones podrían asimilarse a una normal, ya que el gráfico de probabilidad normal muestra una distribución relativamente recta.

En función de lo anterior se procedió a realizar los tests de ajuste a la distribución normal de Kolmogorov-Smirnov y Shapiro-Wilk para los 12 elementos, presentándose los resultados en la Tabla 4.4. Como la media y la varianza de la distribución teórica fueron estimadas a partir de los valores observados en la muestra, el valor de D_{max} debe ser comparado con los valores calculados por Lilliefors (Domenech I Massons, 1994).

Del resultado del test de Kolmogorov-Smirnov se concluye que los valores de $\log(\text{Zn})$, $\log(\text{Fe})$ y $\log(\text{Cr})$ se distribuyen normalmente ($\alpha = 0.05$); en tanto que para los valores de los logaritmos de los demás elementos se rechaza la hipótesis de normalidad. Del resultado del test de Shapiro-Wilk se concluye que solamente para el caso de los

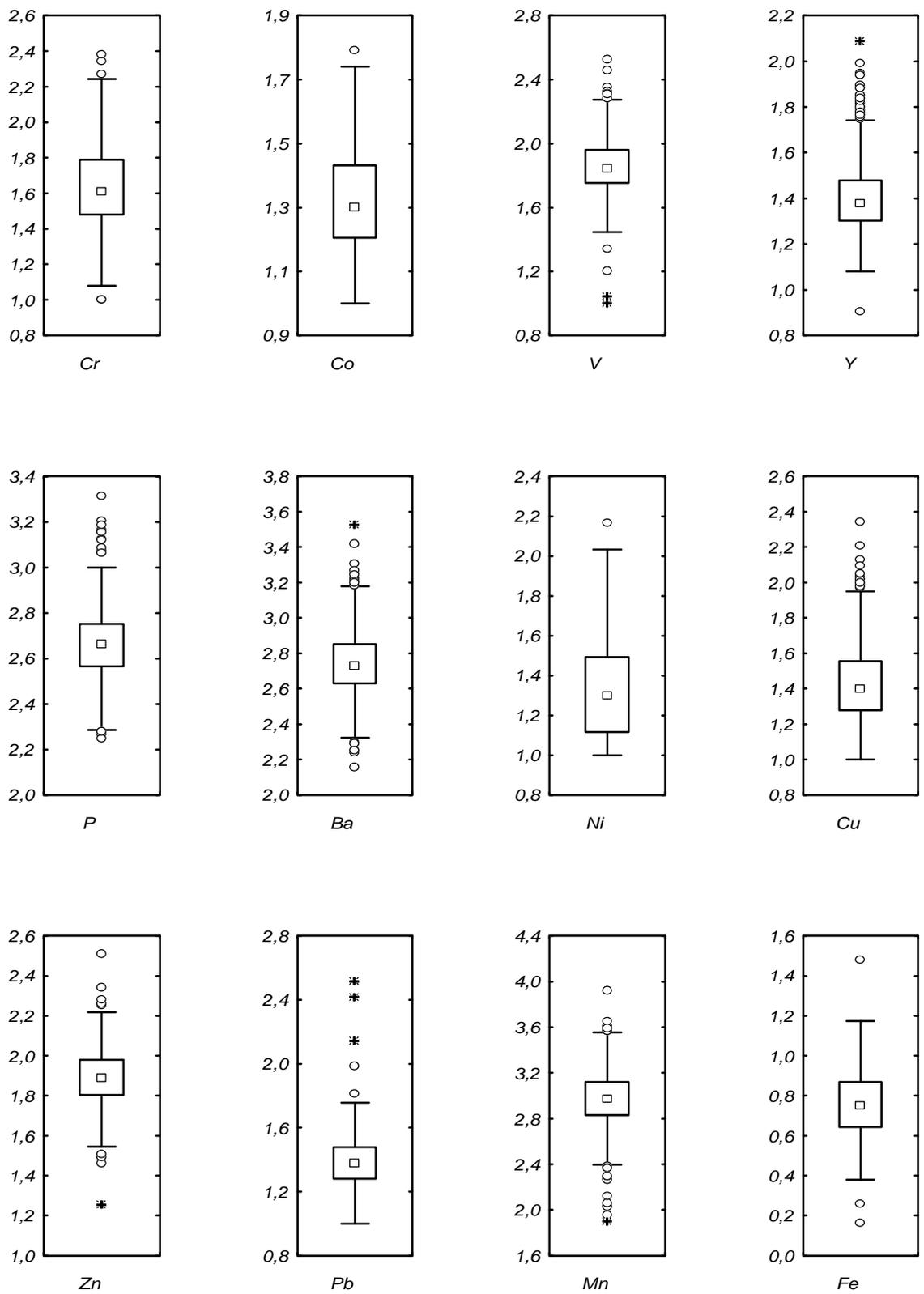


Figura 4.2 Box-plots de los elementos seleccionados. El eje de las abcisas es logaritmo de la concentración (log ppm, salvo Fe que es log %).

valores de log(Cr) puede aceptarse la hipótesis de normalidad. Generalmente se acepta que el test de Shapiro-Wilk es más potente por lo que se prefiere su resultado (Shapiro *et al.*, 1968).

	N	Media	Mediana	Mínimo	Máximo	Cuartil inferior	Cuartil superior	Desv est.	Error est.	Asimetría	Kurtosis
Log Fe	737	0,758	0,752	0,164	1,483	0,643	0,868	0,153	0,006	0,162	0,337
Log Mn	737	2,962	2,976	1,892	3,925	2,825	3,119	0,258	0,010	-0,381	1,209
Log Pb	737	1,381	1,380	1,000	2,512	1,279	1,477	0,145	0,006	1,261	7,656
Log Zn	737	1,888	1,892	1,255	2,509	1,799	1,978	0,138	0,005	-0,136	1,089
Log Cu	737	1,436	1,398	1,000	2,340	1,279	1,556	0,225	0,008	0,595	0,398
Log Ni	737	1,324	1,301	1,000	2,164	1,114	1,491	0,247	0,009	0,507	-0,392
Log Ba	737	2,748	2,727	2,158	3,528	2,630	2,851	0,185	0,007	0,437	0,701
Log P	737	2,659	2,663	2,250	3,312	2,562	2,750	0,158	0,006	0,300	0,767
Log Y	737	1,409	1,380	0,903	2,086	1,301	1,477	0,164	0,006	0,936	1,018
Log V	737	1,857	1,845	1,000	2,528	1,748	1,959	0,164	0,006	0,025	2,388
Log Co	737	1,317	1,301	1,000	1,792	1,204	1,431	0,161	0,006	0,131	-0,437
Log Cr	737	1,630	1,613	1,000	2,384	1,477	1,792	0,240	0,009	0,166	-0,141

Tabla 4.3. Parámetros estadísticos de las variables seleccionadas luego de la transformación logarítmica.

Para analizar la influencia de los *outliers*, y la posibilidad de que los mismos pertenezcan a otra población, una de ellas correspondiente a los valores anómalos, un supuesto frecuentemente utilizado en el análisis de datos de exploración geoquímica (Wellmer, 1998), se procedió a analizar el ajuste a la distribución normal de los valores log-transformados luego de retirar los valores *outliers* para cada variable. Se

consideraron *outliers* a aquellos valores superiores al cuartil superior más 1,5(rango intercuartil) o inferiores al cuartil inferior menos 1,5(rango intercuartil).

Del resultado del test de Kolmogorov-Smirnov se concluye que para los valores de $\log(\text{Mn})$, $\log(\text{Zn})$ y $\log(\text{P})$ puede aceptarse la distribución normal con diferentes significaciones, en tanto que para los valores de los logaritmos de los demás elementos se rechaza la hipótesis de normalidad. Del resultado del test de Shapiro-Wilk se concluye que solamente para el caso de los valores de $\log(\text{Zn})$ 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	Test K-S, Lilliefors		Test Shapiro-Wilk W	
		max D	p	W	P
Log Fe	737	0,036445	p < 0,05	0,992427	0,000832
Log Mn	737	0,052046	p < 0,01	0,985463	0,000001
Log Pb	737	0,056753	p < 0,01	0,933690	0,000000
Log Zn	737	0,032811	p < 0,05	0,991990	0,000516
Log Cu	737	0,071013	p < 0,01	0,974864	0,000000
Log Ni	737	0,094903	p < 0,01	0,950034	0,000000
Log Ba	737	0,049179	p < 0,01	0,984076	0,000000
Log P	737	0,045729	p < 0,01	0,988611	0,000017
Log Y	737	0,116961	p < 0,01	0,941840	0,000000
Log V	737	0,056541	p < 0,01	0,972049	0,000000
Log Co	737	0,056614	p < 0,01	0,989104	0,000027
Log Cr	737	0,036282	p < 0,05	0,996321	0,083927

Tabla 4.4 Resultados de los tests de Kolmogorov-Smirnov y Shapiro-Wilk para las variables log transformadas; media y desv. est. calculadas de los datos. Se señalan en negrita los valores significativos (p 0,05).

	N	Test K-S, Lilliefors		Test Shapiro-Wilk W	
		máx. D	P	W	p
Log Fe	734	0,039229	p < 0,01	0,992877	0,001417
Log Mn	712	0,033380	p < 0,05	0,994255	0,008449
Log Pb	726	0,046080	p < 0,01	0,994263	0,007531
Log Zn	724	0,026755	p > 0.20	0,996460	0,106548
Log Cu	717	0,059654	p < 0,01	0,985211	0,000001
Log Ni	736	0,094078	p < 0,01	0,949851	0,000000
Log Ba	716	0,046121	p < 0,01	0,987583	0,000009
Log P	716	0,029677	p < 0,15	0,994126	0,007022
Log Y	663	0,070100	p < 0,01	0,983967	0,000001
Log V	718	0,050025	p < 0,01	0,990553	0,000146
Log Co	736	0,056165	p < 0,01	0,988553	0,000017
Log Cr	729	0,038267	p < 0,01	0,992588	0,001083

Tabla 4.5 Tests de ajuste a la distribución normal de las variables seleccionadas luego de eliminar los outliers. Se señalan en negrita los valores significativos (p 0,05).

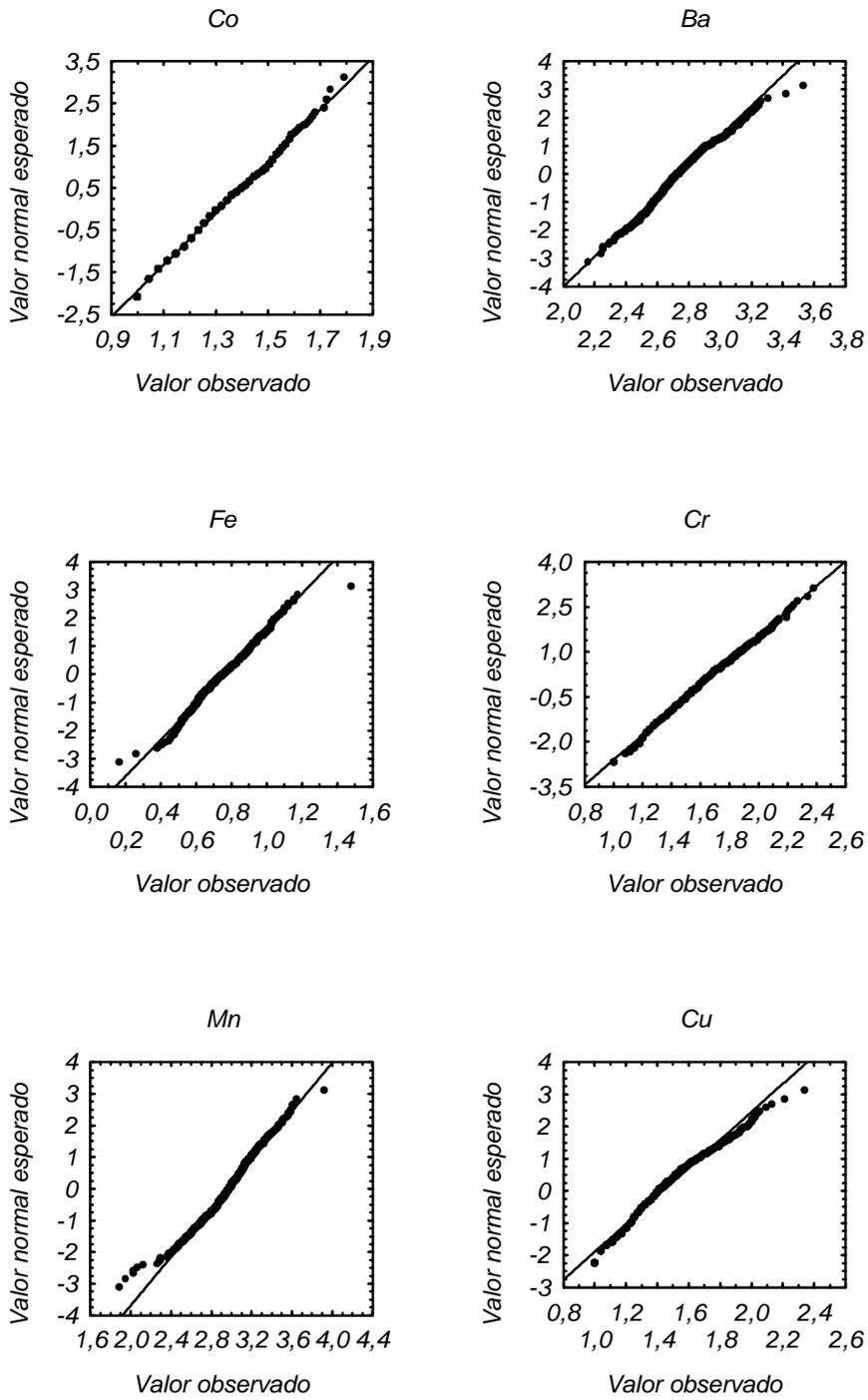


Figura 4.3.- Gráficos de probabilidad normal de los valores log-transformados.

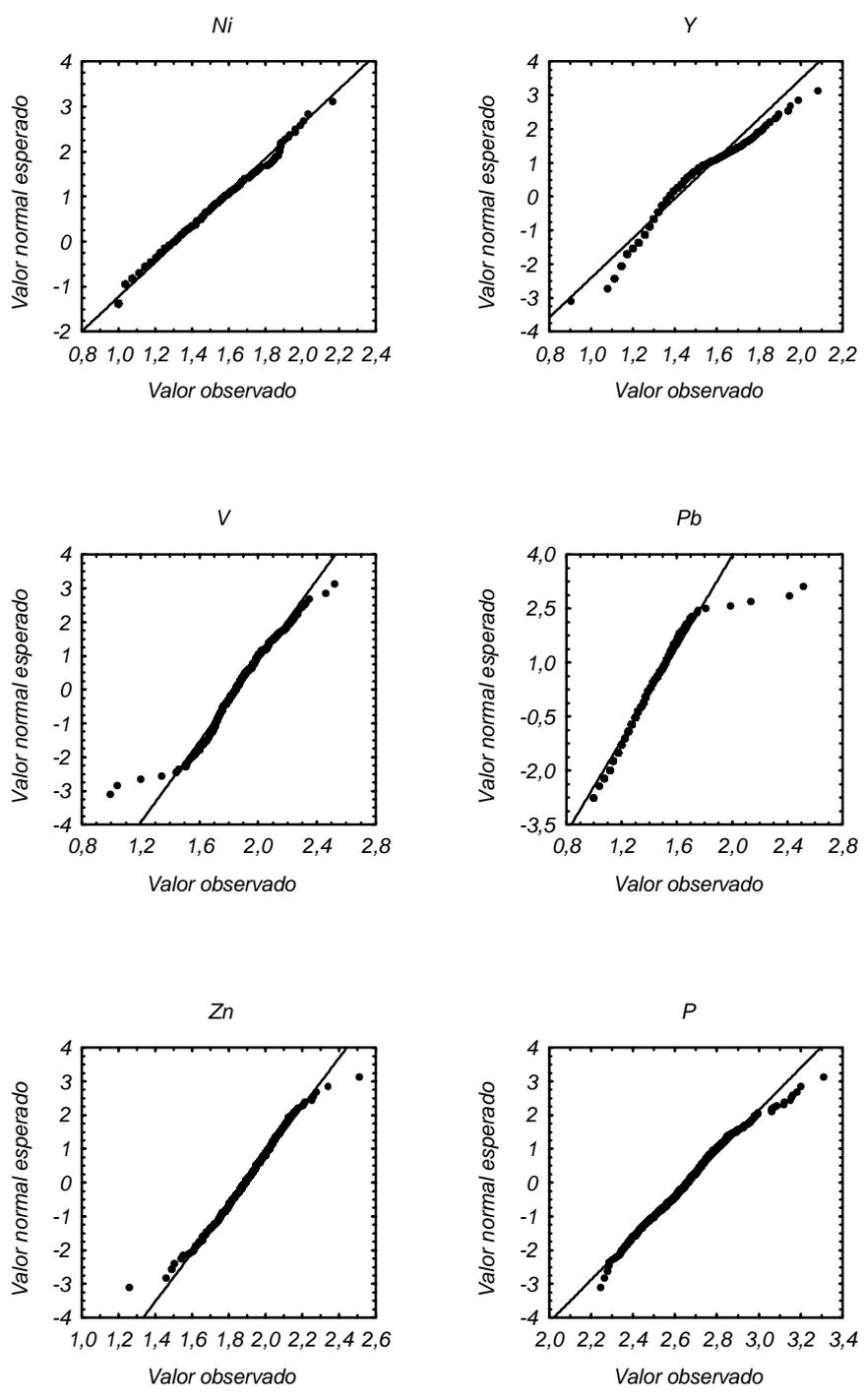


Figura 4.3.- Gráficos de probabilidad normal de los valores log-transformados.

4.1.2.- Incidencia del medio de muestreo

Tal como se señaló en la introducción, las muestras del relevamiento del Inventario Minero corresponden, de acuerdo a las categorías establecidas en ese relevamiento a 4 diferentes medios de muestreo (Zeegers y Spangenberg, 1982).

Las concentraciones medias y número de muestras en cada categoría se reseñan en la tabla 4.6.

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

A los efectos de detectar la posible existencia de diferencias significativas entre diferentes medios de muestreo se intentó realizar un Análisis de varianza.

Como primer paso se procedió a verificar el cumplimiento de los supuestos del Análisis de varianza: normalidad, homogeneidad, aditividad, completitud, carencia de sesgo e independencia (Riba I Lloret, 1990).

La falta de normalidad para los valores de las concentraciones log-transformadas, para la mayoría de los elementos ya fue establecida (ver 4.1.1). Como ligeros desvíos de la normalidad pueden ser aceptados si existe homogeneidad de varianza, se aplicaron los tests de Homogeneidad de varianza (Cochran, Bartlett-Box y Hartley) que incluye el programa Statgraphics plus 6.1. De los 3 tests, el que más se

adapta a este caso es el de Bartlett-Box, ya que es aplicable cuando el n de cada tratamiento (en este caso medio de muestreo) es diferente (Riba I Lloret, *op. cit.*). Los resultados, que se presentan en la tabla 4.7 indican homogeneidad para $\log(\text{Fe})$, $\log(\text{Mn})$, $\log(\text{Pb})$, $\log(\text{Cu})$, $\log(\text{P})$, $\log(\text{V})$, $\log(\text{Co})$ y $\log(\text{Cr})$ y heterocedasticidad para los logaritmos de las concentraciones de los demás elementos.

Variable	Bartlett's test: B	P
Log Ba	1 ,05298	P(36,7269) = 5,25614E-8
Log Co	1 ,00084	P(0,595333) = 0,8975
Log Cr	1 ,00131	P(0,928408) = 0,818567
Log Cu	1 ,00615	P(4,36518) = 0,224636
Log Fe	1 ,00195	P(1,38652) = 0,708698
Log Mn	1 ,00487	P(3,45441) = 0,326724
Log Ni	1 ,02611	P(18,3379) = 0,000374616
Log P	1 ,00688	P(4,8795) = 0,180837
Log Pb	1 ,00573	P(4,06699) = 0,254321
Log V	1 ,00975	P(6,90209) = 0,0750849
Log Y	1 ,01542	P(10,8864) = 0,0123565
Log Zn	1 ,02389	P(16,7933) = 0,00077941

Tabla 4.7. Resultados del test de homogeneidad de varianza. Test de homogeneidad de variancia. Tratamientos = medio de muestreo.

Dada la casi constante ausencia de normalidad, la existencia de heterocedasticidad en varios casos y lo desbalanceado de los tamaños entre los diferentes tratamientos (medios de muestreo en este caso), se optó por aplicar un test no-paramétrico (Kruskal-Wallis).

Los resultados del test de Kruskal-Wallis, realizado con Statgraphics plus 6.1, evidencian diferencias significativas entre medios de muestreo para el caso de Co, P, Y, Ni, Fe, Mn, Pb y Zn (Tabla 4.8). En los casos de Ba, Cr, Cu, y V no hay diferencias significativas para un α de 0,05.

Medio de muestreo	0	1	2	3	Test Statistic	Nivel significación
N	5	467	207	58		
	Rango medio					
Fe	344,3	395,5	327,6	305,8	20,2560	0,000150
Mn	307,3	387,6	357,6	265,6	18,2427	0,000391
Pb	400,3	387,0	346,3	302,0	11,5852	0,008947
Zn	433,2	395,8	336,4	264,2	26,7252	0,000007
Cu	358,1	358,0	393,0	372,5	3,90642	0,271748
Ni	441,0	394,4	321,6	327,2	19,8268	0,000184
Ba	389,4	373,5	357,4	372,8	0,85280	0,836800
P	410,2	386,9	345,7	304,8	11,2279	0,010555
Y	549,4	382,1	357,6	288,9	14,1925	0,002655
V	282,0	366,3	381,1	355,2	1,82099	0,610378
Co	299,4	381,1	364,8	292,4	9,65023	0,021786
Cr	392,6	368,4	369,5	370,3	0,06899	0,995279

Tabla 4.8 Rangos medios según medio de muestreo y significación estadística, test de Kruskal-Wallis. Se marcan con negrita los casos en que hay diferencias significativas para un α de 0,05.

A los efectos de establecer para cada elemento, entre que medios de muestreo hay diferencias significativas, se realizó un test “a posteriori”, utilizando un *Script* para el programa R (ver anexo por más detalles). Los resultados de las comparaciones se muestran en la tabla 4.9, indicando aquellos pares entre los que hay diferencia significativa (para $\alpha = 0,05$).

En los casos de Co y Mn, el tipo de muestra código 3 (suelos), presenta valores significativamente menores a los tipos de muestras código 1 (suelo en *flat*) y código 2 (suelo en fondo de vallecito). En los casos de Fe, Ni y P el tipo de muestra código 1 (suelo en *flat*), presenta valores significativamente mayores a los tipos de muestras código 2 (suelo en fondo de vallecito) y código 3 (suelos).

Ba		0	1	2	3
	0				
	1				
	2				
Co		0	1	2	3
	0				
	1				Ds
	2				Ds
Cr		0	1	2	3
	0				
	1				
	2				
Cu		0	1	2	3
	0				
	1				
	2				
Fe		0	1	2	3
	0				
	1			Ds	Ds
	2		Ds		
Mn		0	1	2	3
	0				
	1				Ds
	2				Ds
Ni		0	1	2	3
	0				
	1			Ds	Ds
	2		Ds		
P		0	1	2	3
	0				
	1			Ds	Ds
	2		Ds		
Pb		0	1	2	3
	0				
	1			Ds	Ds
	2		Ds		
V		0	1	2	3
	0				
	1				
	2				
Y		0	1	2	3
	0			Ds	Ds
	1				Ds
	2	Ds			Ds
Zn		0	1	2	3
	0				
	1			Ds	Ds
	2		Ds		Ds

Tabla 4.9 Test a posteriori. Comparación entre medios de muestreo. Sed. lecho vivo = 0, Suelos en flat = 1, Suelos en fondo vallecito = 2, Suelos = 3. Ds = Diferencia significativa para $\alpha = 0,05$.

En el caso del hierro, plomo, níquel y fósforo se verifican rangos medios significativamente mayores, en los suelos en *flat*, en relación a los medios de muestreo 2 y 3 (suelos en fondo de vallecito y suelos).

En el caso del manganeso y cobalto se verifican rangos medios significativamente menores en los suelos (medio de muestreo 3), en relación a los

medios 1 y 2 (suelos en *flat* y en fondo de vallecito). Este comportamiento es coherente con el hecho de que el Co es el elemento que presenta mayor correlación con el Mn ($r = 0.57$, ver 4.2.- Análisis multivariado), lo que se explica bien por la tendencia del Co de separarse del Ni en el ciclo superficial y fijarse con el Mn (Rankama y Sahama, 1962). En el caso del ytrio, se verifica rango medio significativamente menor, en los suelos (medio de muestreo 3), en relación a los demás medios de muestreo. En el caso del cinc, los medios de muestreo 1, 2 y 3 presentan todas diferencias significativas entre sí.

Los box-plots de la figura 4.4 muestran gráficamente la incidencia del medio de muestreo y además evidencian como concentraciones anómalas (*outliers* y extremos) para un tipo de medio pueden ser normales en otro (caso de algunos valores para Ni en suelos de fondo de vallecito o de Co en suelos), mientras que para otros elementos la incidencia es mucho menor o incluso despreciable.

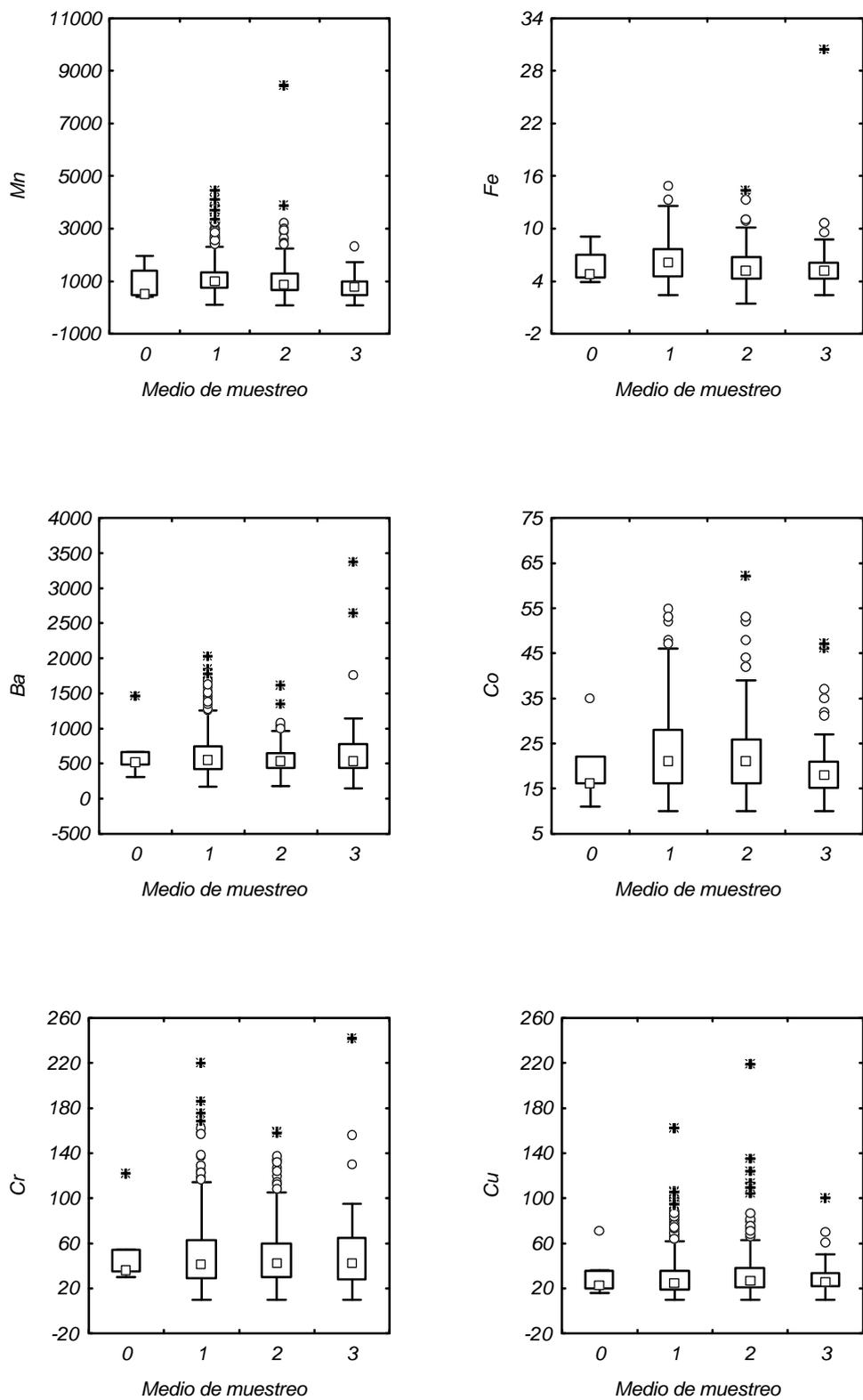


Figura 4.4 Box-plots según medio de muestreo. 0 = Lecho vivo, 1 = Suelo en flat, 2 = Suelo fondo vallecito, 3 = suelos. Por simbología ver figura 4.1.

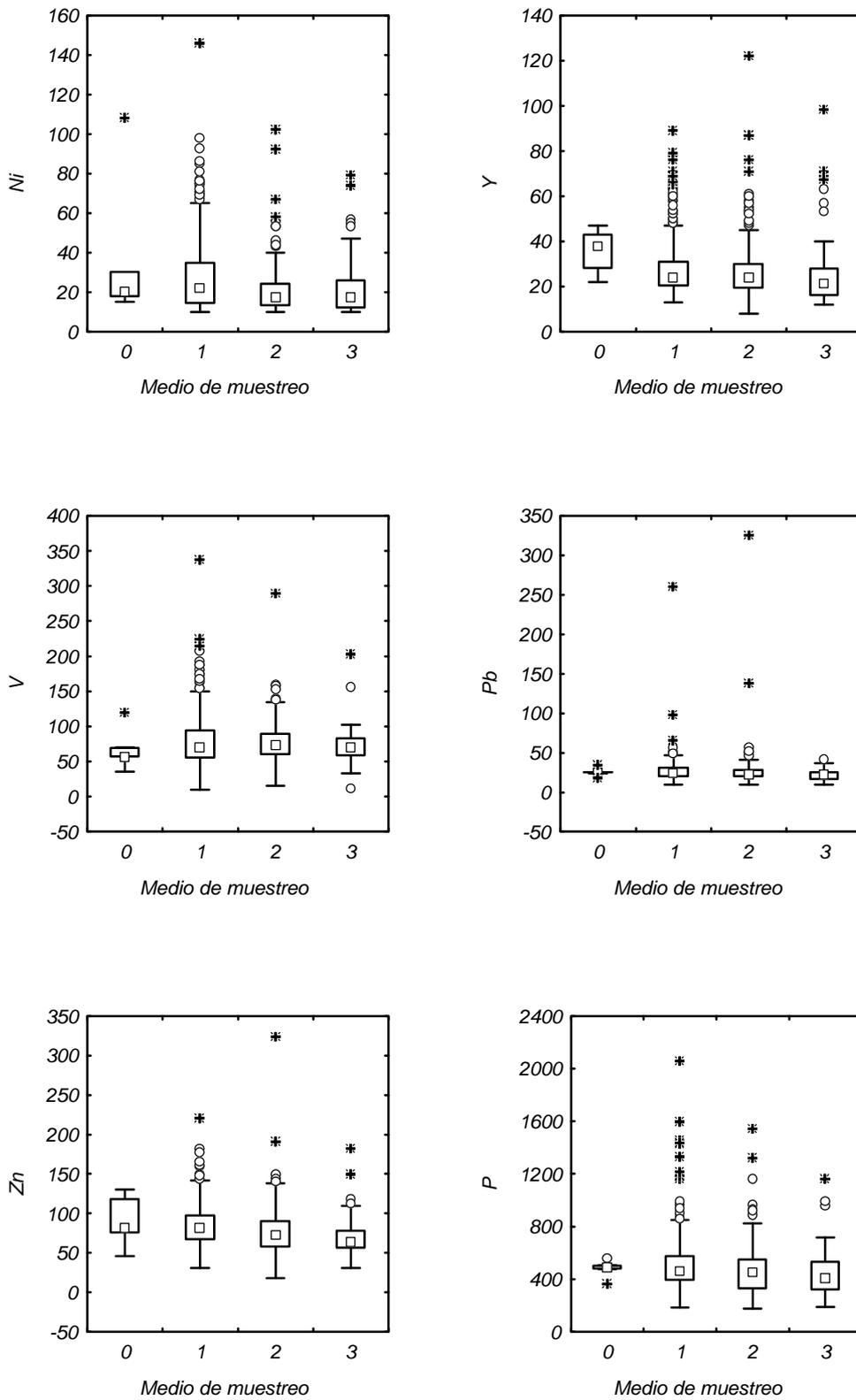


Figura 4.4 (continuación) Box-plots según medio de muestreo. 0 = Lecho vivo, 1 = Suelo en flat, 2 = Suelo fondo vallecito, 3 = suelos. Por simbología ver figura 4.1.

4.1.3.- Incidencia de la Unidad Geológica del sustrato

Para analizar la influencia del sustrato geológico se considerarán las 6 unidades definidas en el capítulo 2:

Unidad 1: Granitoides del Oeste

Unidad 2: Formación Sierra de las Animas

Unidad 3: Grupo Lavalleja

Unidad 4: Granito de Minas

Unidad 5: Granitoides del Este

Unidad 6: Cuenca de Santa Lucía

En la tabla 4.10 se muestran los valores medios por unidad geológica para los 12 elementos considerados.

	1	2	3	4	5	6	Total
Fe₂O₃ %	<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 4.10. 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.

Para detectar la posible existencia de diferencias significativas entre muestras de suelo correspondientes a distintos sustratos geológicos se intentó aplicar un Análisis de varianza. Como primer paso se procedió a verificar el cumplimiento de los supuestos del Análisis de varianza: normalidad, homogeneidad de varianza, aditividad, completitud, carencia de sesgo e independencia (Riba I Lloret, 1990).

El efecto de la falta de normalidad para los valores de los logaritmos de la mayoría de los elementos ya fue analizado cuando se analizaron las diferencias por tipo de medio de muestreo. Los resultados del test de Homogeneidad de varianza de Bartlett-Box que incluye el programa Statgraphics plus 6.1, se presenta en la tabla 4.11; este el que más se adapta a este caso, ya que es aplicable cuando el N de cada tratamiento (en este caso unidad geológica del sustrato) es diferente (Riba I Lloret, 1990). Los resultados indican homogeneidad para $\log(P)$ y $\log(Cr)$ con probabilidad mayor a 0,05 y para $\log(Co)$ y $\log(Ni)$ con probabilidad mayor a 0,01 y heterocedasticidad para los demás elementos (probabilidades menores a 0,01).

Dada la casi constante ausencia de normalidad, la existencia de heterocedasticidad en casi todos los casos y lo desbalanceado de los tamaños de muestras de los tratamientos (en este caso Unidades geológicas), se optó por realizar el test no-paramétrico de Kruskal-Wallis.

Los resultados del test de Kruskal-Wallis, realizado con Statgraphics plus 6.1 (ver Tabla 4.12) evidencian diferencias significativas entre muestras correspondientes a diferentes sustratos geológicos en todos los casos.

Variable	Bartlett's test: B	P
Log Ba	1 ,04691	P(33,3396) = 0,00000322
Log Co	1 ,02059	P(14,8215) = 0,011153
Log Cr	1 ,01141	P(8,25065) = 0,142952
Log Cu	1 ,10776	P(74,4299) = 1,22125E-14
Log Fe	1 ,02997	P(21,4793) = 0,000657
Log Mn	1 ,06135	P(43,3058) = 3,2035E-8
Log Ni	1 ,02052	P(14,7726) = 0,0113793
Log P	1 ,01033	P(7,47497) = 0,187643
Log Pb	1 ,05962	P(42,1156) = 5,58149 ^E -8
Log V	1 ,05073	P(35,9888) = 9,54727E-7
Log Y	1 ,11789	P(81,0524) = 5,55112E-16
Log Zn	1 ,03727	P(26,6102) = 0,0000679292

Tabla 4.11. Resultados del test de homogeneidad de varianza. Categorías: Unidades geológicas.

A los efectos de establecer entre que sustratos geológicos, para cada elemento, hay diferencias significativas se realizó un test *a posteriori*, utilizando un *Script* para el

programa R (ver anexo 2). Los resultados de las comparaciones se muestran en la Tabla 4.13, indicando con Ds aquellos pares entre los que hay diferencia significativa ($p < 0,05$)

Unidad geológica	1	2	3	4	5	6	Test Statistic	Nivel significación
N	117	84	271	35	174	56		
	Rango medio							
Fe	209,7	358,4	510,9	469,0	257,5	314,7	245,151	0
Mn	346,3	363,8	446,2	404,2	238,4	434,6	108,798	0
Pb	207,7	331,04	380,2	448,8	472,4	337,7	117,979	0
Zn	215,0	483,9	459,6	439,6	297,8	257,3	173,547	0
Cu	304,0	229,4	527,2	452,0	198,7	425,8	317,670	0
Ni	264,5	194,3	512,8	358,1	326,9	291,3	223,793	0
Ba	358,4	310,5	255,4	344,8	583,3	377,8	260,553	0
P	224,2	424,6	410,5	399,4	405,9	254,0	92,442	0
Y	257,8	543,1	346,8	460,5	397,5	302,3	106,339	0
V	338,1	225,3	503,6	375,6	223,7	444,7	237,326	0
Co	328,5	255,4	494,2	369,3	226,5	460,4	210,565	0
Cr	313,4	177,4	469,9	325,1	312,4	487,8	168,133	0

Tabla 4.12 Ranks medios según Unidad geológica y significación estadística, test de Kruskal-Wallis, En todos los caso las diferencias resultaron significativas para un α de 0,05.

		1	2	3	4	5	6			1	2	3	4	5	6	
Ba	1			Ds		Ds			Ni	1		Ds	Ds	Ds	Ds	
	2			Ds		Ds	Ds			2	Ds		Ds	Ds	Ds	Ds
	3	Ds	Ds		Ds	Ds	Ds			3	Ds	Ds		Ds	Ds	Ds
	4			Ds		Ds				4	Ds	Ds	Ds			
	5	Ds	Ds	Ds	Ds			Ds		5	Ds	Ds	Ds			
	6		Ds	Ds			Ds			6		Ds	Ds			
		1	2	3	4	5	6			1	2	3	4	5	6	
Co	1		Ds	Ds		Ds	Ds		P	1		Ds	Ds	Ds	Ds	
	2	Ds		Ds	Ds		Ds			2	Ds					Ds
	3	Ds	Ds		Ds	Ds				3	Ds					Ds
	4		Ds	Ds		Ds	Ds			4	Ds					Ds
	5	Ds		Ds	Ds		Ds			5	Ds					Ds
	6	Ds	Ds		Ds	Ds				6		Ds	Ds	Ds	Ds	
		1	2	3	4	5	6			1	2	3	4	5	6	
Cr	1		Ds	Ds			Ds		Pb	1		Ds	Ds	Ds	Ds	Ds
	2	Ds		Ds	Ds	Ds	Ds			2	Ds			Ds	Ds	
	3	Ds	Ds		Ds	Ds				3	Ds			Ds	Ds	
	4		Ds	Ds				Ds		4	Ds	Ds	Ds			Ds
	5		Ds	Ds				Ds		5	Ds	Ds	Ds			Ds
	6	Ds	Ds		Ds	Ds				6	Ds			Ds	Ds	
		1	2	3	4	5	6			1	2	3	4	5	6	
Cu	1		Ds	Ds	Ds	Ds	Ds		V	1		Ds	Ds		Ds	Ds
	2	Ds		Ds	Ds		Ds			2	Ds		Ds	Ds		Ds
	3	Ds	Ds		Ds	Ds	Ds			3	Ds	Ds		Ds	Ds	Ds
	4	Ds	Ds	Ds		Ds				4		Ds	Ds		Ds	Ds
	5	Ds		Ds	Ds		Ds			5	Ds		Ds	Ds		Ds
	6	Ds	Ds	Ds		Ds				6	Ds	Ds	Ds	Ds	Ds	
		1	2	3	4	5	6			1	2	3	4	5	6	
Fe	1		Ds	Ds	Ds	Ds	Ds		Y	1		Ds	Ds	Ds	Ds	
	2	Ds		Ds	Ds	Ds				2	Ds		Ds	Ds	Ds	Ds
	3	Ds	Ds			Ds	Ds			3	Ds	Ds		Ds	Ds	
	4	Ds	Ds			Ds	Ds			4	Ds	Ds	Ds			Ds
	5	Ds	Ds	Ds	Ds		Ds			5	Ds	Ds	Ds			Ds
	6	Ds		Ds	Ds	Ds				6		Ds		Ds	Ds	
		1	2	3	4	5	6			1	2	3	4	5	6	
Mn	1			Ds		Ds	Ds		Zn	1		Ds	Ds	Ds	Ds	
	2			Ds		Ds	Ds			2	Ds				Ds	Ds
	3	Ds	Ds			Ds				3	Ds				Ds	Ds
	4					Ds				4	Ds				Ds	Ds
	5	Ds	Ds	Ds	Ds		Ds			5	Ds	Ds	Ds	Ds		
	6	Ds	Ds			Ds				6		Ds	Ds	Ds		

Tabla 4.13 Test a posteriori, Comparación entre unidades geológicas, Se señala con Ds aquellas unidades entre las que hay diferencias significativas (p 0,05),

La Unidad Geológica 1 (Granitoides del Oeste) se caracteriza por concentraciones significativamente más bajas en Fe y Pb que las restantes unidades, La información litogeoquímica disponible, correspondiente a muestras del granito de Solís de Matajojo indica concentraciones relativamente mayores de Zn en esta litología, lo que no se refleja en las concentraciones de las muestras de superficie, 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 (formación Malvín y Conglomerados recientes), pueden explicar que esta Unidad no presente una identidad geoquímica definida.

La unidad Geológica 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 naturaleza alcalina sobresaturada en sílice de las rocas magmáticas de esta unidad, La información litogeoquímica disponible confirma mayores valores de Y y menores de Cr y Ni entre otros elementos en rocas de esta unidad.

La unidad Geológica 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, coherente con las concentraciones que muestran los materiales de superficie de esta Unidad.

La unidad geológica 4 (Granito de Minas), no presenta una identidad geoquímica definida lo que puede atribuirse a la pequeña superficie de esta unidad (solo 35 muestras corresponden a esta), por lo que en muchos de los puntos puede haber influencia de las unidades vecinas, al extenderse la cuenca de aporte a unidades vecinas.

La unidad Geológica 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 Geológica 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 las unidades vecinas, además de la participación de basaltos (formación Puerto Gómez) y sedimentos (formación Migues) pueden ser los determinantes de que esta unidad no presente una identidad geoquímica definida,

La figura 4.5 presenta la comparación gráfica entre las diferentes unidades geológicas.

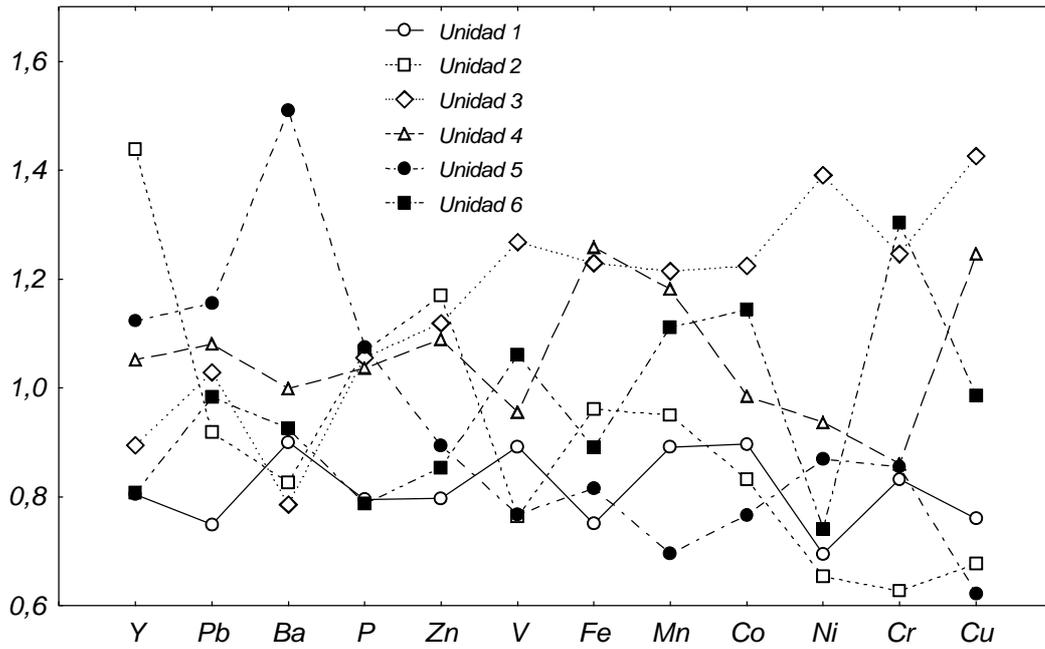
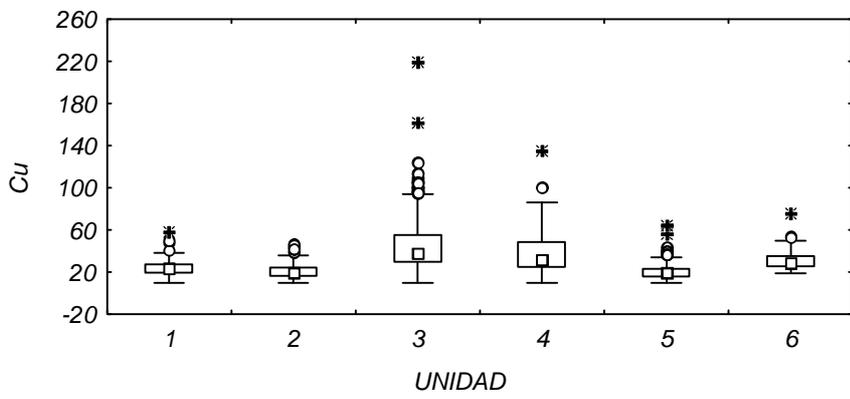
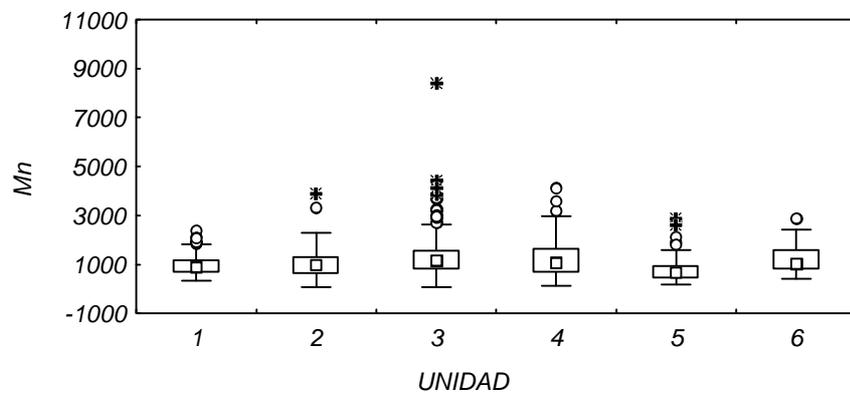
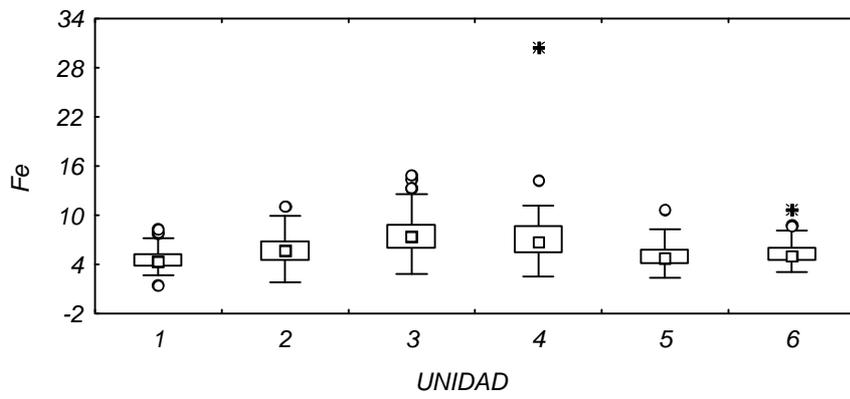


Figura 4.5 Relación concentración media Unidad/concentración media general para las diferentes Unidades.

La comparación entre unidades se puede visualizar gráficamente a través de los box-plots por Unidad Geológica que se presentan en la figura 4.6.



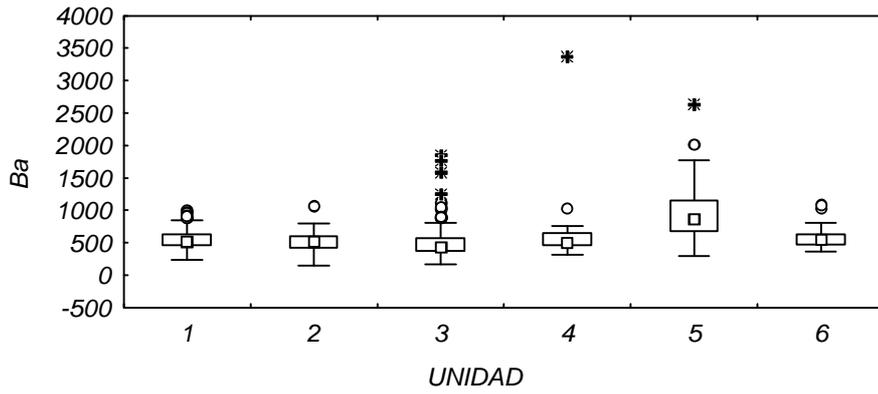
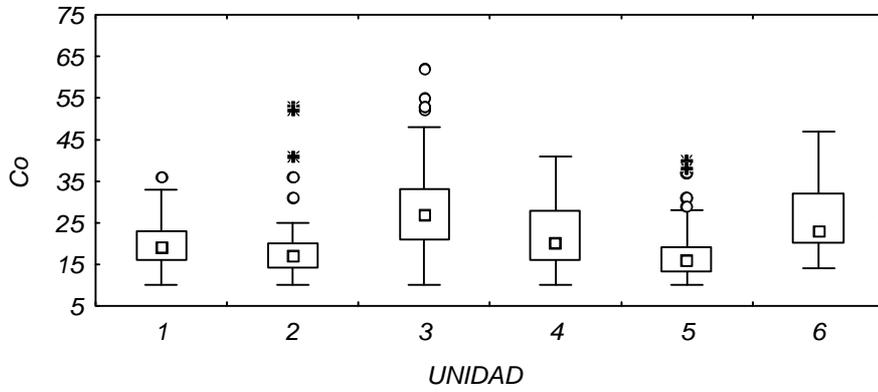
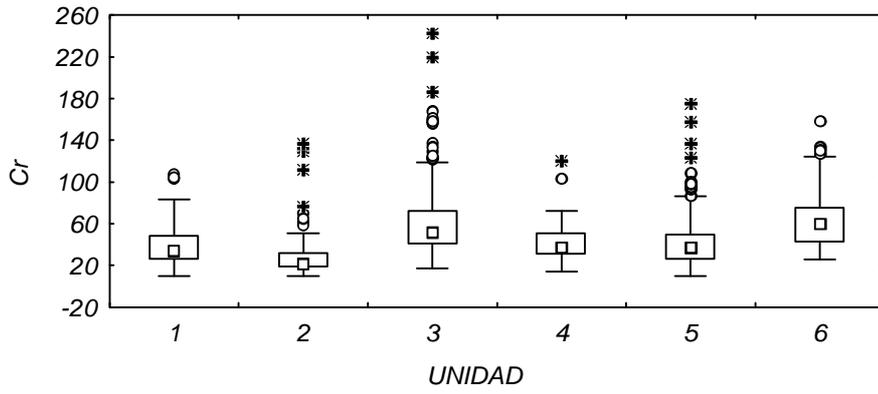


Figura 4.6 Box-plots por unidades geológicas. Mediana = □, Outliers = ○, Extremos = *

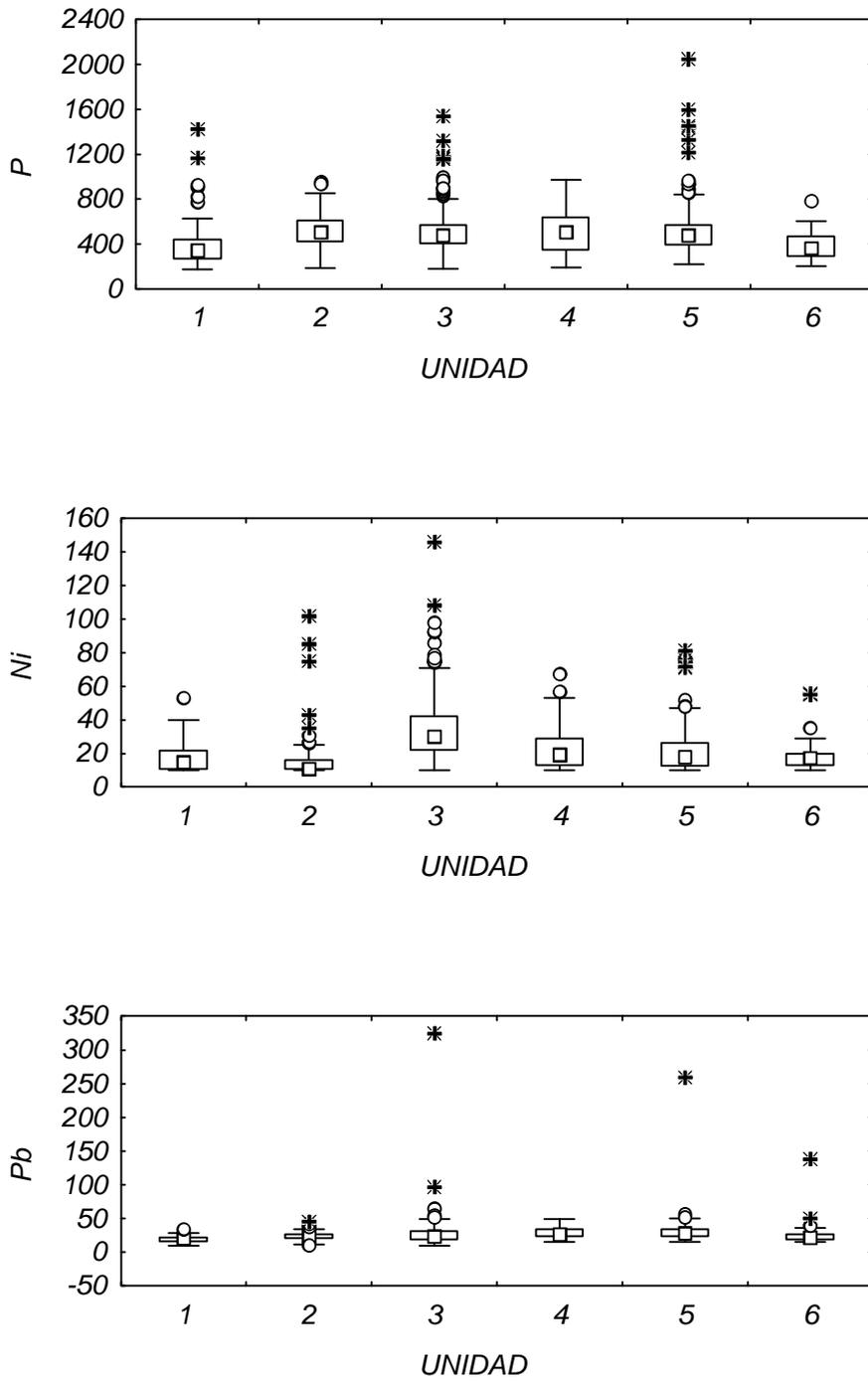


Figura 4.6 (continuación) Box-plots por unidades geológicas, Mediana = , Outliers = o, Extremos = *

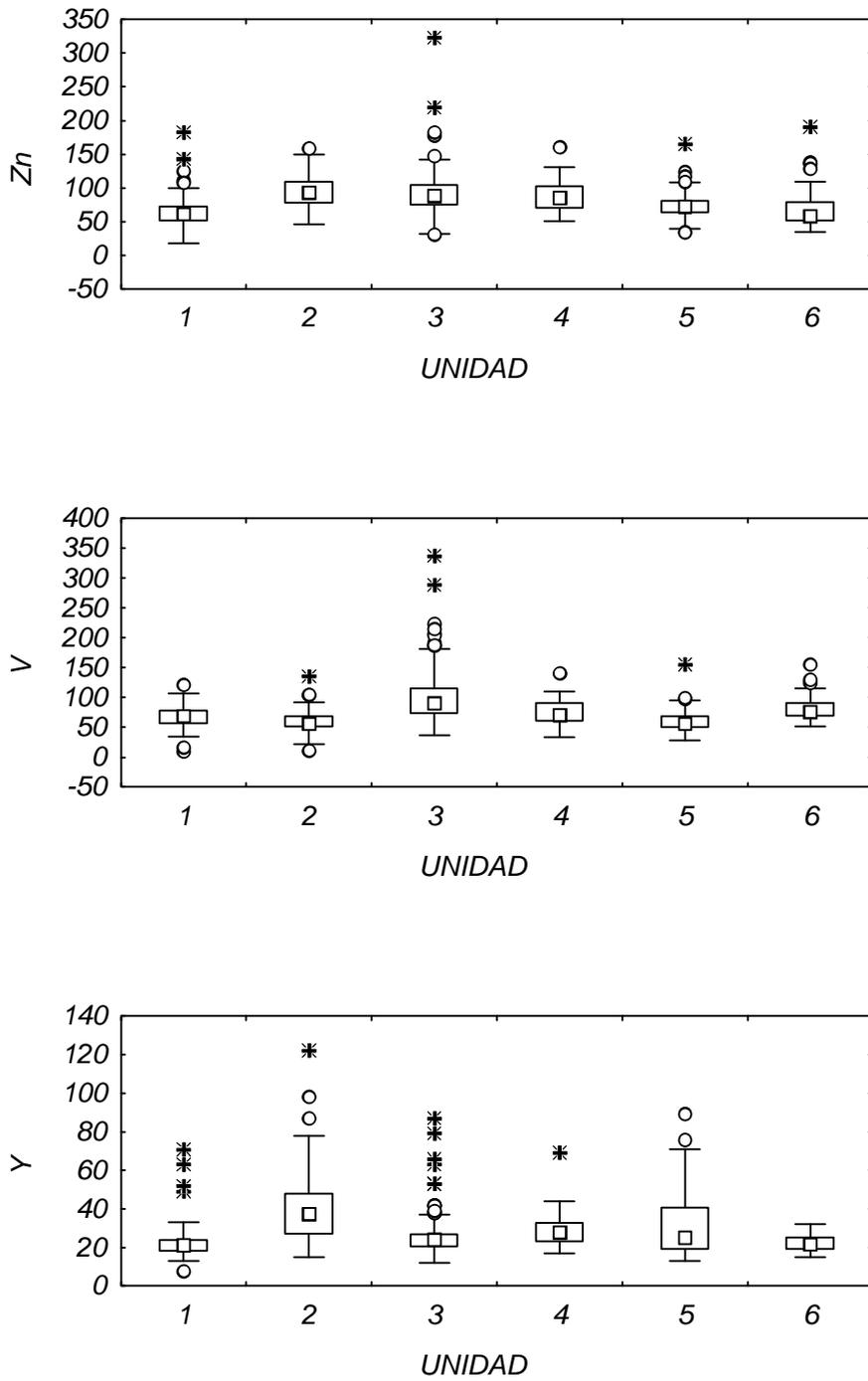


Figura 4.6 (continuación) Box-plots por unidades geológicas, Mediana = — , Outliers = o, Extremos = *

4.2.- Análisis estadístico multivariado

Los métodos estadísticos multivariados han sido utilizados ampliamente en la caracterización de los patrones de variación de elementos traza en suelos (ver por ejemplo Lin, 2002) así como en la identificación de fuentes de polución y en la diferenciación de fuentes antrópicas y naturales (Facchinelli et al. 2001).

4.2.1.- Análisis de correlaciones

Se calcularon los coeficientes de correlación de Pearson (r) y de Spearman (R), para las 12 variables estudiadas. Se utilizaron los logaritmos de las concentraciones de los elementos y se eliminaron los outliers dada la fuerte influencia que pueden tener valores excepcionales en los coeficientes de correlación. Se definieron como outliers aquellos valores superiores a $Q3 + 1,5(Q3 - Q1)$ o inferiores a $Q1 - 1,5(Q3 - Q1)$.

En la tabla 4.14 se observan los coeficientes obtenidos.

	Fe	Mn	Pb	Zn	Cu	Ni	Ba	P	Y	V	Co	Cr
Fe		0,39	0,14	0,59	0,58	0,65	-0,20	0,42	0,37	0,72	0,76	0,52
Mn	0,44		0,08	0,32	0,36	0,28	-0,11	0,18	0,12	0,28	0,57	0,20
Pb	0,18	0,10		0,25	0,15	0,18	0,35	0,11	0,17	<i>0,05</i>	<i>0,07</i>	0,11
Zn	0,62	0,34	0,25		0,45	0,40	-0,11	0,54	0,47	0,34	0,43	0,22
Cu	0,59	0,41	0,14	0,43		0,58	-0,36	0,13	<i>0,01</i>	0,75	0,62	0,55
Ni	0,65	0,33	0,18	0,38	0,66		-0,14	0,25	<i>0,02</i>	0,66	0,65	0,86
Ba	-0,16	<i>-0,06</i>	0,36	-0,10	-0,26	-0,10		0,14	0,19	-0,28	-0,25	-0,09
P	0,38	0,15	0,15	0,48	0,09	0,18	0,17		0,40	0,14	0,20	0,09
Y	0,43	0,19	0,17	0,46	0,09	0,09	0,13	0,40		0,06	0,16	-0,09
V	0,71	0,33	<i>0,07</i>	0,34	0,73	0,70	-0,19	<i>0,07</i>	0,14		0,74	0,69
Co	0,76	0,60	<i>0,07</i>	0,44	0,65	0,68	-0,18	0,14	0,23	0,76		0,62
Cr	0,51	0,24	0,11	0,19	0,59	0,87	<i>-0,08</i>	<i>0,04</i>	<i>0,00</i>	0,72	0,63	

Tabla 4.14. Coeficientes de correlación de r de Pearson (arriba de la diagonal, calculados sobre los datos log-transformados) y R de Spearman (debajo de la diagonal). Los valores no significativos se señalan en cursiva. Los demás valores son significativos con una $p < 0,05$. Los valores de r mayores a 0,5 se destacaron en negrita.

Las mayores correlaciones observadas, en particular aquellas entre Cr – Co, Cr – Ni, Cr – V, Co – Fe, Co – V, Co – Ni, V – Fe, Ni – Cu y Ni – V, se explican por la mayor abundancia de estos elementos – todos ellos elementos geoquímicamente compatibles -en las rocas básicas y ultrabásicas (Cr, Ni, Co y Fe en ultrabásicas y Cu y V en básicas).

La correlación Mn-Co se explica tal como se señaló al analizar la incidencia del medio de muestreo por la tendencia de estos elementos de asociarse en el ciclo superficial.

La correlación P – Zn puede explicarse por que estos elementos presentan sus mayores concentraciones en rocas básicas a intermedias. La información litogeoquímica disponible confirma que las metalavas básicas del Grupo Lavallega (ver cap. 2), se caracterizan por altos contenidos de P y Zn, en tanto que las rocas de Sierra de las Animas muestran las menores concentraciones de estos dos elementos.

El Ba se destaca por presentar correlación negativa con la mayor parte de los elementos considerados (Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, V, Co y Cr), lo que se vincula a su asociación con el feldespato alcalino en las rocas ácidas. A su vez muestra correlación positiva destacable únicamente con Pb, una asociación geoquímica reconocida y asociada a la similitud de radio iónico e igual carga de ambos elementos.

En la figura 4.7 se muestran los diagramas de dispersión de los valores log-transformados.



Figura 4.7 Diagrama de dispersión de los valores log-transformados para las 12 variables seleccionadas.

El diagrama de dispersión (Fig. 4.7) permite visualizar gráficamente las correlaciones y muestra para varios elementos que, la existencia de numerosos valores por debajo del límite de detección (Cu, Ni, Co y Cr) puede distorsionar los coeficientes de correlación obtenidos. También puede observarse en la figura 4.7 que el diagrama de dispersión Co-Y es uno de los que más discrimina entre 2 subfamilias de datos, una relativamente rica en Y y pobre en Co (Unidades 2 y 5) y la otra pobre en Y y rica en Co (Unidad 3).

4.2.2.- Clasificación jerárquica (Análisis de cluster)

A efectos de estudiar la mayor o menor asociación existente entre las variables (concentraciones de los elementos) se realizó un análisis de *clustering*, sobre las variables log-transformadas y sin los *outliers*. Se utilizó para el cálculo el programa Statistica, con la regla de amalgamación “método de Ward” y el criterio de medición de distancia “1 – Pearson r ”, presentándose el diagrama de Cluster correspondiente en la Figura 4.8.

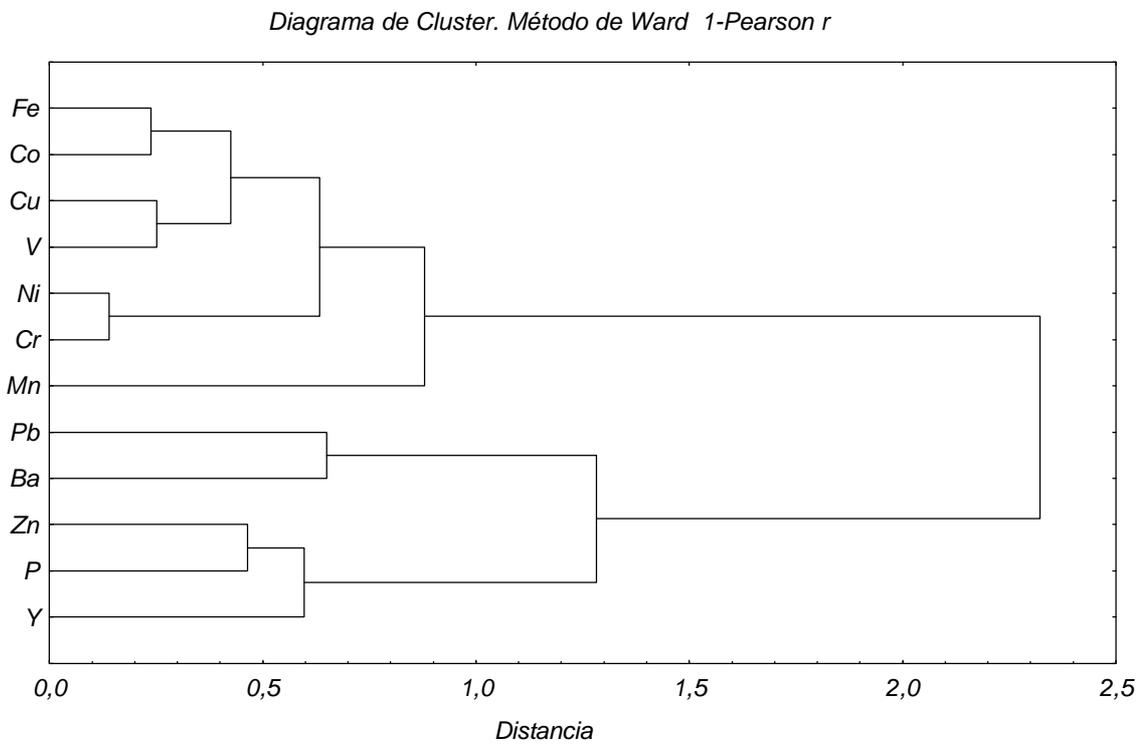


Figura 4.8. Diagrama de Cluster para las variables log-transformadas, sin outliers. Regla de amalgamación: método de Ward. Distancias: 1-Pearson r .

Se pueden reconocer tres grupos para una distancia de amalgamamiento de 1:

- a) Y – P – Zn,
- b) Ba – Pb y
- c) Fe – Co – Cu – V – Ni – Cr – Mn.

Si se considera una distancia menor, el Mn se separa del último grupo.

La asociación P – Y puede explicarse por la tendencia del Y a presentarse bajo la forma de fosfatos (por ej. el mineral xenotima). Según Rankama y Sahama (1962), el ytrio tiene una gran afinidad con el fósforo. El ytrio, por su gran radio no puede sustituir a Fe y Mg en los minerales, por lo que tiende a concentrarse en los líquidos residuales de la cristalización, lo que determina que su concentración sea mayor en granitos, sienitas y pegmatitas. En tanto que la asociación P – Zn puede vincularse a que estos elementos tienden a presentar concentraciones mayores en rocas básicas a intermedias.

La asociación de Ba y Pb está vinculada a la mayor abundancia de ambos elementos en rocas ácidas y su vinculación con feldespato potásico entre los minerales formadores de rocas. La afinidad geoquímica del Ba con el Pb determina que el primero ha sido utilizado frecuentemente como elemento guía para la prospección indirecta de depósitos de Pb (Hawkes y Webb, 1962).

La asociación de Fe con Cu – V – Ni – Cr puede indicar además que la adsorción por parte de los óxidos e hidróxidos de Fe son uno de los factores que controla la distribución en la superficie de estos elementos y la asociación entre Co – Cu – V – Ni – Cr se vincula como se señaló a la mayor abundancia de estos elementos en las rocas básicas y ultrabásicas.

4.2.3 Análisis de componentes principales

El análisis de componentes principales (ACP) 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. Es particularmente útil cuando las variables a analizar son numerosas (Wackernagel, 1993).

El ACP ha sido también ampliamente utilizado en la discriminación de fuentes de polución antrópicas de fuentes de aporte naturales (Facchinelli et al. 2001) y en la identificación de anomalías en la exploración geoquímica (Jimenez Espinosa et al. 1993).

Dado que el análisis de componentes principales es sensible a la falta de normalidad y a los valores extremos (Reimann y Filzmoser, 1999), el análisis 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 la rotación Varimax normalizada utilizando el programa Statistica 5.1. La tabla 4.15 presenta los componentes principales (CP) extraídos.

Componente Principal	Eigenvalue	Variancia % total	Eigenvalue acumulado	% acumulado
1	5,08	42,37	5,08	42,37
2	2,15	17,90	7,23	60,28
3	1,17	9,76	8,40	70,04
4	0,84	7,01	9,25	77,04
5	0,81	6,79	10,06	83,83
6	0,55	4,58	10,61	88,41
7	0,40	3,35	11,01	91,76
8	0,31	2,60	11,32	94,36
9	0,26	2,19	11,59	96,56
10	0,18	1,54	11,77	98,09
11	0,13	1,12	11,91	99,21
12	0,09	0,79	12,00	100,00

Tabla 4.15 Componentes principales. Rotación Varimax normalizada. Valores log-transformados.

En la Tabla 4.15 se puede observar que los 3 primeros componentes principales permiten explicar el 70% de la variación total mientras que los 4 primeros explican el 77% y los 5 primeros explican el 84% del total. No todos los CP tienen necesariamente un significado físico. El examen de las contribuciones de las distintas variables (tabla 4.16) evidencia que solo los primeros resumen la contribución de más de una variable

correlacionada, los demás pueden no tener ningún significado claro. Existen diferentes criterios para resolver cuantos componentes retener. Reteniendo aquellos de Eigenvalue mayor a 1 se retendrían 3. Otra técnica frecuentemente utilizada es el *Scree-plot*, siendo el criterio de corte el momento en que el diagrama tiende a perder pendiente. Aplicando este último criterio se retendrían los 3 o 4 primeros CP (ver figura 4.9).

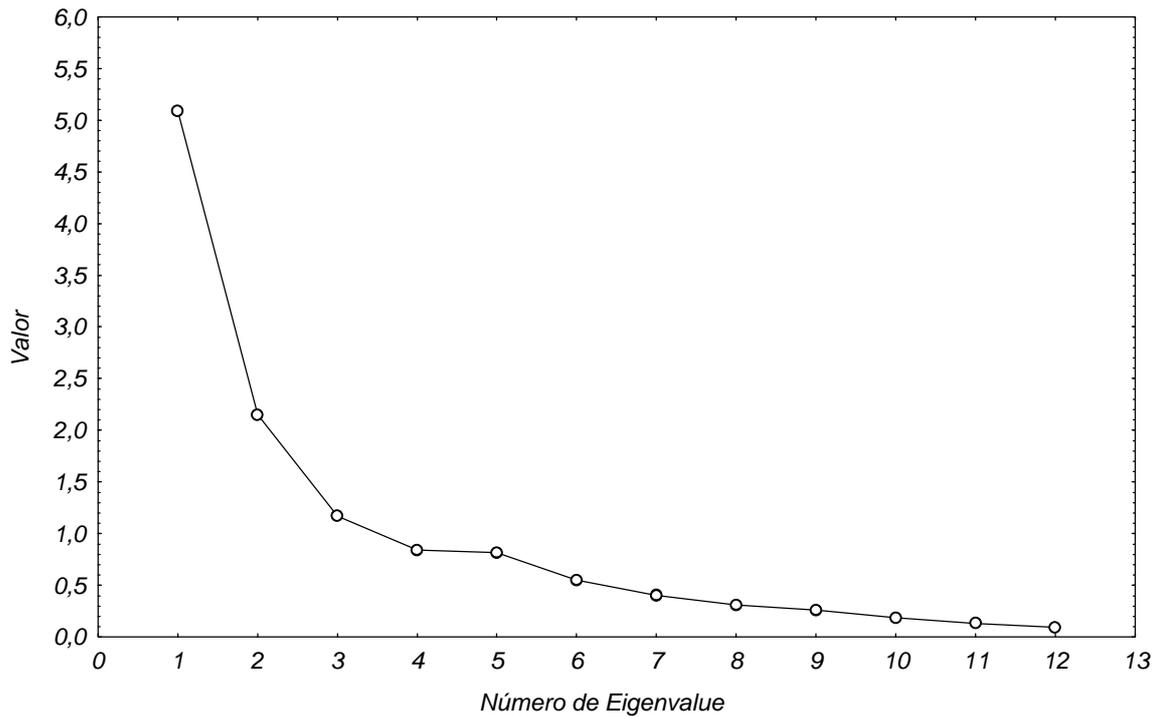


Figura 4.9. Scree-plot del Eigenvalue de los componentes principales.

La tabla 4.16 presenta las contribuciones de las variables a los componentes principales.

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

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). La determinación de los Componentes principales utilizando los rangos de la concentraciones lleva a contribuciones similares por lo que la incidencia de los *outliers* se considera no significativa. La asociación representada por el CP1 (Fe, Cu, Ni, V, Co y Cr), coherente con el resultado del análisis de Cluster, 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).

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 determinación de los Componentes principales utilizando los rangos de la concentraciones lleva a contribuciones similares por lo que la incidencia de los *outliers* se considera no significativa. Esta asociación es coherente con el resultado del análisis de Cluster. 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.

El **componente principal 3 (CP3)** explica 10 % de la variancia total y presenta contribución mayor a 0,2 únicamente de Cu (0,21) y elevada y negativa de Ba (-0,96). La determinación de los Componentes principales utilizando los rangos de la concentraciones lleva a contribuciones similares por lo que la incidencia de los *outliers* se considera no significativa. Estas contribuciones se explican bien por la marcada afinidad del Cu con rocas básicas y del Ba con rocas ácidas, mientras que el Cu en las que estos elementos se asocian a los feldespatos potásicos.

El **componente principal 4 (CP4)** explica 7 % de la variancia total y presenta contribuciones mayor a 0,2 de Fe (0,22), Mn (0,97) y Co (0,45). Se destaca la contribuciones de Mn y Co coherentes con el coeficiente de correlación Mn-Co y contribuciones menores de algunos de los elementos que más contribuyen al CP1 (Fe y Cu) de manera parcialmente coherente con lo que se observa en el análisis de Cluster. Un comportamiento similar se observa calculando los Componentes principales con los rangos por lo que la incidencia de los *outliers* se considera que no es significativa. Este CP parece no tener un significado natural claro.

Los restantes CP no muestran significados que puedan claramente ser interpretados en términos de procesos naturales y explican una proporción de la varianza menor a cualquiera de las variables originales.

La figura 4.10 presenta las contribuciones (*factor loadings*) de los componentes principales 1 y 2, cuando solo se extraen esos 2 componentes. Se evidencia muy claramente la fuerte asociación con el CP1 de Cr, Cu, Ni, V, Co y menor medida de Mn y Fe y la correlación de elevados valores del CP2 con Y, P y Zn.

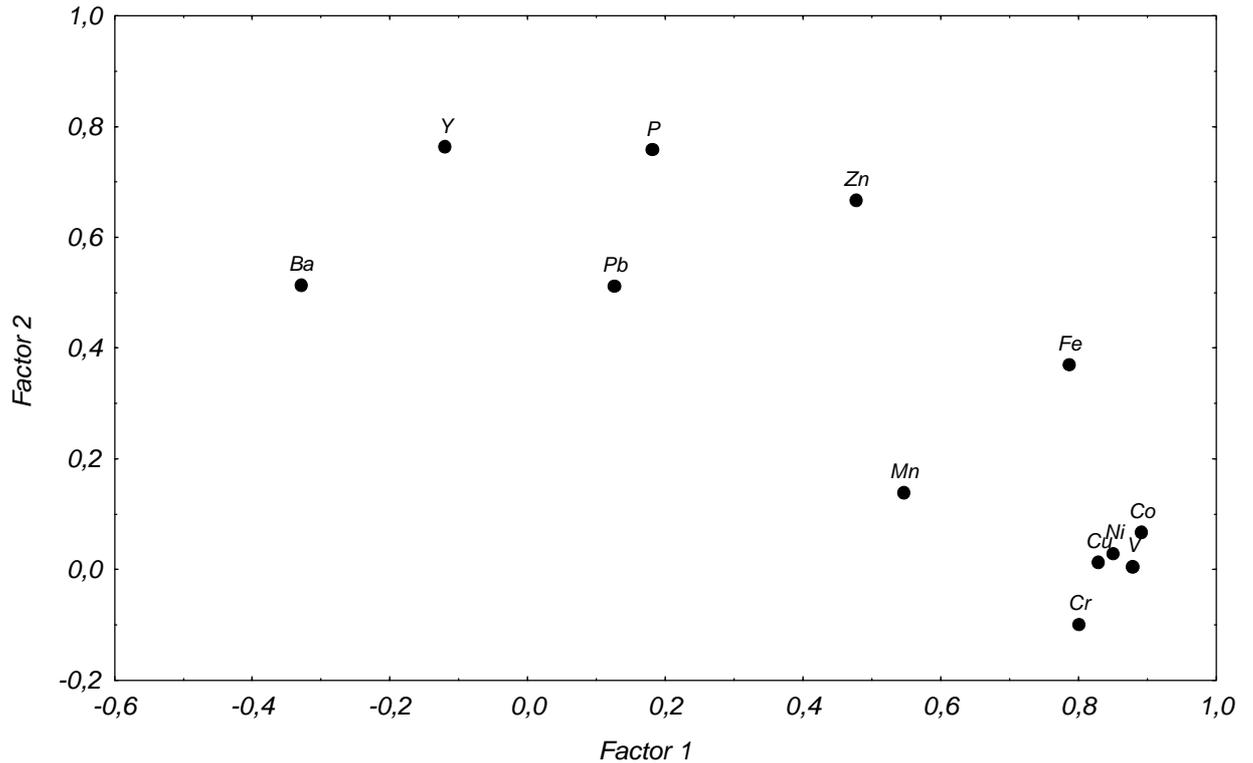


Figura 4.10 Contribuciones de las variables a los factores (Componentes principales 1 y 2). Método de extracción: componentes principales, rotación: Varimax normalizada.

En la figura 4.11 se presentan los box-plots de los *scores* de CP1. 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).

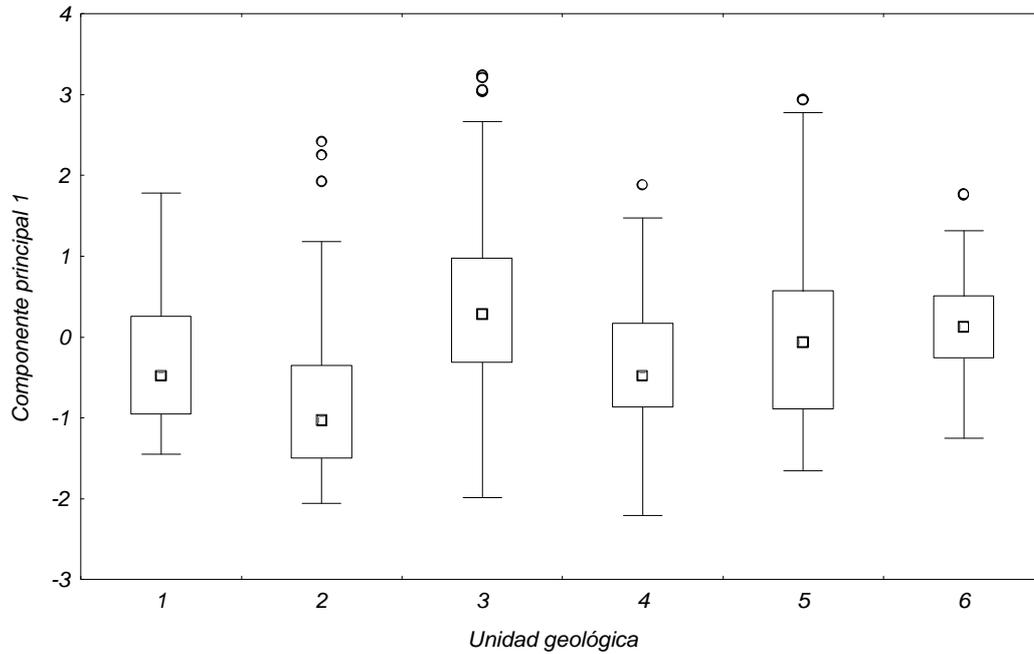


Figura 4.11. Comparación mediana, rango IQ y outliers para los valores del CP1 por unidad geológica.

En el caso del CP 2 (Fig. 4.12), 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 esas Unidades.

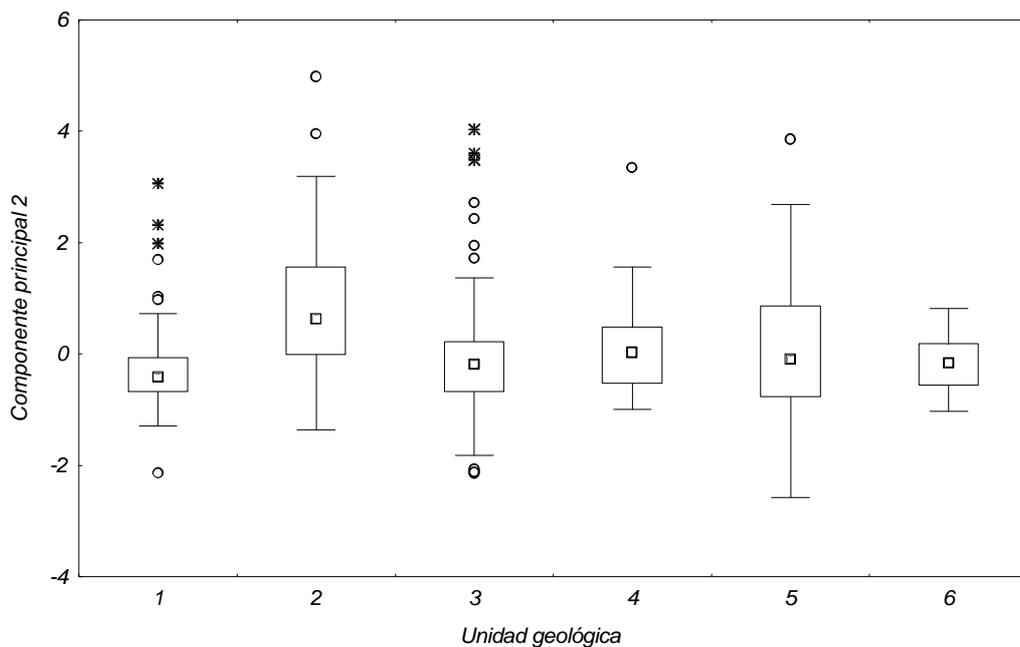


Figura 4.12 Comparación mediana, rango IQ etc. para los valores del CP2 por unidad geológica.

De la observación de las figuras 4.11 y 4.12 y la tabla 4.17 se concluye que 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. 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.

Unidad Geológica	CP 1	CP 2
1	-0,36	-0,79
2	-0,62	0,61
3	0,77	-0,08
4	0,10	0,34
5	-0,71	0,46
6	0,20	-0,61
Total	0,00	0,00

Tabla 4.17. Media de los componentes principales por Unidad geológica.

4.3.- Análisis geoestadístico

La geoestadística es una herramienta para el análisis de datos espacialmente distribuidos. Permite la estimación de los valores de una variable en lugares en los que no existe información, por lo que constituye un método de interpolación, con la ventaja de que permite calcular el error de estimación. Por ello una de las aplicaciones principales de la geoestadística es producir mapas de isovalores de las variables (Samper Calvete y Carrera, 1990, p. 1).

El parámetro fundamental de la geoestadística es la asociación espacial o autocorrelación espacial de la variable. Existen diversos estimadores de la asociación espacial (autocorrelación, madograma, variograma, etc.), siendo el más utilizado la función variograma, definida como (Samper Calvete y Carrera, 1990):

$$\gamma (h) = \frac{1}{2 N (h)} \sum_{i=1}^{N (h)} (x_i - y_i)^2 ,$$

donde N(h) es el número de pares de puntos separados por la distancia h, y x_i e y_i representan el valor de la variable en puntos separados por la distancia h (lag). Si la malla de muestreo no es regular se toman intervalos de distancia, siendo h la media del intervalo.

La estadística de la distancia entre los puntos de muestreo vecinos más próximos se resume en la tabla 4.18.

Distancia mínima	1er. Cuartil	Mediana	Media	3er. Cuartil	Distancia máxima
0,0862 Km	0,329 Km	0,513 Km	0,535 Km	0,721 Km	1,5997 Km

Tabla 4.18 Estadística de los vecinos más próximos.

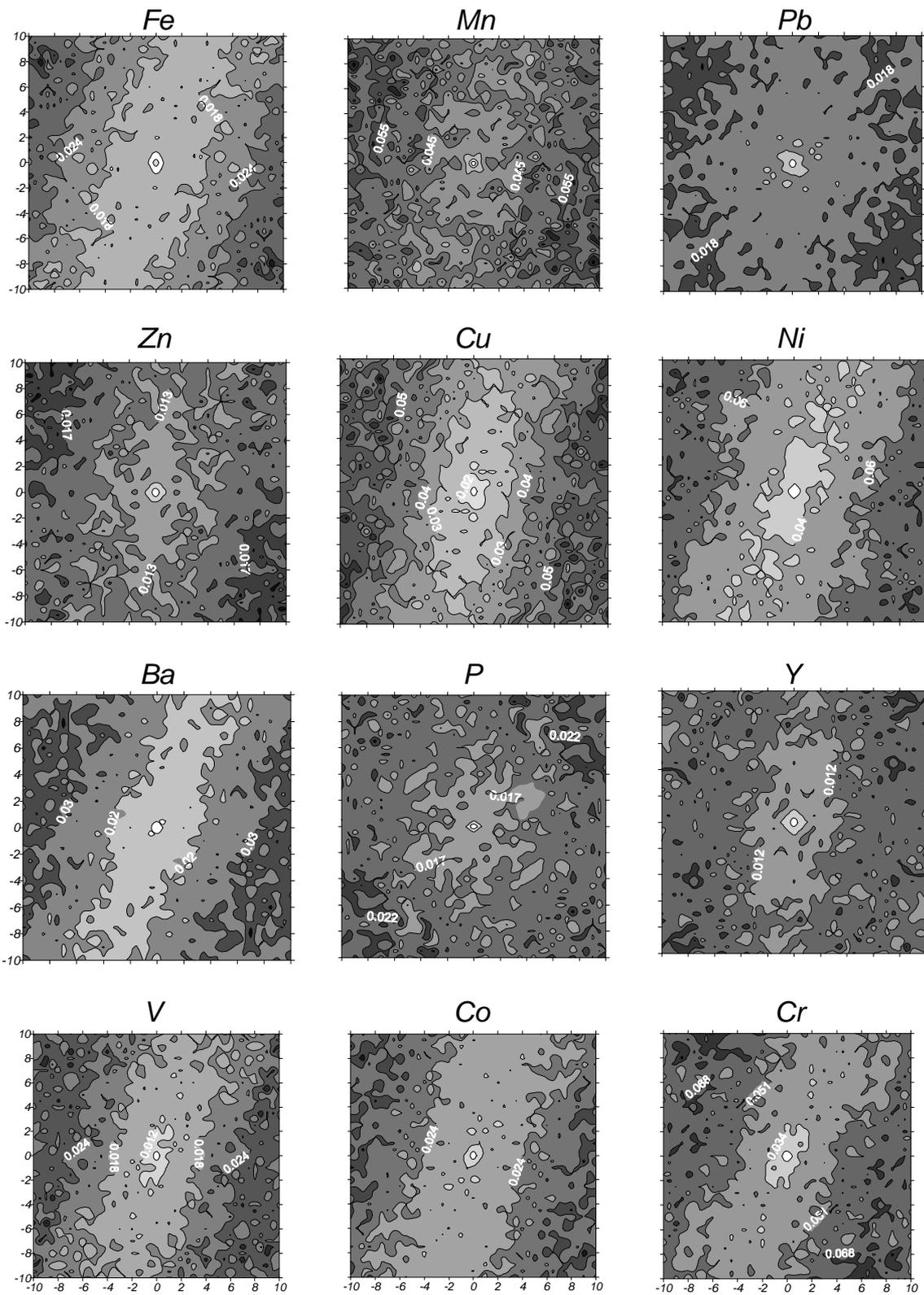


Figura 4.13 Superficies variográficas para los logaritmos de las concentraciones de los distintos elementos. Distancias en kilómetros. Unidades de la función variograma: $[\log(\text{ppm})]^2$, salvo en el caso de Fe: $[\log(\%)]^2$.

En La tabla 4.19 se observan las frecuencias de datos agrupados según las distancias que los separan.

Distancia	Número de pares
0 – 200 m	8
200 – 400 m	22
400 – 600 m	58
600 – 8000 m	79

Tabla 4.19 Frecuencia de puntos de muestreo agrupados según distancia de separación.

Dado que en general como regla empírica se recomienda no considerar intervalos de distancias (lags) con menos de 50 observaciones experimentales (Englund y Sparks, 1991), se concluye que con el muestreo realizado por el Inventario Minero no es posible resolver la estructura espacial (autocorrelación espacial) existente a distancias menores a 400 m.

Se cartografió la superficie variográfica para los 12 elementos analizados utilizando el programa Variowin 2.21 (Fig. 4.13). Esta superficie representa el valor de $\gamma(h)$, para diferentes valores de h_x y h_y . Siendo h_x y h_y la distancia entre los puntos en las coordenadas X ($h_x = X_i - X_l$) e Y ($h_y = Y_i - Y_l$) para todos los pares posibles de puntos. El color es más oscuro a medida que $\gamma(h)$ aumenta al aumentar la separación, evidenciando que las muestras más cercanas presentan valores más parecidos, dicho de otra manera, que existe autocorrelación espacial. En las superficies variográficas de varios elementos (especialmente Fe, Cu, Ni, Ba, Y, V, Co y Cr), la autocorrelación es anisótropa, con un eje mayor de azimut aproximadamente 030° , lo que se explica muy claramente con la distribución de las litologías en el área estudiada. Debe aclararse que de acuerdo a la convención utilizada para medir los ángulos en geoestadística - en sentido antihorario a partir del extremo positivo del eje X - este azimut corresponde a un

ángulo de 70°. Se observa asimismo que en esta dirección la autocorrelación se extiende hasta más de 10 km en varios casos, mientras que en sentido E-W la autocorrelación no suele extenderse más allá de 3-4 km, lo cual es coherente con la distribución de las litologías en la Hoja Fuente del Puma (ver capítulo 2).

Para realizar el análisis geoestadístico, el primer y fundamental paso (Samper Calvete y Carrera, 1990) es el ajuste del variograma experimental a un variograma teórico, el que luego se utilizará para el krigeo de los datos (interpolación) a una red regular de puntos. Los variogramas modelo se ajustaron interactivamente utilizando el programa Variowin 2.21. Se tomaron los valores log-transformados de forma de minimizar la influencia de los outliers y mejorar el ajuste a una distribución normal. El criterio de ajuste utilizado fue minimizar la suma de las diferencias al cuadrado, hasta un óptimo de ajuste elegido subjetivamente. Una vez obtenido un primer ajuste se refinó el mismo utilizando Surfer 7, que ajusta de manera automática el variograma modelo, cuando se le suministra un modelo aproximado.

Los variogramas modelo ajustados se caracterizan por una componente de efecto pepita o nugget, una componente esférica (Sph) con corto alcance y otra componente esférica de alcance mayor. El modelo esférico (Sph) está dado por la ecuación:

$$\gamma(h) = \begin{cases} S/2 [3(h/a) - (h/a)^3] & h \leq a \\ S & h > a \end{cases}$$

Donde a es el alcance (distancia a partir de la cual no hay autocorrelación espacial), y S la meseta (sill) que es el valor de $\gamma(h)$ del alcance (Samper Calvete y Carrera, 1990).

Los modelos ajustados se presentan en la tabla 4.20.

	Pepita o Nugget	1er componente esférico				2do componente esférico			
		Meseta o Sill	Alcance km	Anis.	Dir. ¹	Meseta o Sill	Alcance km	Anis.	Dir. ¹
Fe	0,0080	0,0054	1,2	1	0	0,0184	42	2,7	70°
Mn	0,0296	0,01256	0,017	2	150°	0,0131	22,65	2	49°
Pb	0,0064	0,005799	1,5	1	0°	0,0048	10	1	0°
Zn	0,0050	0,006201	1,615	1,067	55°	0,00418	12,2	1	0°
Cu	0,0112	0,0077	4,8	1,4	30°	0,025	31,3	3,37	80
Ni	0,0249	0,01679	0,1147	2	0°	0,03451	28,87	1,809	72°
Ba	0,0030	0,0066	0,19	1	0°	0,018	10	1	0°
P	0,0110	0,0036	3,07	1,5	20°	0,00504	12,2	1	0°
Y	0,0036	0,0064	1,86	1,34	25°	0,0034	10	1	0°
V	0,0081	0,00258	4,76	2	30°	0,011	22	2,39	75°
Co	0,0085	0,0072	1,4	1	0°	0,01	25	2,5	75°
Cr	0,0178	0,0162	3,06	1	0°	0,023	23,2	2,61	65°
CP1	0,3	0,22	2,4	2	90°	0,55	16	2,5	66°
CP2	0,41	0,18	1,44	1	0°	0,45	6,9	1,14	90°

Tabla 4.20 Variogramas modelo obtenidos para las variables log-transformadas y los dos primeros componentes principales. ¹Medida en sentido antihorario a partir del extremo positivo del eje X. Las unidades de distancia utilizadas son Km. Unidades de la función variograma: $[\log(\text{ppm})]^2$, salvo en el caso de Fe: $[\log(\%)]^2$.

El efecto pepita o nugget es indicativo de un fenómeno sin ninguna autocorrelación espacial (Samper Calvete y Carrera, 1990).

En el capítulo 5 (figuras 5.1 a 5.15), se presentan los variogramas y los mapas de isovalores para los 12 elementos estudiados, para el arsénico y para los scores de los dos primeros componentes principales.

CAPÍTULO 5.- DISCUSIÓN E INTERPRETACIÓN DE LA INFORMACIÓN PRESENTADA POR EL PROYECTO “INVENTARIO MINERO”

Se analiza en este capítulo la geoquímica de los 12 elementos seleccionados, del arsénico y la distribución de los *scores* de los componentes principales 1 y 2, sobre la base de los datos del Inventario Minero para la Hoja “Fuente del Puma”

5.1.- Hierro

La concentración promedio de Fe₂O₃ es 6,1%. El valor máximo es 30,4% y el mínimo 1,5% Fe₂O₃. Los valores log-transformados de Fe se aproximan a una distribución normal, pero los tests estadísticos de Kolmogorov-Smirnov (K-S) y Shapiro-Wilk (Sh-W) rechazan la hipótesis de normalidad.

El tipo de medio de muestreo evidencia diferencias significativas en las concentraciones medias. Las muestras correspondientes a suelos en *flat* (media 6,3% Fe₂O₃) presentan *ranks* medios significativamente mayores que las muestras de suelos en fondo de vallecito (media 5,7% Fe₂O₃) y suelos en otras posiciones del paisaje (media 5,8% Fe₂O₃).

La figura 5.1 presenta la distribución de las concentraciones de Fe₂O₃ en la Hoja Fuente del Puma. Existen diferencias significativas entre unidades geológicas. Las unidades 3 (Grupo Lavalleya) y 4 (Granito de Minas), presentan concentraciones de Fe significativamente mayores (medias 7,5 y 7,7% Fe₂O₃ respectivamente) que las demás unidades. La unidad 1 (granitoides del Oeste) presenta las menores concentraciones (4,6 % Fe₂O₃). La relación entre la concentración de Fe y el grupo Lavalleya es claramente observable en el mapa de isovalores y de símbolos (Fig. 5.1). Las mayores

concentraciones de Fe en el grupo Lavalleya se explican bien por el tipo de litología que predomina en esta unidad (rocas básicas y pelitas), que son litologías que normalmente contienen tenores de Fe mayores que las rocas graníticas y es además coherente con la información litogeoquímica disponible en que se destacan los metagabros y las metavolcánicas básicas del Grupo Lavalleya (15,2 y 10,8% de Fe₂O₃ respectivamente (ver tabla 3.1). La relación con el granito de Minas en cambio no es tan clara y puede haber una marcada incidencia de la pequeña área de esta unidad geológica, determinando que muchas muestras posean buena parte de su cuenca de aporte en unidades vecinas (Grupo Lavalleya).

El análisis multivariado muestra la correlación positiva más elevada con Co ($r = 0.76$), V ($r = 0.72$), Ni ($r = 0.65$), Zn ($r = 0.59$), Cu ($r = 0.58$) y Cr ($r = 0.52$), y negativa únicamente con Ba ($r = -0.20$). Estas correlaciones pueden asociarse a la afinidad geoquímica en el ciclo profundo del Fe con Cu, Co, Ni (calcófilos y litófilos) y V, Cr, Zn (litófilos). También en el ciclo superficial, los óxidos de Fe, por su capacidad para adsorber cationes y aniones contribuyen a estas correlaciones.

El rango de concentraciones de la línea de base, usando el criterio de definir el rango que contiene el 95% de las observaciones (P2.5 - P97.5) es 3,11 - 11,06 % Fe₂O₃.

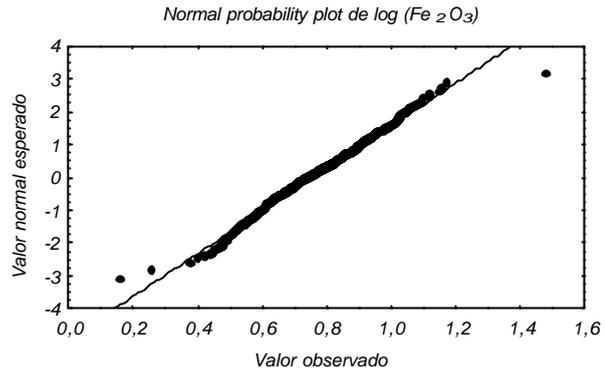
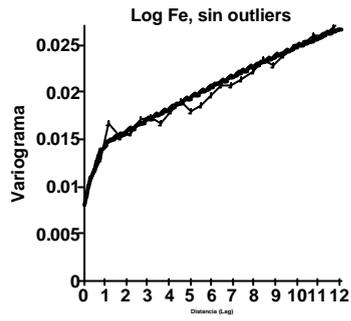
El criterio de definir como anómalos los valores superiores a la mediana + 3 desviación estándar, permite reconocer un único valor como anomalía probable, correspondiente a la muestra 4357 con 30,4 % de Fe. Similar conclusión se alcanza al examinar el gráfico de probabilidad normal de log Fe. Los box-plots por Unidad geológica (Fig. 4.6) indican dos valores considerados extremos (superiores a la mediana + 3 x Rango Intercuartil), el correspondiente a la muestra 4357 y un valor de 12,61% Fe₂O₃ (muestra 6201).

El valor anómalo del punto 4357 corresponde a una muestra de suelo y no está asociado a concentraciones mayores de otros elementos. Por otra parte varias muestras con concentraciones cercanas a 12%, se asocian a valores elevados de Mn, Zn, Cu, As, V, Co y Cr. El valor anómalo correspondiente a la muestra 6201 se ubica en la Unidad 6 y se asocia a valores ligeramente elevados de Cu, Zn, V y Cr que sugieren la influencia de rocas básicas.

El variograma de Fe muestra un primer componente de relativamente bajo alcance (1.2 km), que se puede vincular a la baja movilidad en el ciclo superficial de este elemento y un segundo componente de gran alcance (más de 10 km), y fuerte anisotropía de dirección 020° que se puede asociar a la distribución de las unidades geológicas principales.

Desde el punto de vista ambiental, si bien 337 muestras (45,7%) superan el límite propuesto por Beak (5,9% Fe según Baudo *et al.*, 1990), no existe ninguna estimación de que proporción de ese elemento está bajo formas biodisponibles. El hierro es considerado un micronutriente esencial y su déficit provoca anemia en los animales y clorosis en vegetales. Si bien su exceso en suelos ácidos puede provocar toxicidad en los vegetales (Buckman y Brady, 1962), no es considerado en general entre los elementos potencialmente tóxicos por las reglamentaciones. Los resultados obtenidos en el remuestreo (ver Capítulo 6) indican que las concentraciones reportadas por el Inventario Minero son sistemáticamente más elevadas, lo que puede atribuirse al método de ataque. Por otra parte, no se conocen evidencias de problemas ambientales vinculados a este elemento en el área de estudio.

Hierro



Cuantil	2,50%	10%	25%	50%	75%	90%	97,50%	99%
Fe ₂ O ₃ %	3,11	3,74	4,40	5,65	7,38	8,99	11,06	12,58
log ₁₀ ([])	0,49	0,57	0,64	0,75	0,87	0,95	1,04	1,10

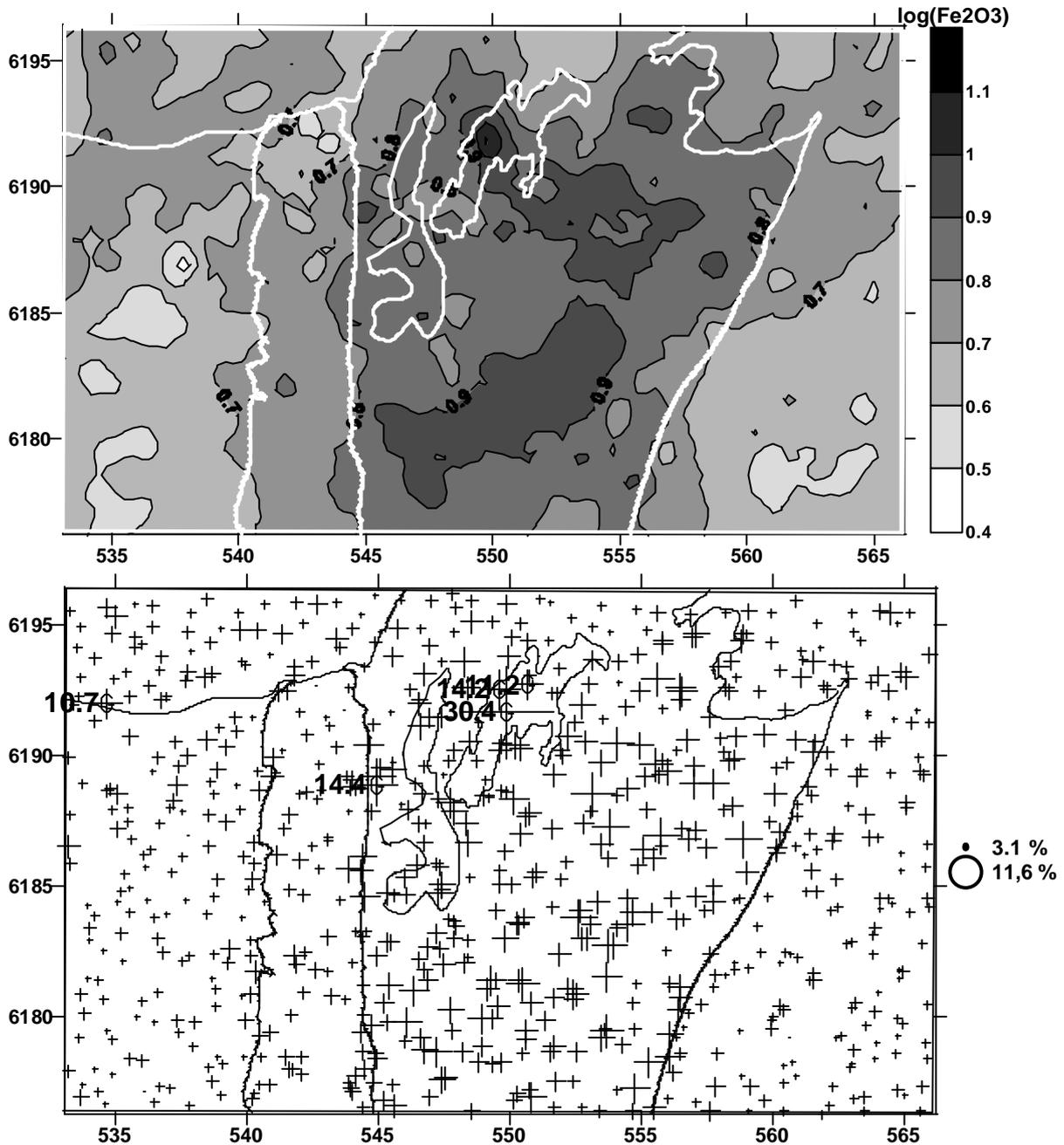


Figura 5.1 Distribución del Fe₂O₃ en muestras de superficie de la Hoja Fuente del Puma

5.2.- Manganeso

La concentración promedio de Mn es 1084 ppm, con un valor máximo de 8420 y un mínimo de 78 ppm. Si bien los valores log-transformados se acercan a una recta en el gráfico de probabilidad normal, los tests estadísticos de K-S y Sh-W rechazan la hipótesis de normalidad.

El tipo de medio de muestreo evidencia diferencias significativas en las concentraciones medias. Las muestras correspondientes a suelos (media 789 ppm Mn) presentan *ranks* medios significativamente menores que las muestras de suelos en *flat* (media 1122 ppm Mn) y en fondo de vallecito (media 1085 ppm Mn).

La figura 5.2 presenta la distribución de las concentraciones de Mn en la Hoja Fuente del Puma. Los mapas de símbolos y de isovalores muestran que los valores mayores tienden a asociarse con los términos metasedimentarios del Grupo Lavalleja, en tanto que las concentraciones menores lo hacen con los Granitoides del Este. Existen diferencias significativas entre unidades geológicas. Se destaca la unidad 5 (Granitoides del Este), con concentraciones significativamente menores (media 754 ppm Mn) a las restantes unidades, que se explica bien ya que es de esperar en las rocas graníticas concentraciones de Mn menores que en rocas básicas o pelitas (ver Tabla 3.2).

La información litogeoquímica disponible destaca por sus elevadas concentraciones de Mn a los metagabros y las metavolcánicas básicas del Grupo Lavalleja (0,2 y 0,14% de MnO respectivamente, ver tabla 3.1), lo que es concordante con las mayores concentraciones de Mn en las muestras de la Unidad 3 (media 1316 ppm Mn), en tanto que las menores concentraciones corresponden a la Unidad 2, Sierra de las Animas, con una media de 754 ppm Mn.

El rango de concentraciones de la línea de base, usando el criterio de definir el rango que contiene el 95% de las observaciones (P2,5 - P97,5) es 267 - 2937 ppm Mn.

El análisis multivariado muestra correlaciones positivas elevadas con Co ($r = 0.60$) y negativa únicamente con Ba. La elevada correlación Co-Mn se explica por que el Co en el ciclo superficial tiende a separarse del Ni (con quien tiene fuerte afinidad en el ciclo profundo) y fijarse en los óxidos de Mn (Rankama y Sahama, 1962). Las correlaciones medias observadas con Fe ($r = 0,39$) y V ($r = 0,33$) se explican bien por la asociación de estos elementos con rocas básicas y sedimentos (representados en el área por el Grupo Lavallega) así como por la relativa similitud de comportamiento de estos elementos en el ciclo superficial.

El criterio de definir como anómalos los valores superiores a la mediana + 3 desviación estándar, permite reconocer un único valor como anomalía probable, correspondiente a la muestra 6316 con 8420 ppm de Mn. Similar conclusión se alcanza al examinar el gráfico de probabilidad normal de log Mn. Los box-plots por Unidad geológica (Fig. 4.6) indican varios valores considerados extremos (superiores a la mediana + 3 x Rango Intercuartil), pero se destaca claramente el correspondiente a la muestra 6316. Este valor de Mn no está asociado a concentraciones mayores de otros elementos y corresponde a una muestra de suelo de fondo de vallecito, existen además varias muestras con concentraciones cercanas a 4000 ppm asociadas mayormente a los términos metasedimentarios del grupo Lavallega. No se asocian a concentraciones importantes de otros elementos.

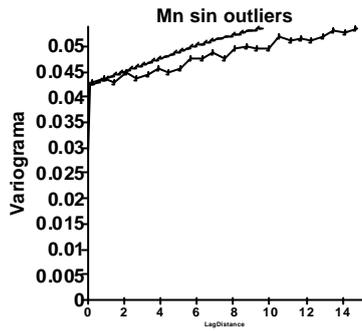
El variograma de Mn muestra un primer componente de muy bajo alcance (0.017 km), que se puede vincular a la baja movilidad en el ciclo superficial de este elemento y un segundo componente de alcance 10 km, y débil anisotropía de dirección 020° que se vincula a la distribución de las unidades geológicas principales.

El Mn es un micronutriente esencial. Kabata-Pendias *et al.* (1992) señalan concentraciones medias para Europa variables entre 220 ppm (en podzoles) y 490 ppm

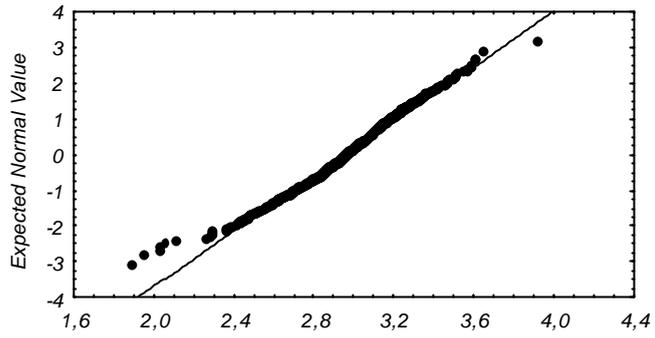
(en fluvisoles) y una media mundial en suelos no contaminados de 440 ppm. Wei *et al.* (*op. cit.*) señalan una media geométrica en 4091 muestras de suelos de China de 482 ppm, mientras que Schacklette y Boerngen (*op. cit.*) indican una media geométrica en 1218 de EEUU de 330 ppm Mn. En este sentido las concentraciones reportadas por el Inventario Minero resultan relativamente elevadas lo que podría atribuirse a la abundancia en el área de rocas básicas y metasedimentos.

Desde el punto de vista ambiental 237 muestras (32,2%) superan el límite propuesto por Beak (1200 ppm de Mn según Baudo *et al.*, 1990). El remuestreo realizado (ver capítulo 6) indica concentraciones que coinciden razonablemente bien con las del Inventario Minero. De todas formas, no existen estimaciones de que proporción de ese elemento está bajo formas biodisponibles, ni se conocen evidencias de problemas ambientales vinculados a este elemento en el área de estudio.

Manganeso



Normal probability plot de log(Mn ppm)



Cuantil	2,50%	10%	25%	50%	75%	90%	97,50%	99%
Mn ppm	268	426	668	946	1314	1825	2917	3658
log10([])	2,43	2,63	2,82	2,98	3,12	3,26	3,46	3,56

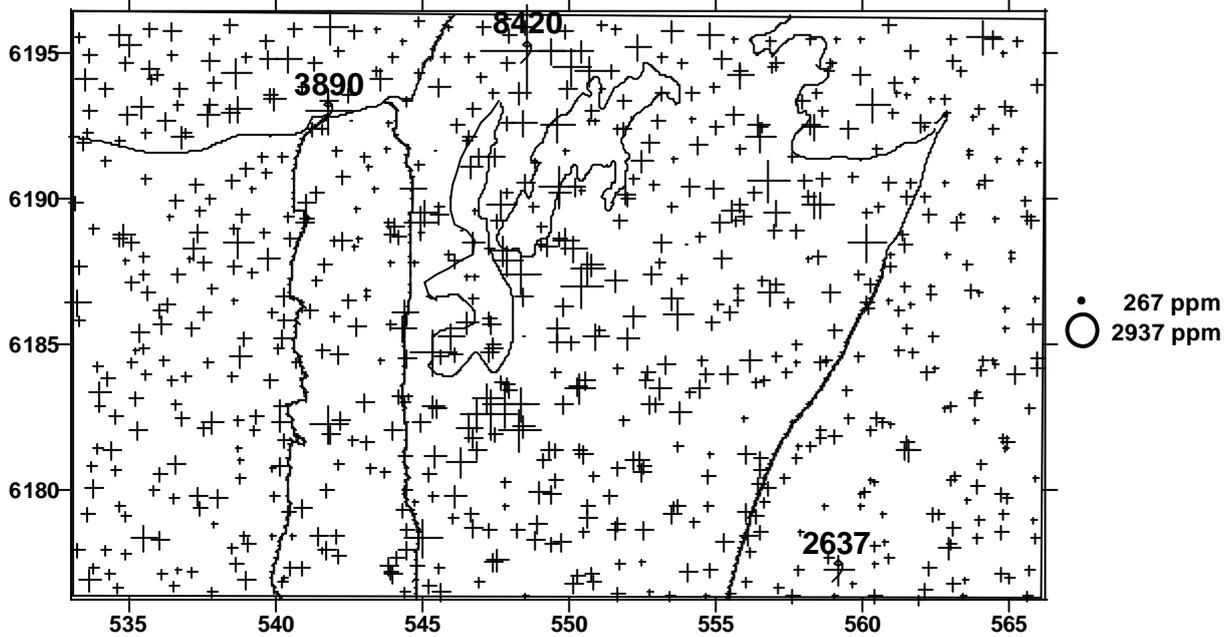
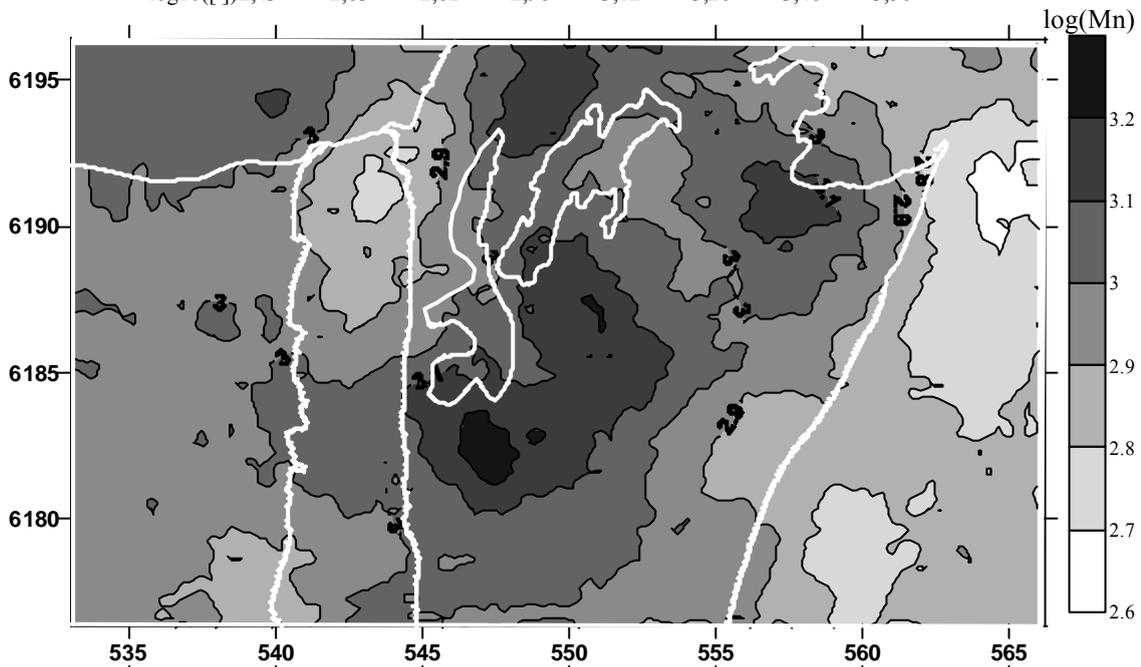


Figura 5.2 Distribución del Mn en muestras de superficie de la Hoja Fuente del Puma

5.3.- Plomo

La concentración promedio de Pb es 25,9 ppm, con un valor máximo de 325 y un mínimo de 10 ppm, que corresponde con el límite de detección analítico. En 4 casos los valores son inferiores al límite de detección. Si bien los valores log-transformados se acercan a una recta en el gráfico de probabilidad normal, los tests estadísticos de K-S y Sh-W rechazan la hipótesis de normalidad. El gráfico de probabilidad normal muestra la existencia de una subpoblación anómala, constituida por los 5 valores superiores, cuyas concentraciones observadas son muy superiores a las esperadas. No obstante, la hipótesis de normalidad no es corroborada por los tests estadísticos aún luego de eliminar los *outliers*.

El tipo de medio de muestreo evidencia diferencias significativas en las concentraciones medias. Las muestras correspondientes a suelos (tipo 3) y suelos en fondo de vallecito (tipo 2) presentan *ranks* medios significativamente menores que las muestras de suelos en flat.

También existen diferencias significativas entre unidades geológicas. Se destaca la unidad 1 (Granitoides del Oeste), con concentraciones medias significativamente menores (19.43 ppm) a las restantes unidades. La figura 5.3 presenta la distribución de las concentraciones de Pb en la Hoja Fuente del Puma. Los mapas de símbolos y de isovalores muestran que los valores mayores tienden a asociarse con los términos metasedimentarios del Grupo Lavalleja, y con los relictos de rocas metamórficas existentes en la unidad 5 en tanto que las concentraciones menores se asocian a la unidad Granitoides del Oeste.

De la información litogeoquímica disponible se destacan los Granitoides del este (61,4 ppm promedio de Pb para granitoides del Complejo Carapé), concordante con que

en esta unidad se de la mayor concentración media en las muestras del Inventario Minero, en tanto que las demás litologías muestran valores cercanos o inferiores al límite de detección (ver tabla 3.1).

El rango de concentraciones de la línea de base, usando el criterio de definir el rango que contiene el 95% de las observaciones (P2.5 - P97.5) es 13 - 46 ppm Pb.

El análisis multivariado muestra correlaciones positivas moderadas con Ba ($r = 0.36$) y Zn ($r = 0.25$). La correlación Pb-Ba se explica por la similitud de radio iónico de ambos elementos, que determina que se asocien a los feldespatos alcalinos en las rocas ácidas, según una relación ya clásica en geoquímica (Rankama y Sahama, 1962).

El criterio de definir como anómalos los valores superiores a la mediana + 3 desviación estándar, permite reconocer 5 valores como anomalías probables (muestras 375, 378, 6261, 4237 y 6250 con 65, 97, 138, 260 y 325 ppm de Pb respectivamente), el gráfico de probabilidad normal de log Pb destaca como anómalos solo a los 4 valores superiores y en los box-plots por Unidad geológica (Fig. 4.6) se destacan los 3 valores superiores. Los valores anómalos de 325 y 260 ppm de Pb, se asocian a concentraciones mayores de Zn, P y Ag. Estas anomalías están asociadas a los términos metasedimentarios del grupo Lavalleja. La primera no se asocia a mineralizaciones conocidas, mientras que la segunda anomalía (muestra 4237, 260 ppm Pb) se encuentra en las cercanías de la mineralización de Pb de la antigua Mina Valencia.

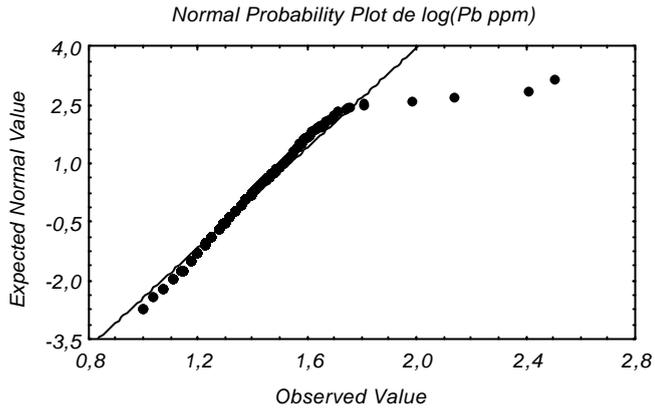
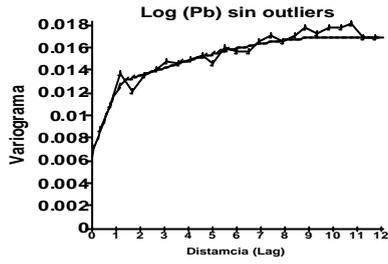
El variograma de Pb muestra un primer componente de bajo alcance (1.5 km), que se puede vincular a la muy baja movilidad en el ciclo superficial de este elemento y un segundo componente de alcance 10 km, e isótropo.

El plomo es un elemento no esencial y tóxico para los seres vivos. Kabata-Pendias et al (1992) señalan valores medios para Europa variables entre 15 ppm y 65 ppm y una media mundial en suelos no contaminados de 30 ppm. En China, la media

geométrica de 4091 muestras de suelos es 23,6 ppm (Wei *et al.*, *op. cit.*), mientras que Schacklette y Boerngen (*op. cit.*) indican una media geométrica en 1218 suelos de EEUU de 16 ppm Pb. Las concentraciones de base encontradas en el área, pueden considerarse entonces como normales.

Desde el punto de vista ambiental 7 muestras (0,9 %) superan el límite propuesto por Beak (55 ppm de Pb, según Baudo *et al.*, 1990), en tanto que dos muestras superan el valor límite de tolerancia de 250 ppm de Pb del OME. Tomando los límites utilizados en Holanda (Houba *et al.*, 1996), 4 valores superan el valor guía de 85 ppm, en tanto que ningún valor supera el límite de intervención de 530 ppm. El remuestreo realizado (ver capítulo 6) indica que el Inventario Minero reporta concentraciones ligeramente superiores. Dado que el suelo posee una importante capacidad de inmovilizar el plomo (Oliver, 1997), son necesarios estudios de detalle para dimensionar el eventual significado ambiental de estas anomalías puntuales.

Plomo



Cuantil	2,50%	10%	25%	50%	75%	90%	97,50%	99%
Pb ppm	13	16	19	24	30	36	45,6	52
log10([])	1,11	1,20	1,28	1,38	1,48	1,56	1,66	1,72

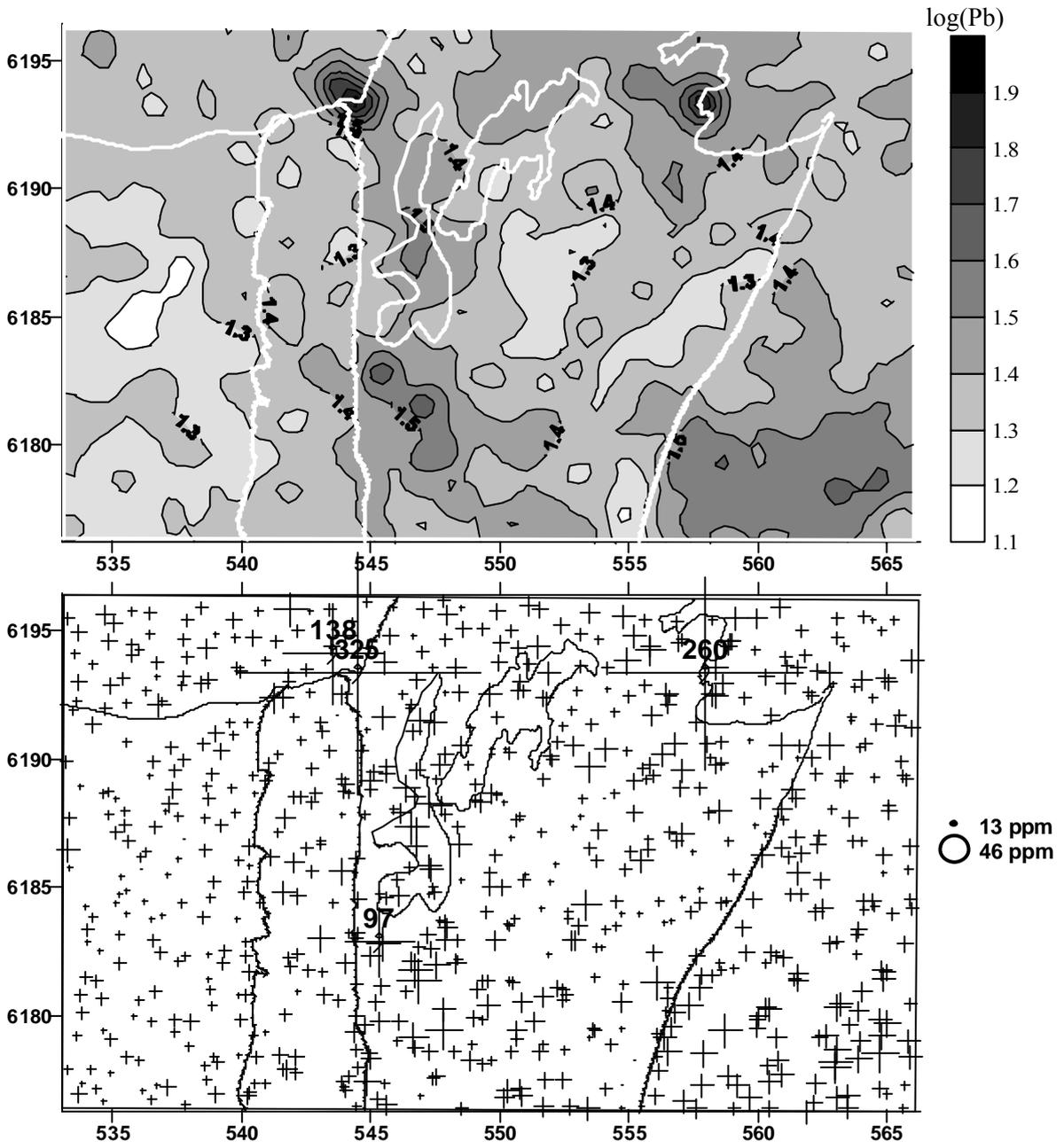


Figura 5.3 Distribución del Pb en muestras de superficie de la Hoja Fuente del Puma

5.4.- Cinc

La concentración promedio de Zn es 81.3 ppm, con un valor máximo de 323 y un mínimo de 18 ppm. Los valores log-transformados se acercan a una recta en el gráfico de probabilidad normal, el test de Kolmogorov Smirnov permite aceptar la hipótesis de normalidad, no así el de Shapiro-Wilk. El gráfico de probabilidad normal muestra la existencia de una subpoblación anómala, constituida por los 2 valores superiores, cuyas concentraciones observadas son muy superiores a las esperadas.

El tipo de medio de muestreo evidencia diferencias significativas en las concentraciones medias. Las muestras correspondientes a suelos (tipo 3) y suelos en fondo de vallecito (tipo 2) presentan *ranks* medios significativamente menores que las muestras de suelos en flat y de lecho vivo. También existen diferencias significativas entre unidades geológicas. Se destaca la unidad 1 (Granitoides del Oeste), con concentraciones medias significativamente menores (64.78 ppm) a las restantes unidades.

La figura 5.4 presenta la distribución de las concentraciones de Zn en la Hoja Fuente del Puma. Los mapas de símbolos y de isovalores muestran que los valores mayores tienden a asociarse con los términos metasedimentarios del Grupo Lavallega, y con los relictos de rocas metamórficas existentes en la unidad 5 en tanto que las concentraciones menores lo hacen con los Granitoides del Oeste.

La información litogeoquímica disponible (ver Tabla 3.1) destaca a metagabros y metavolcánica básicas por sus mayores contenidos en Zn (66 y 57 ppm), en tanto que los menores contenidos corresponden a Sierra de Animas (menores al límite de detección 30 ppm). La asociación de los mayores valores de Zn con los términos metasedimentarios del Grupo Lavallega es coherente con que pelitas y carbonatos son

las litologías que suelen presentar mayores concentraciones de este elemento (ver Tabla 3.2).

El rango de concentraciones de la línea de base, usando el criterio de definir el rango que contiene el 95% de las observaciones (P2.5 - P97.5) es 42 - 138 ppm Zn.

El análisis multivariado muestra correlaciones positivas moderadas a altas con Fe ($r = 0,59$), P ($r = 0,48$), Y ($r = 0,46$), Co ($r = 0,44$), Cu ($r = 0,43$) y Ni ($r = 0,38$). Las correlaciones de Zn con Cu, Ni, y Co se pueden explicar por la tendencia de estos elementos de presentar mayores concentraciones en rocas básicas a intermedias.

El criterio de definir como anómalos los valores superiores a la mediana + 3 desviación estándar, permite reconocer 2 valores como anomalías probables (muestras 378 y 6250 con 220 y 323 ppm de Zn respectivamente), el gráfico de probabilidad normal de log Zn también destaca como anómalos a estos dos valores. En el box-plot por Unidad geológica (Fig. 4.6) aparecen 6 valores extremos de los que solo 2 superan las 200 ppm de Zn. Los 3 valores superiores (323, 191 y 165 ppm Zn), coinciden con valores elevados de Pb. La distribución general de las anomalías tiende a coincidir con la de las de Pb, asociándose a los términos metasedimentarios del grupo Lavallega. La muestra con 165 ppm de Zn se encuentra en las cercanías de la mineralización de Pb de la antigua Mina Valencia.

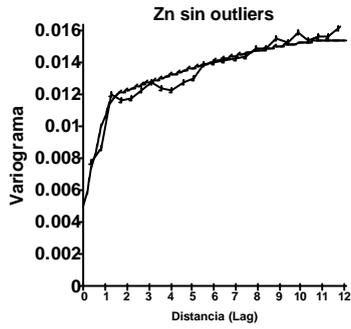
El variograma de Zn muestra un comportamiento muy similar al del plomo, pese a que se trata de un elemento de mayor movilidad en el ciclo superficial.

A pesar de la afinidad geoquímica entre Cinc y Cadmio, las relaciones típicas entre estos elementos son $Zn/Cd = 900/1$ según Rankama y Sahama (1962), ninguna de las muestras, aún aquellas con mayores contenido en Zn, superaron el límite de detección analítico (1 ppm Cd).

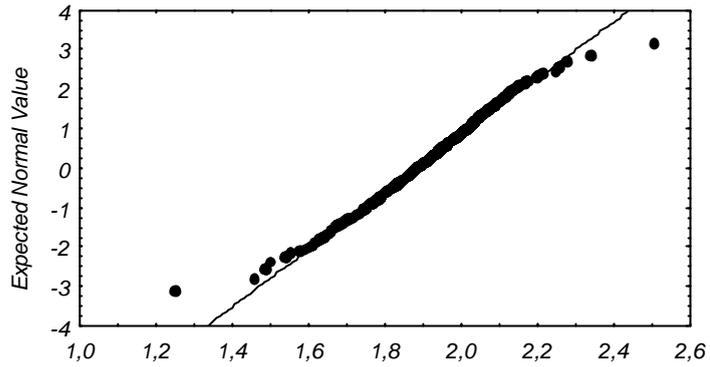
El Zn es un micronutriente esencial para animales y vegetales. Es frecuente el déficit de Zn en suelos de muchos países (Mc Dowell, 1992, citado por Oliver, 1997). Según Oliver (1997), el rango de concentraciones en suelos no contaminados varía entre 10 y 300 ppm, con un promedio de 50 ppm. Wei *et al.* (*op. cit.*) señalan una media geométrica de 4095 casos de 67,7 ppm Zn y Schacklette y Boerngen (*op. cit.*) comunica una media geométrica en 1218 muestras de suelo de 48 ppm. Kabata-Pendias *et al.* (1992) indican una media mundial de 64 ppm. Las concentraciones de base en el área puede considerarse dentro de los rangos normales y además el remuestreo realizado (ver capítulo 6) reproduce los rangos del Inventario Minero.

Desde el punto de vista ambiental 14 muestras (1,9%) superan el límite propuesto por Beak (143 ppm de Zn, según Baudo *et al.*, 1990), en tanto que ninguna supera el valor límite L2 del *Geological Survey of Finland* (700 ppm de Zn). Comparando con los valores establecidos por la legislación en Holanda (Houda *et al.* 1996), 14 muestras superan el valor guía (140 ppm Zn), en tanto que ninguna supera el límite de intervención (720 ppm Zn). Se desconoce la proporción biodisponible de estos valores anómalos. El exceso de Zn en la dieta humana resulta tóxico. La Organización Mundial de la Salud recomienda un límite superior en la dieta humana de 45 mg/día (WHO, 1996) y también han sido señalados efectos tóxicos en cultivos y ganado (Kiekens, 1995, citado por Oliver, 1996).

Cinc



Normal Probability Plot de log(Zn ppm)



Cuantil	2,50%	10%	25%	50%	75%	90%	Observed Value	
Zn ppm	42	52	63	78	95	112	137,2	160,28
log ₁₀ ([])	1,62	1,72	1,80	1,89	1,98	2,05	2,14	2,20

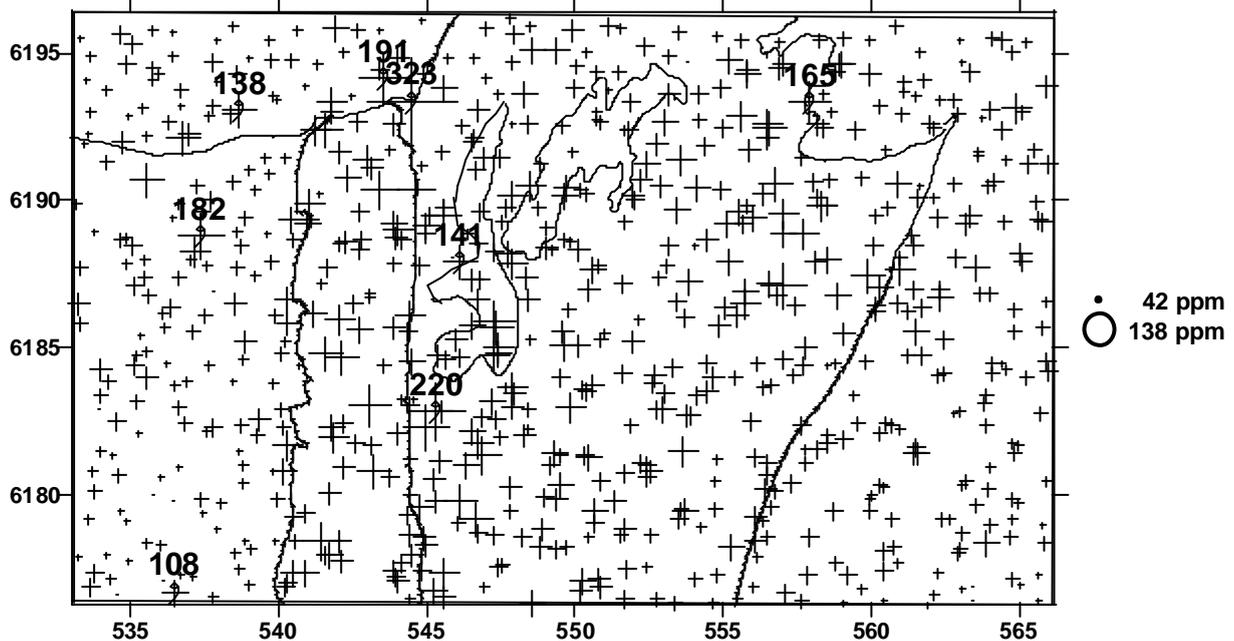
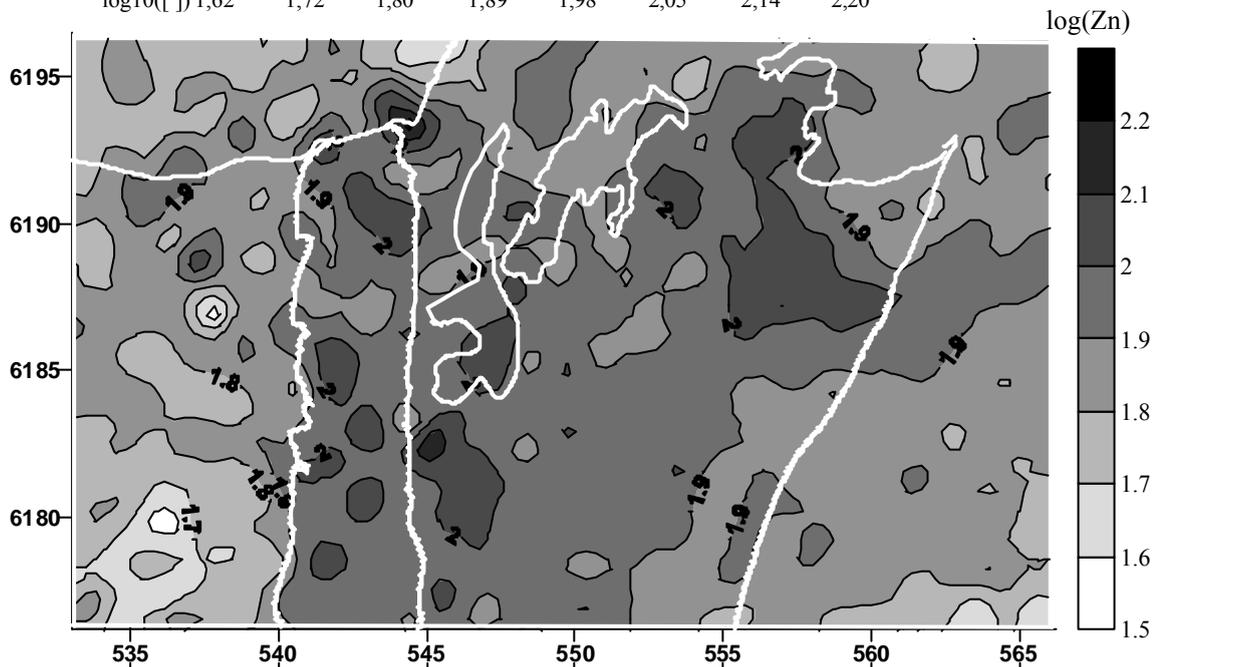


Figura 5.4 Distribución del Zn en muestras de superficie de la Hoja Fuente del Puma

5.5.- Cobre

La concentración promedio de Cu es 31.7 ppm, con un valor máximo de 219 y un mínimo de 10 ppm, que corresponde al límite de detección analítico. En 18 casos las concentraciones son inferiores al límite de detección. Los valores log-transformados se acercan a una recta en el gráfico de probabilidad normal, pero los tests estadísticos (K-S y Sh-W) rechazan la hipótesis de normalidad aún después de remover los *outliers*.

El tipo de medio de muestreo no evidencia diferencias significativas en las concentraciones medias.

Existen diferencias significativas entre unidades geológicas. Se destaca la unidad 2 (Sierra de Animas), con concentraciones medias significativamente menores (21.48 ppm) y la unidad 3 (Grupo Lavalleya), con concentraciones mayores (media 45,18 ppm) a las restantes unidades. Los mapas de símbolos y de isovalores muestran que los valores mayores tienden a asociarse con los términos metaígneos del Grupo Lavalleya (Fig. 5.5).

La información geoquímica disponible (Tabla 3.1), destaca los mayores valores de los metagabros y en menor medida a las metavolcánicas básicas (correspondientes a la Unidad 3, grupo Lavalleya), lo que explica que la Unidad 3 presente los mayores valores medios en la geoquímica de superficie.

El rango de concentraciones de la línea de base, usando el criterio de definir el rango que contiene el 95% de las observaciones (P2.5 - P97.5) es 11 -89 ppm Cu.

El análisis multivariado muestra correlaciones positivas elevadas con Fe, Ni, V, Co y Cr ($r > 0.5$). Las correlaciones Cu con Co, Ni, V y Cr se pueden explicar por la tendencia de estos elementos de presentar mayores concentraciones en rocas básicas.

El criterio de definir como anómalos los valores superiores a la mediana + 3 desviación estándar, permite reconocer 4 valores como anomalías probables (muestras 6372, 6334, 4193 y 6243 con 124, 135, 162 y 219 ppm de Cu respectivamente). El gráfico de probabilidad normal de log Cu, muestra 3 inflexiones, lo que indica la posible existencia de varias poblaciones y también destaca como anómalos a los 4 valores superiores. En el box-plot por Unidad geológica se destacan 3 valores extremos, que corresponde a los 3 valores mayores señalados arriba, dos en la Unidad 3 (Grupo Lavalleja) y uno en la Unidad 4 (Granito de Minas).

El mayor valor anómalo (219 ppm Cu), se asocia a valores elevados de As y V y no se vincula con ninguna mineralización conocida. El segundo valor (162 ppm Cu), se asocia a concentraciones elevadas de V y se ubica en los alrededores de la mineralización de la antigua Mina Chape. Los elevados valores de Cu parecen asociarse a rocas básicas - en particular a los metagabros - del grupo Lavalleja.

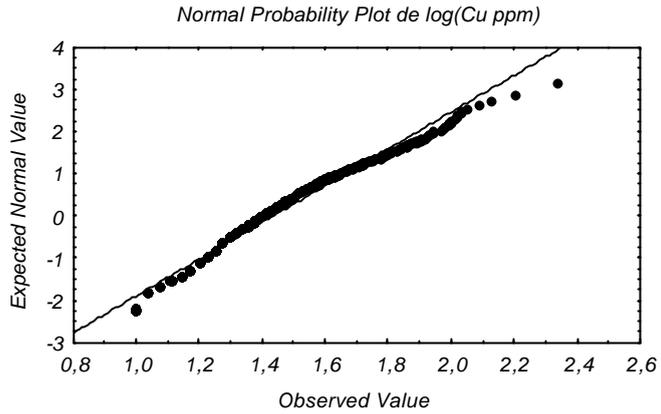
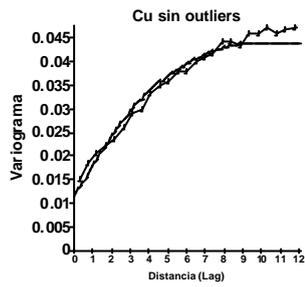
El variograma de Cu muestra un primer componente de mediano alcance (4.8 km), que se puede vincular a la elevada movilidad en el ciclo superficial de este elemento y un segundo componente de largo alcance y fuerte anisotropía de dirección 020° que se puede asociar a la distribución de las unidades geológicas principales.

Kabata-Pendias *et al.* (1992) indican que existe una fuerte variación en las concentraciones medias de cobre de los suelos de Europa. Las concentraciones medias más bajas corresponden a podzoles (6 ppm) y las más altas a fluvisoles (24 ppm) y consideran una media mundial en suelos no contaminados de 16 ppm. Wei *et al.* (*op. cit.*) señalan una media geométrica de 4095 casos de 20 ppm Cu y Schacklette y Boerngen (*op. cit.*) comunica una media geométrica en 1218 muestras de suelo de 17 ppm. Desde este punto de vista, los valores medios en el área (32 ppm Cu) se consideran relativamente elevados, lo que puede atribuirse a la influencia de las rocas

básicas presentes en el grupo Lavalleja. Las concentraciones de base en el área puede considerarse dentro de los rangos normales aunque ligeramente elevadas y además el remuestreo realizado (ver capítulo 6) reproduce los rangos del Inventario Minero. El remuestreo (ver capítulo 6), si bien realizado en zonas anómalas en Cu, confirma valores relativamente elevados en este elemento.

El Cu es un micronutriente esencial y su carencia es causa de numerosas dolencias en animales y plantas (Oliver, 1992). Según la Organización Mundial de la Salud (WHO, 1996), un límite superior seguro en la dieta es 12 mg/día en adultos y 150 µg/día en niños. Desde el punto de vista ambiental 23 muestras (3,1%) superan el límite propuesto por Beak (85 ppm de Cu, según Baudo *et al.*, 1990), en tanto que ninguna supera el valor límite L2 del *Geological Survey of Finland* (400 ppm de Cu). Comparando con la legislación Holandesa, una muestra supera el límite de intervención de 190 ppm de Cu, mientras que 23 superan el valor guía. De todas formas, no existen estimaciones de que proporción de ese elemento está bajo formas biodisponibles en estas anomalías, ni se conocen evidencias de problemas ambientales vinculados a este elemento en el área de estudio.

Cobre



Cuantil	2,50%	10%	25%	50%	75%	90%	97,50%	99%
Cu ppm	11	15	19	25	36	56	88,6	104,64
Log10(())	1,04	1,18	1,28	1,40	1,56	1,75	1,95	2,02

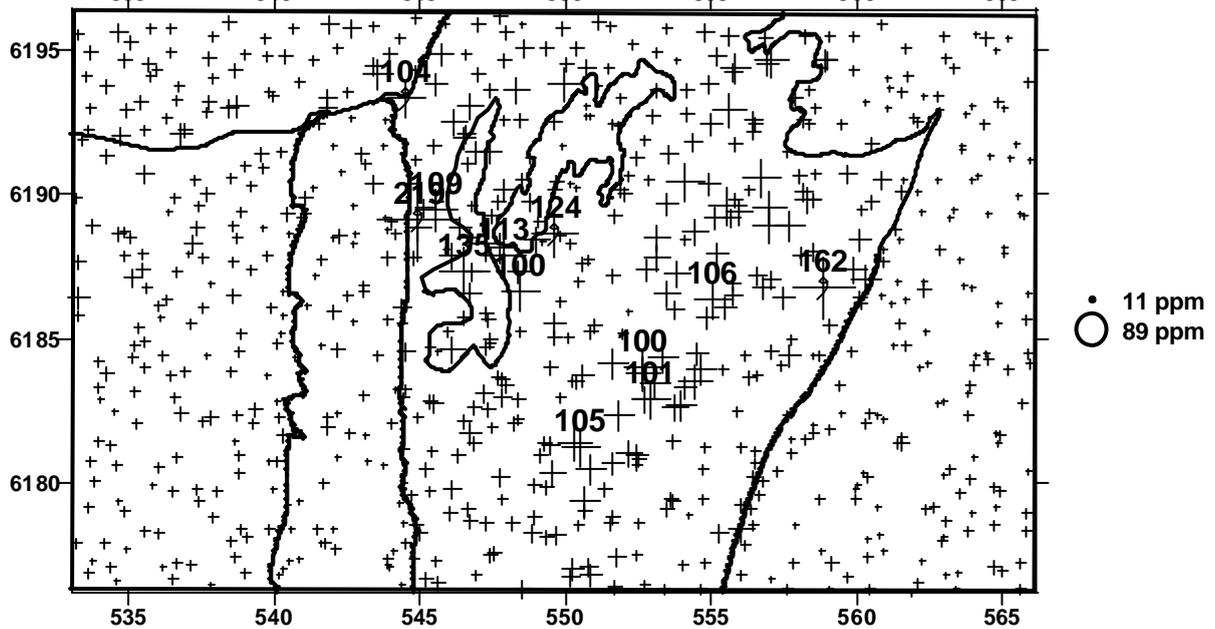
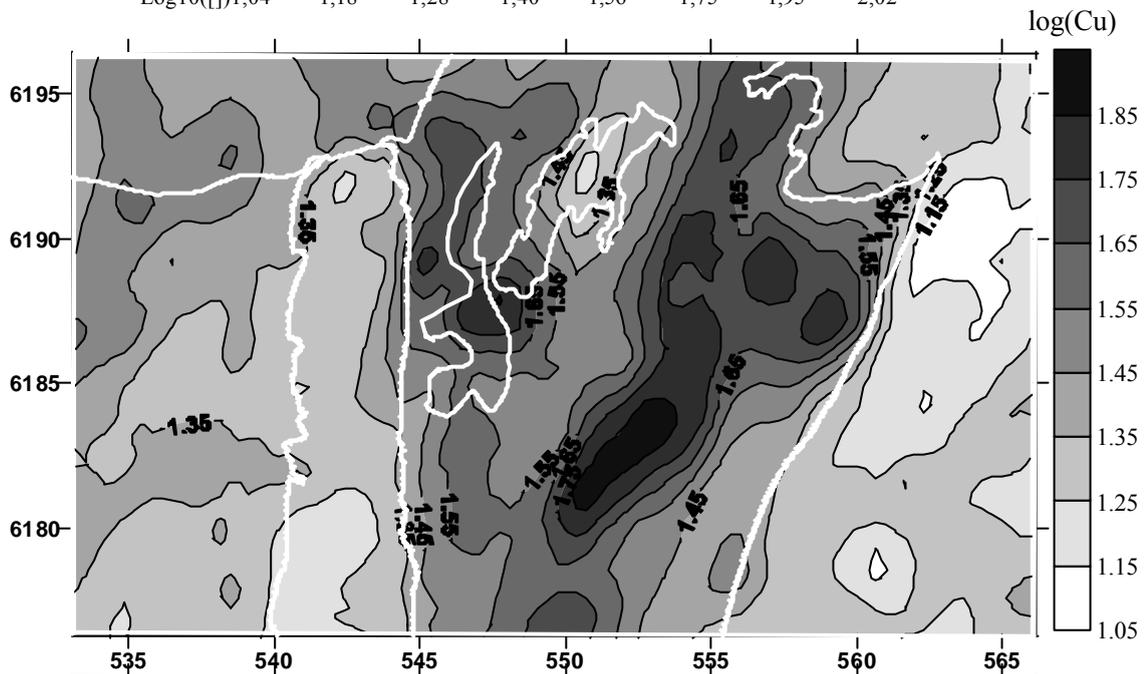


Figura 5.5 Distribución del Cu en muestras de superficie de la Hoja Fuente del Puma

5.6.- Níquel

La concentración promedio de Ni es 25,1 ppm, con un valor máximo de 146 y un mínimo de 20 ppm, que corresponde al límite de detección analítico. En 120 casos la concentración es inferior al límite de detección. Los valores log-transformados se acercan a una recta en el gráfico de probabilidad normal, pero los tests estadísticos (K-S y Sh-W) rechazan la hipótesis de normalidad aún después de remover los *outliers*.

El tipo de medio de muestreo evidencia diferencias significativas en las concentraciones medias. Las muestras correspondientes a suelos en flat (media 27,2 ppm) tienen *ranks* medios significativamente mayores a los de las muestras correspondientes a suelos en fondo de vallecito y suelos (media 20,8 y 22,6 ppm respectivamente).

La figura 5.6 presenta la distribución de las concentraciones de Ni en la Hoja Fuente del Puma. Los mapas de símbolos y de isovalores muestran que los valores mayores tienden a asociarse con los términos metaígneos del Grupo Lavallega y los valores menores con los granitoides del este, los granitoides del oeste y la formación Sierra de Animas. Existen diferencias significativas entre Unidades geológicas. Se destaca la unidad 2 (Sierra de Animas), con concentraciones medias significativamente menores (16,4 ppm) y la unidad 3 (Grupo Lavallega), con concentraciones mayores (media 34,9 ppm) a las restantes unidades.

La información geoquímica disponible destaca los mayores valores de los metagabros y en menor medida a las metavolcánicas básicas (110 y 104 ppm respectivamente) correspondientes a la Unidad 3, grupo Lavallega y los menores en Sierra de Animas (14,3 ppm), lo que explica que la Unidad 3 presente los mayores y la Unidad 2 los menores valores medios en la geoquímica de superficie.

El rango de concentraciones de la línea de base, usando el criterio de definir el rango que contiene el 95% de las observaciones (P2,5 - P97,5) es 10 - 75 ppm Ni.

El análisis multivariado muestra correlaciones positivas elevadas con Fe, Cu, V, Co y Cr ($r > 0.5$). Las correlaciones de con Cu, Co, V y Cr se pueden explicar por la tendencia de estos elementos de presentar mayores concentraciones en rocas básicas.

El criterio de definir como anómalos los valores superiores a la mediana + 3 desviación estándar, permite reconocer un único valor como anomalía probable (muestra 2330 con 146 ppm de Ni). El gráfico de probabilidad normal de log Ni, evidencia ese valor como separado del resto pero solo ligeramente superior al valor esperado en una distribución normal. Los box-plots por Unidad Geológica (Fig. 4.6) muestran 11 valores extremos. De todas formas se mantiene claramente separado el valor correspondiente a la muestra 2330.

El valor anómalo (146 ppm Ni), se asocia a valores relativamente elevados de Cr (138 ppm) y se vincula a otros valores elevados (98 y 86 ppm de Ni), todos ubicados en la zona de la mineralización de la antigua Mina Oriental. Los elevados valores de Ni parecen asociarse a rocas básicas del grupo Lavalleja.

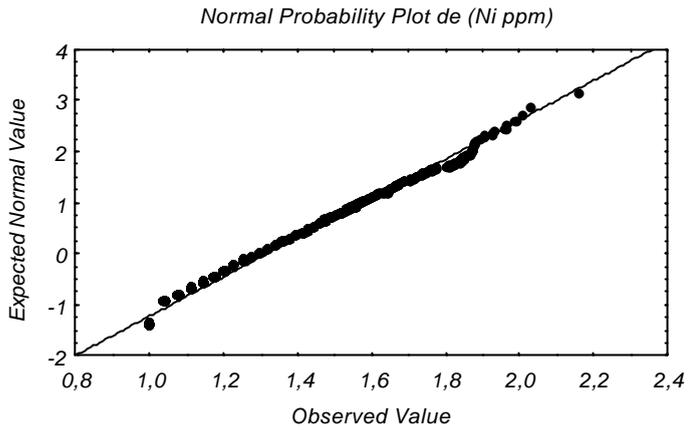
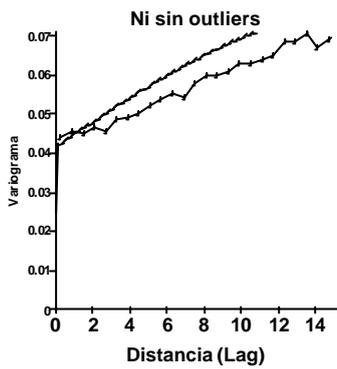
El variograma de Ni muestra un primer componente de corto alcance (0.1 km), que se puede vincular a su muy baja movilidad en el ciclo superficial de este elemento y un segundo componente de largo alcance y fuerte anisotropía de dirección 020° que se puede asociar a la distribución de las unidades geológicas principales.

El Ni es un elemento esencial para las plantas y quizás para animales. Kabata-Pendias *et al.* (1992) señalan valores medios para Europa variables entre 5 ppm y 44 ppm y una media mundial en suelos no contaminados de 22 ppm, mientras que Wei *et al.* (*op. cit.*) señalan una media geométrica de 4095 casos de 23,4 ppm Ni y Schacklette y Boerngen (*op. cit.*) para 1218 casos en EEUU una media geométrica de 13 ppm Ni.

En relación a estos valores, los valores en la Hoja Fuente del Puma pueden considerarse normales y además el remuestreo realizado (ver capítulo 6) confirma esos intervalos de valores en el área.

Desde el punto de vista ambiental 5 muestras (0,7%) superan el límite propuesto por Beak (92 ppm de Ni, según Baudo *et al.*, 1990), en tanto que ninguna supera el valor Límite L2 del *Geological Survey of Finland*. Ninguna muestra supera el valor límite de intervención establecido por la legislación en Holanda (210 ppm) mientras que 140 superan el valor guía (35 ppm Ni). Se desconoce que proporción de ese elemento está bajo formas biodisponibles en estas anomalías, y no se conocen evidencias de problemas ambientales vinculados a este elemento en el área de estudio.

Níquel



Cuantil	2,50%	10%	25%	50%	75%	90%	97,50%	99%
Ni ppm	10	10	13	20	31	46	74,6	83,56
Log10(□)	1,00	1,00	1,11	1,30	1,49	1,66	1,87	1,92

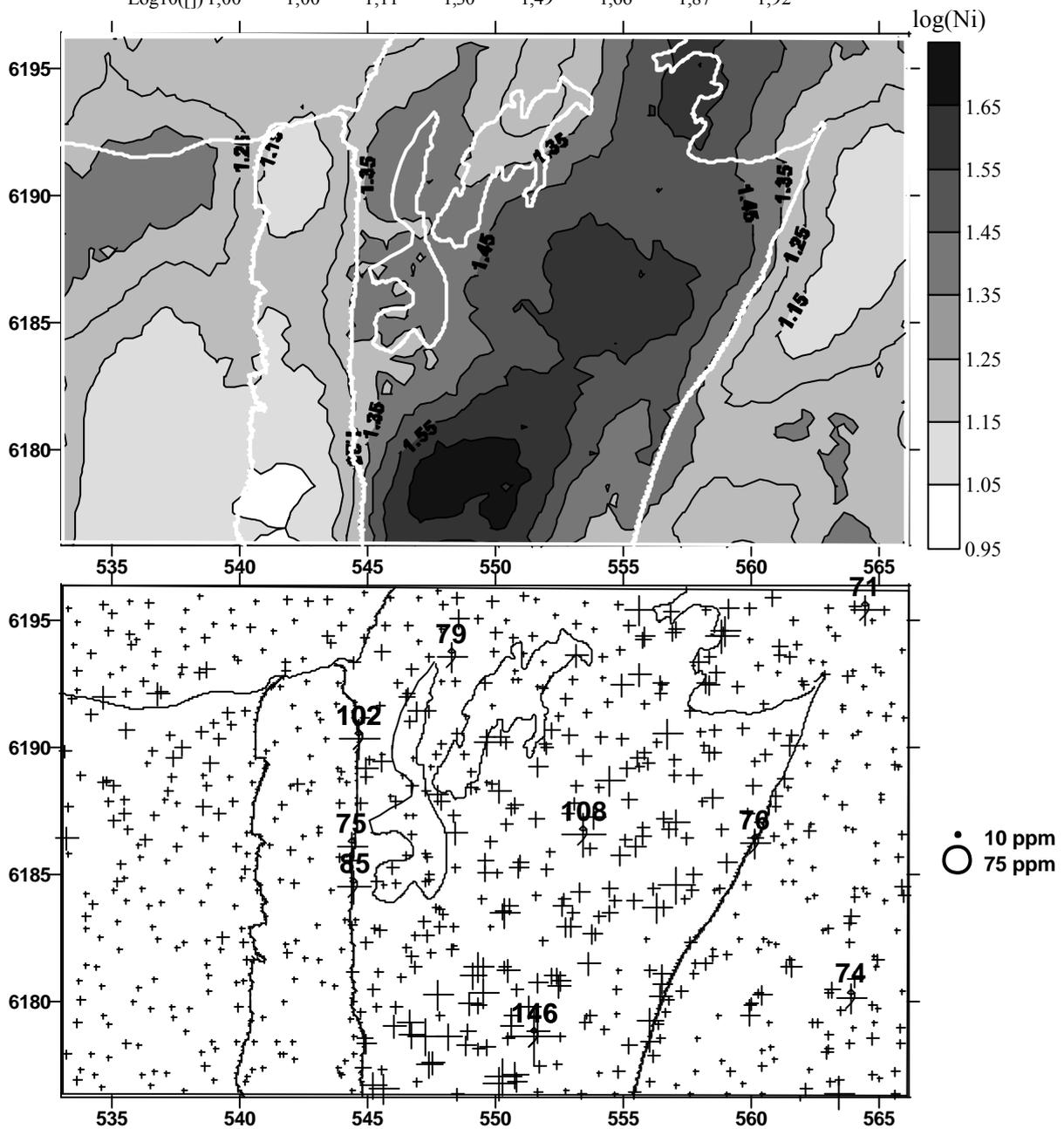


Figura 5.6 Distribución del Ni en muestras de superficie de la Hoja Fuente del Puma

5.7.- Bario

La concentración promedio de Ba es 617 ppm. El valor máximo es 3371 ppm y el mínimo 144 ppm. Si bien los valores log-transformados se acercan a una recta en el gráfico de probabilidad normal, los tests estadísticos (K-S y Sh-W) rechazan la hipótesis de normalidad.

El tipo de medio de muestreo no evidencia diferencias significativas en las concentraciones medias.

La figura 5.7 presenta la distribución de las concentraciones de Ba en la Hoja Fuente del Puma. Existen diferencias significativas en el test de Kruskal-Wallis entre las diferentes unidades geológicas. Se destacan las concentraciones mayores en la unidad 5 (Granitoides del Este) con una media de 931 ppm y las menores de la unidad 3 (grupo Lavalleja), con una media de 485 ppm. La incidencia del sustrato geológico es también claramente evidenciable en los mapas de isovalores y de símbolos (Fig. 5.7). Este comportamiento se explica muy bien por la similitud de comportamiento geoquímico en el ciclo profundo de Ba y K, donde el Ba tiende a concentrarse en los feldespatos alcalinos, por lo que son de esperarse mayores concentraciones en zonas donde predominan rocas graníticas y menores en zonas de rocas básicas.

La información litogeoquímica disponible destaca los elevados valores en Ba de los Granitoides de los Granitoides del Este (Unidad 5), que concuerda con que en esta Unidad se dan los mayores valores medios de Ba.

El rango de concentraciones de la línea de base, usando el criterio de definir el rango que contiene el 95% de las observaciones (P2.5 - P97.5) es 253 - 1442 ppm Ba.

El análisis multivariado muestra la correlación positiva más elevada con Pb ($r = 0.35$) y correlación negativa más destacadas con todos los elementos asociados a rocas básicas (Fe, Cu, Ni, V, Co, Cr) siendo la más negativa con Cu ($r = -0.36$).

El criterio de definir como anómalos los valores superiores a la mediana + 3 desviación estándar, permite reconocer 3 valores como anomalías probables (muestras 2202, 4314 y 4330 con 2022, 2632, y 3371 ppm de Ba respectivamente). El gráfico de probabilidad normal de log Ba, muestra 3 inflexiones, lo que indica la posible existencia de varias poblaciones y también destaca como anómalos a los 3 valores superiores. El box-plot por Unidades geológicas (Fig. 4.6) evidencia dos valores extremos anómalos, uno en la Unidad 4 y otro en la 5. Varios valores extremos presentes en la Unidad 3 podrían vincularse a la incidencia de litologías graníticas en la cuenca de aporte (obsérvese el mapa de símbolos en la figura 5.7).

El valor anómalo más elevado, de 3371 ppm, está vinculado a la unidad 4 (granito de Minas), en una zona de background geoquímico medio, y ubicado en la zona de una mineralización y antigua mina de Ba. El segundo valor anómalo, de 2632 ppm, se sitúa en una zona de background geoquímico elevado y no se conocen mineralizaciones asociadas.

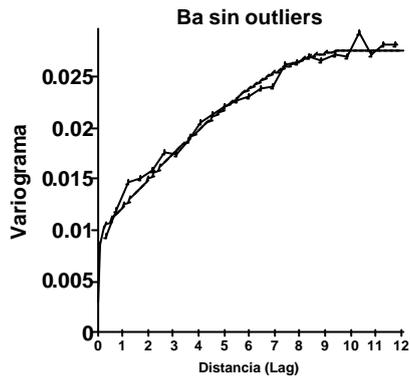
El variograma de Ba muestra un primer componente de bajo alcance (0.19 km), que se puede vincular a la baja movilidad en el ciclo superficial de este elemento y un segundo componente de alcance 10 km, y fuerte anisotropía de dirección 020° que se puede asociar a la distribución de las unidades geológicas principales.

Cuando se compara con los valores guía de la legislación Holandesa, los valores resultan notoriamente elevados 731 casos superan el valor guía de 200 ppm Ba y 263 superan el límite de intervención de 625 ppm Ba. Debe tenerse en cuenta que las

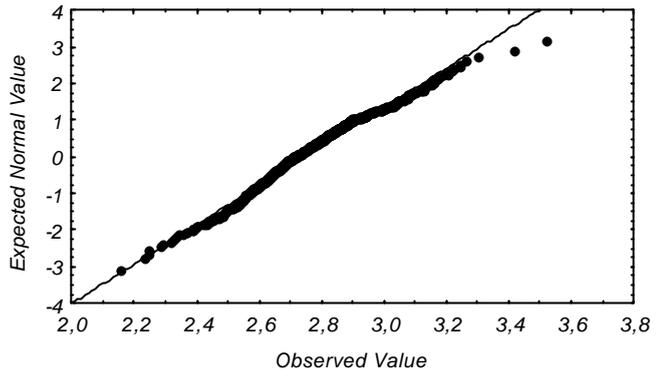
concentraciones reportadas por el Inventario Minero resultan sistemáticamente elevadas cuando se compara con el remuestreo realizado en este trabajo (ver capítulo 6).

Resultan solo ligeramente elevados en cambio cuando se comparan con la media geométrica en 4091 muestras de suelos de China de 450 ppm (Wei *et al. op. cit.*), y en 1218 suelos de EEUU de 440 ppm (Schacklette y Boerngen, *op. cit.*).

Bario



Normal Probability Plot de log(Ba ppm)



Cuantil	2,50%	10%	25%	50%	75%	90%	97,50%	99%	
Ba ppm	254	351	427	533	709	1017	1430	1661	
Log10([])		2,40	2,54	2,63	2,73	2,85	3,01	3,16	3,22

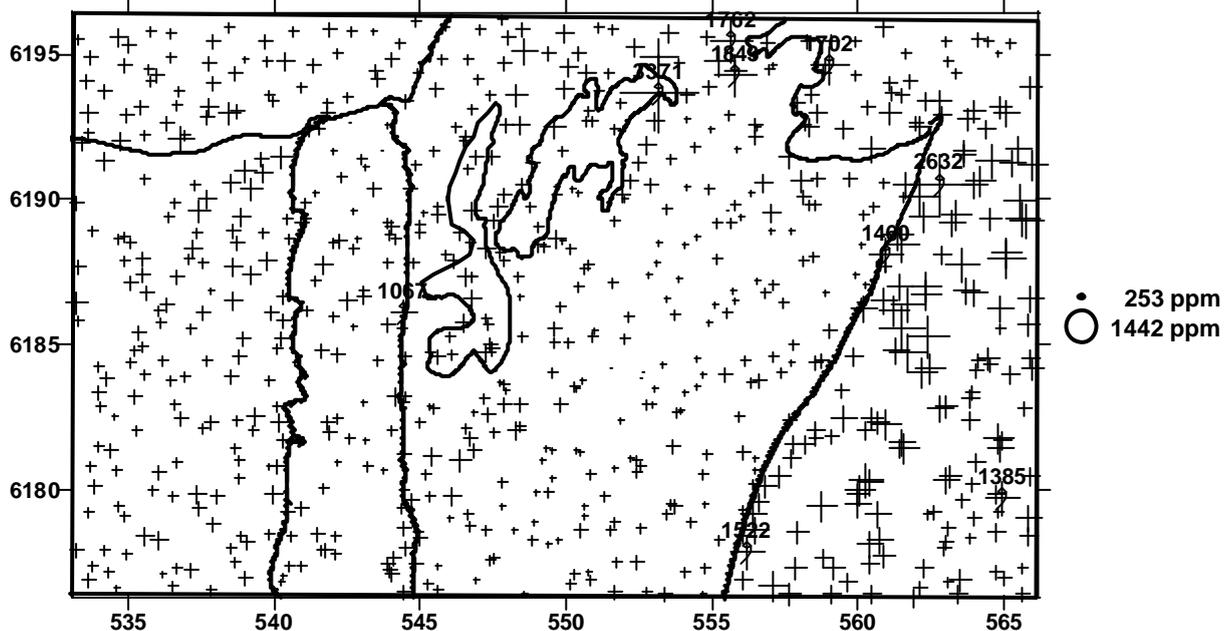
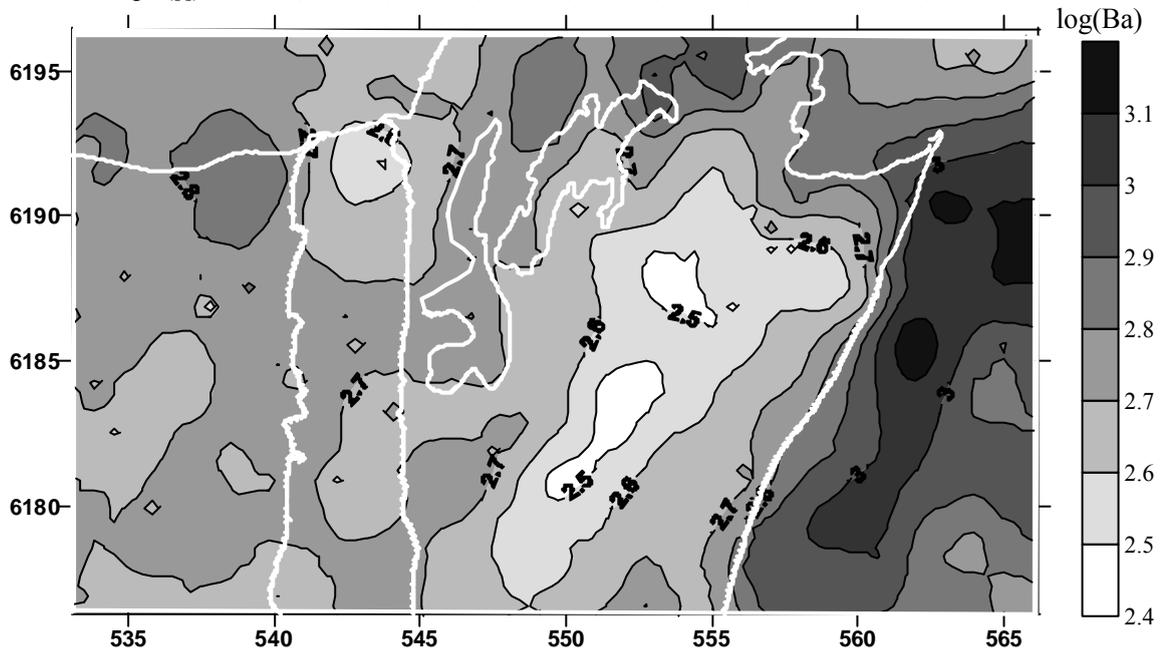


Figura 5.7 Distribución del Ba en muestras de superficie de la Hoja Fuente del Puma

5.8.- Fósforo

La concentración promedio de P es 489 ppm. El valor máximo es 2051 ppm y el mínimo 178 ppm. Si bien los valores log-transformados se acercan a una recta en el gráfico de probabilidad normal, los tests estadísticos (K-S y Sh-W) rechazan la hipótesis de normalidad. El gráfico de probabilidad normal muestra la existencia de una subpoblación anómala, cuyas concentraciones observadas son superiores a las esperadas. No obstante, la hipótesis de normalidad es corroborada solamente por el test de Kolmogorov-Smirnov luego de eliminar los *outliers* superiores.

El tipo de medio de muestreo evidencia diferencias significativas en las concentraciones medias. Las muestras correspondientes a suelos en flat (media 503 ppm) tienen *rank* medio significativamente mayores a los de las muestras correspondientes a suelos en fondo de vallecito y suelos (469 y 442 ppm respectivamente).

La figura 5.8 presenta la distribución de las concentraciones de P en la Hoja Fuente del Puma. El test de Kruskal-Wallis evidencia diferencias significativas en entre las diferentes unidades geológicas. Se destacan las concentraciones menores en la unidades 1 y 6 (Granitoides del Oeste y Cuenca de Santa Lucía) con medias de 389 y 385 ppm respectivamente y la ausencia de diferencias significativas entre las unidades 2, 3, 4 y 5. En los mapas de isovalores y de símbolos (Fig. 5.8) se destaca una zona asociada a los Granitoides del Este, con concentraciones claramente mayores, asociada a concentraciones también elevadas de Ba. En esta zona ocurre el valor máximo (2051 ppm P), anómalo en relación al Background y varios de los valores más elevados.

La información litogeoquímica disponible (Tabla 3.1) destaca la menor concentración de P en rocas de Sierra de Animas (0,03 – 0,01% P₂O₅) y la mayor en metabasaltos del Grupo Lavalaje (1,42% P₂O₅). No disponemos de una explicación

clara de por que las mayores concentraciones de las metavolcánicas básicas, no se reflejan en la concentración de las muestras de superficie.

El rango de concentraciones de la línea de base, usando el criterio de definir el rango que contiene el 95% de las observaciones (P2.5 - P97.5) es 227 - 963 ppm P.

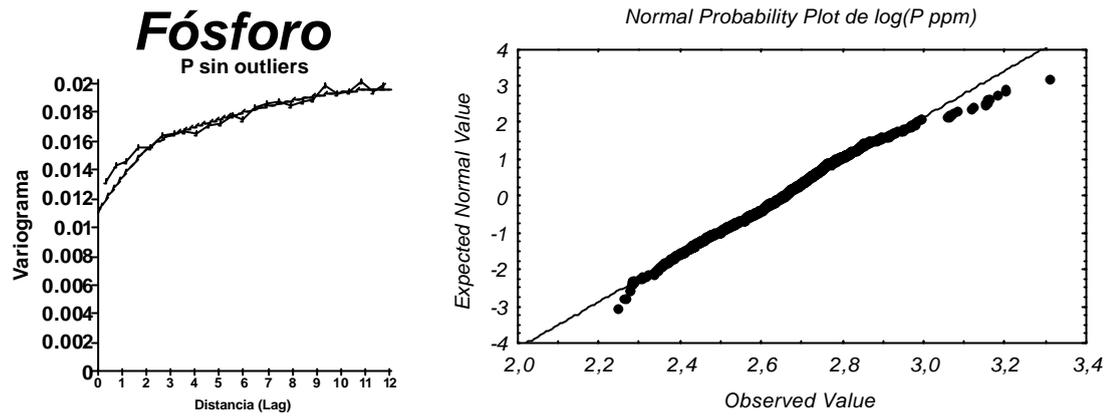
El análisis multivariado muestra la correlación positiva más elevada con Zn ($r = 0.54$) y moderada con Fe ($r = 0.42$) explicable por la tendencia de estos elementos a presentar concentraciones mayores en rocas básicas e intermedias y correlación moderada con Y ($r = 0.40$). Las correlaciones P-Y y P-Fe, pueden vincularse a la tendencia de hierro e ytrio de formar fosfatos. Pese a la asociación de los mayores valores de P con los mayores de Ba, el conjunto de datos no muestra una correlación P-Ba destacable ($r_{P-Ba} = 0.14$).

El criterio de definir como anómalos los valores superiores a la mediana + 3 desviación estándar, permite reconocer 6 valores como anomalías probables (muestras 242, 4282, 4281, 6250, 4286 y 4289 con 1425, 1439, 1456, 1538, 1596 y 2051 ppm de P respectivamente). El gráfico de probabilidad normal de log P, muestra 3 inflexiones, lo que indica la posible existencia de varias poblaciones y destaca como una población anómala a los 10 valores más elevados. El box-plot por Unidades geológicas (Fig. 4.6) destaca valores extremos en las Unidades 1 (Granitoides del oeste), 3 (Grupo Lavallega) y 5 (Granitoides del Este).

La anomalía más elevada (de 2051 ppm), está vinculada a una zona de background geoquímico en P elevado, ubicada en la zona norte de la unidad Granitoides del Este y se asocia a una concentración elevada de Ba (1473 ppm). Por otra parte uno de los valores más elevados de P (1538 ppm), ubicado en la unidad 3 se asocia a los valores mayores de Pb (325) y Zn (323). Los valores anómalos señalados no se asocian a mineralizaciones conocidas.

El variograma de P muestra un primer componente de mediano alcance (3 km), y un segundo componente de alcance 10 km, y isótropo.

El P es un macronutriente esencial en vegetales y animales. No se disponen de valores ambientales guía para este elemento pero debe considerarse que las concentraciones reportadas por el Inventario Minero resultan sistemáticamente más elevadas en las dos áreas que fueron remuestreadas en este trabajo (ver capítulo 6). Un exceso de este nutriente podría inducir deficiencias de Zn, Fe o Cu (Buckman y Brady, 1962), caso poco probable de acuerdo a todos los antecedentes que sobre este nutriente existen en el país.



Cuantil	2,50%	10%	25%	50%	75%	90%	97,50%	99%
P ppm	227	284	365	460	562	701	963	1283
Log10(□)	2,36	2,45	2,56	2,66	2,75	2,85	2,98	3,11

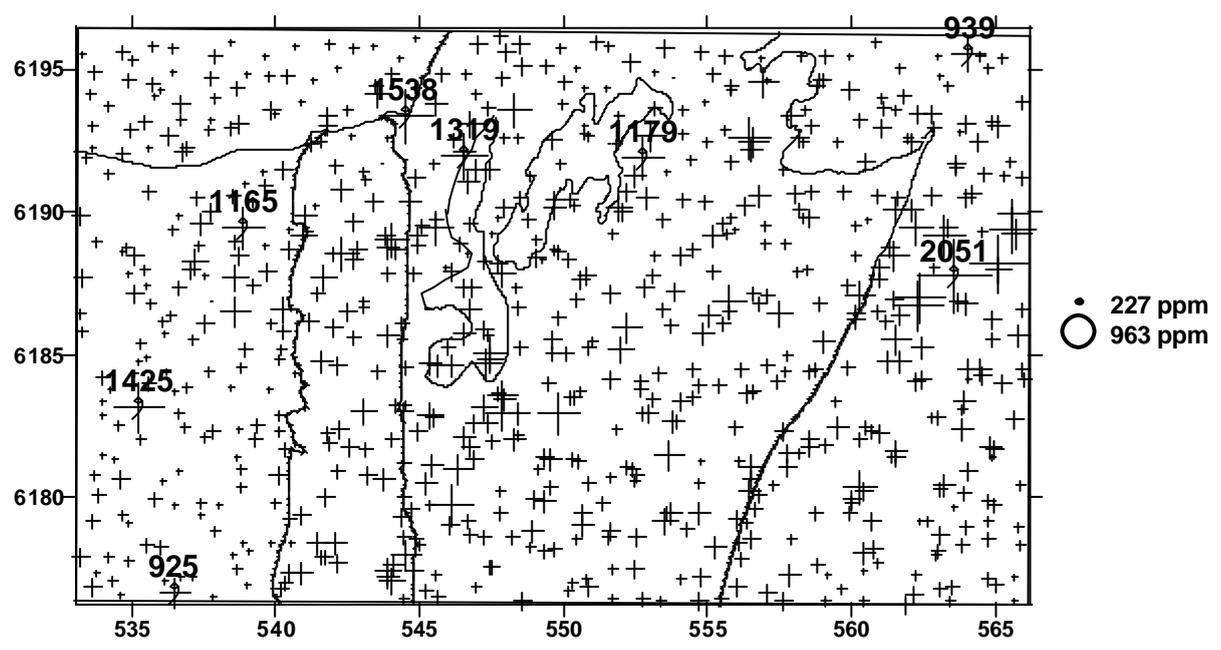
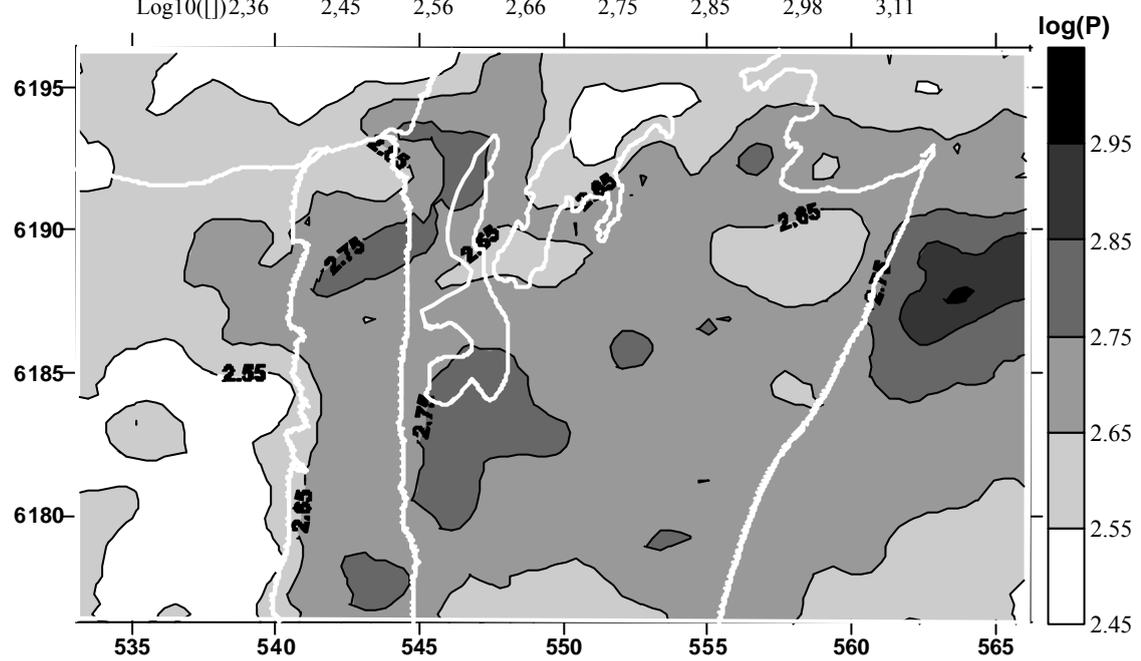


Figura 5.8 Distribución del P en muestras de superficie de la Hoja Fuente del Puma

5.9.- Ytrio

La concentración promedio de Y es 27.8 ppm. El valor máximo es 122 ppm y el mínimo 8 ppm. Los valores log-transformados muestran un quiebre en el gráfico de probabilidad normal, evidenciando la existencia de más de una población. Los tests estadísticos (K-S y Sh-W) rechazan la hipótesis de normalidad.

El tipo de medio de muestreo evidencia diferencias significativas en los *ranks* medios (promedio 35,6 ppm para muestras de lecho vivo; 28,1 ppm para suelos en flat; 27,4 ppm para muestras de fondo de vallecito y 26,7 ppm para suelos). Solamente entre los medios de muestreo 0 y 1 no se constatan diferencias significativas en el test de Kruskal-Wallis.

La figura 5.9 presenta la distribución de las concentraciones de Y en la Hoja Fuente del Puma. En los mapas de isovalores y de símbolos se destacan dos zonas de background mayor. La primera se asocia a las rocas alcalinas de la Unidad 2 (Sierra de las Animas) y la segunda se asocia a la porción centro norte de la unidad 5 (granitoides del Este). La información litogeoquímica disponible (Tabla 3.1) confirma mayores concentraciones de Y en rocas de Sierra de Animas, lo que concuerda con la mayor concentración media de las muestras de geoquímica de superficie de esta Unidad. El test de Kruskal-Wallis también evidencia diferencias significativas entre las diferentes unidades geológicas. Se destacan las concentraciones mayores en la unidad 2 (Sierra de las Animas) con una media de 40 ppm y los bajos valores de las unidades: 1, Granitoides del oeste (22.39 ppm) y 6, Cuenca de Santa Lucía (22.44 ppm).

El rango de concentraciones de la línea de base, usando el criterio de definir el rango que contiene el 95% de las observaciones (P2.5 - P97.5) es 14 - 65 ppm Y.

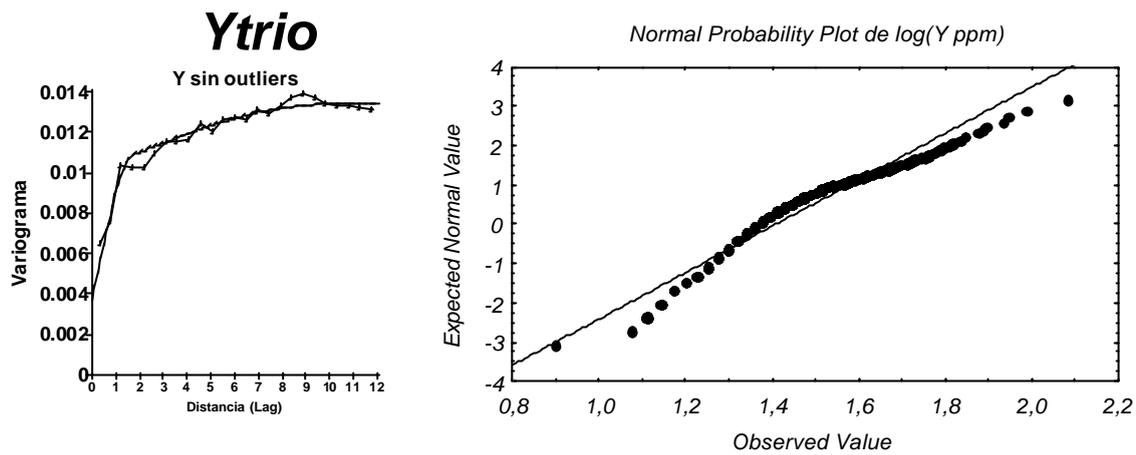
El análisis multivariado muestra la correlación positiva más elevada con Zn ($r = 0.47$), y moderada con P ($r = 0.40$) y Fe ($r = 0.37$). Las correlaciones P-Y, pueden vincularse a la tendencia de Ytrio de formar fosfatos.

El criterio de definir como anómalos los valores superiores a la mediana + 3 desviación estándar, permite reconocer 9 valores como anomalías probables (muestras 6273, 2202, 300, 2292, 6372, 6253, 2195, 6355 y 6252 con 76, 76, 78, 79, 87, 87, 89, 98 y 122 ppm de Y respectivamente). El gráfico de probabilidad normal de log Y, muestra una fuerte inflexión, lo que indica la existencia de al menos 2 poblaciones y destaca como relativamente anómalo únicamente al valor más elevado. El box-plot por Unidades geológicas (Fig. 4.6) señala varios valores extremos; uno en la Unidad 2 (Sierra de las Animas) y varios en las unidades 1 (Granitoides del Oeste) y 3 (Grupo Lavalleja) que parecen vincularse a la incidencia de el Complejo Sierra de las Animas y en menor medida el Granito de Minas en la cuenca de aporte.

El valor anómalo más destacado, de 122 ppm, vinculado a una zona de background geoquímico en Y elevado, se asocia a las rocas alcalinas de la formación Sierra de Animas. Los valores anómalos señalados no se asocian a mineralizaciones conocidas.

El variograma de Y muestra un primer componente de mediano alcance (1.86 km), y un segundo componente de alcance 10 km, anisótropo vinculable a la distribución de las litologías.

Los valores de Y reportados por el Inventario Minero son ligeramente más elevados que los hallados en el remuestreo realizado en este trabajo (ver capítulo 6). No se disponen de valores guía ambientales para este elemento, ni se conocen evaluaciones sobre su esencialidad o toxicidad.



Cuantil	2,50%	10%	25%	50%	75%	90%	97,50%	99%
Y ppm	14	17,6	20	24	30	44,4	64,6	76
Log10([])	1,15	1,25	1,30	1,38	1,48	1,65	1,81	1,88

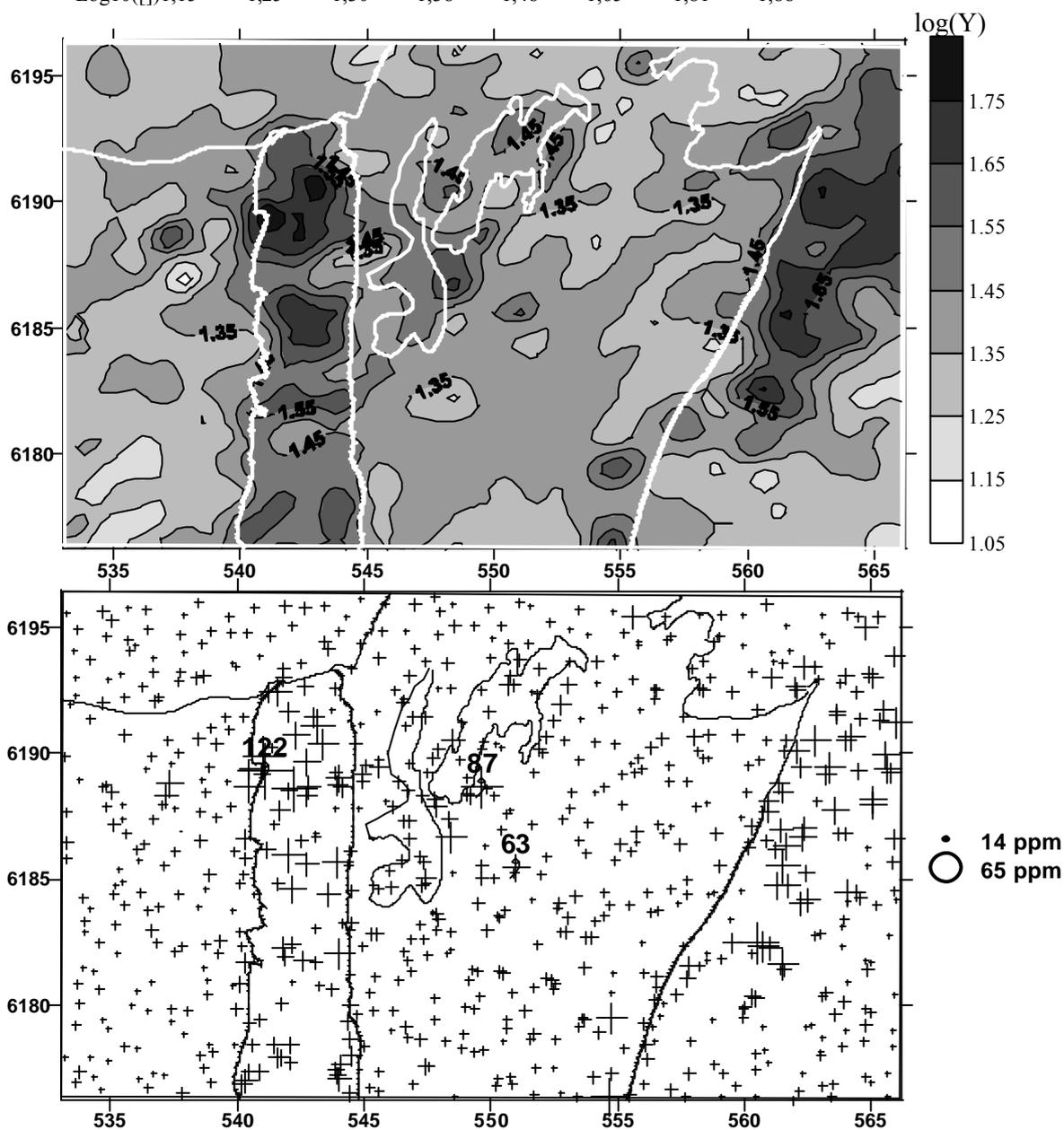


Figura 5.9 Distribución del Y en muestras de superficie de la Hoja Fuente del Puma

5.10.- Vanadio

La concentración promedio de V es 77.5 ppm, con un valor máximo de 337 y un mínimo de 10 ppm. Se presenta un solo caso de concentración inferior al límite de detección (10 ppm). Los valores log-transformados se acercan a una recta en el gráfico de probabilidad normal, pero los tests estadísticos (K-S y Sh-W) rechazan la hipótesis de normalidad aún después de remover los *outliers*.

El tipo de medio de muestreo no evidencia diferencias significativas en las concentraciones medias.

La figura 5.10 presenta la distribución de las concentraciones de V en la Hoja Fuente del Puma. Los mapas de símbolos y de isovalores (Fig. 5.10) muestran que los valores mayores tienden a asociarse con los términos metaígneos del Grupo Lavalleja. El test de Kruskal-Wallis confirma diferencias significativas entre las diferentes Unidades geológicas. Se destacan las unidades 3 y 6 (Grupo Lavalleja y Cuenca de santa Lucía), con concentraciones medias significativamente mayores (98.20 ppm y 82.22 ppm) a las restantes unidades, con concentraciones medias de 69 ppm (Granitoides del Oeste), 59 ppm (Sierra de las Animas), 74 ppm (Granito de Minas) y 59 ppm (Granitoides del Este). La información litogeoquímica (Tabla 3.1) destaca a los metagabros por sus mayores concentraciones en vanadio y cobalto, coherente con los mayores valores medios de estos elementos en las muestras de superficie de la Unidad 3 (Grupo Lavalleja).

El rango de concentraciones de la línea de base, usando el criterio de definir el rango que contiene el 95% de las observaciones (P2.5 - P97.5) es 37 - 165 ppm V.

El análisis multivariado muestra correlaciones positivas elevadas con Fe, Cu, Ni, Co y Cr ($r > 0.5$) y negativa con Ba ($r = -0.28$). Las correlaciones de V con Co, Ni, Cu

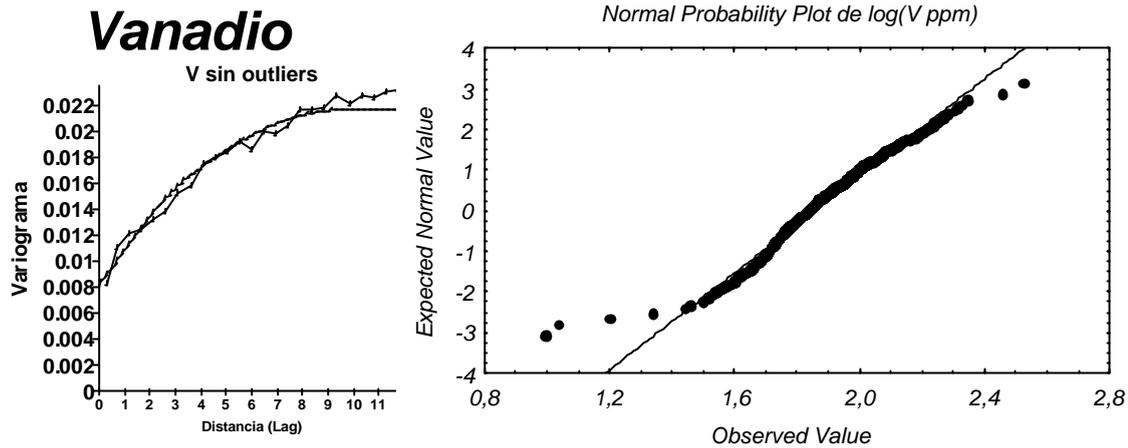
y Cr se pueden explicar por la tendencia de estos elementos de presentar mayores concentraciones en rocas básicas.

El criterio de definir como anómalos los valores superiores a la mediana + 3 desviación estándar, permite reconocer 3 valores como anomalías probables (muestras 2320, 6243 y 4193 con 224, 289 y 337 ppm de V respectivamente). El gráfico de probabilidad normal de log V, muestra 2 fuerte inflexiones, lo que indica la existencia de al menos 3 poblaciones y destaca como anómalos a los 2 valores más elevados. El box-plot por Unidades geológicas (Fig. 4.6) destaca a 2 valores extremos, asociados a la Unidad 3 (Grupo Lavallega). Los extremos observados en la Unidad 2 (Sierra de las Animas) y 5 Granitoides del Este están vinculadas probablemente a un factor litológico en la cuenca de aporte.

Los dos mayores valores anómalos (337 y 289 ppm V), ubicados en la Unidad 3, se asocian a valores elevados de Zn, Cu y As. El primero se asocia a la mineralización de la antigua zona Chape y el segundo no se vincula a mineralizaciones conocidas. Ambos valores se asocian a rocas básicas (metagabros) del grupo Lavallega.

El variograma de V muestra un primer componente de mediano alcance (4.76 km), y un segundo componente de largo alcance y fuerte anisotropía de dirección 015° que se puede asociar a la distribución de las unidades geológicas principales. El variograma de este elemento es muy similar al del Cu.

El V es considerado un micronutriente esencial (Siegel, 2002). Desde el punto de vista ambiental 642 muestras (87,1%) superan el valor Guía (50 ppm de V), mientras que ninguna supera el valor límite, del *Geological Survey of Finland* ($L_2 = 500$ ppm V). Además, los valores de V reportados por el Inventario Minero son ligeramente más elevados que los hallados en el remuestreo realizado en este trabajo (ver capítulo 6).



Cuantil	2,50%	10%	25%	50%	75%	90%	97,50%	99%
V ppm	37	48	56	70	91	116,4	164,6	188
Log10(\square)	1,57	1,68	1,75	1,85	1,96	2,07	2,22	2,27

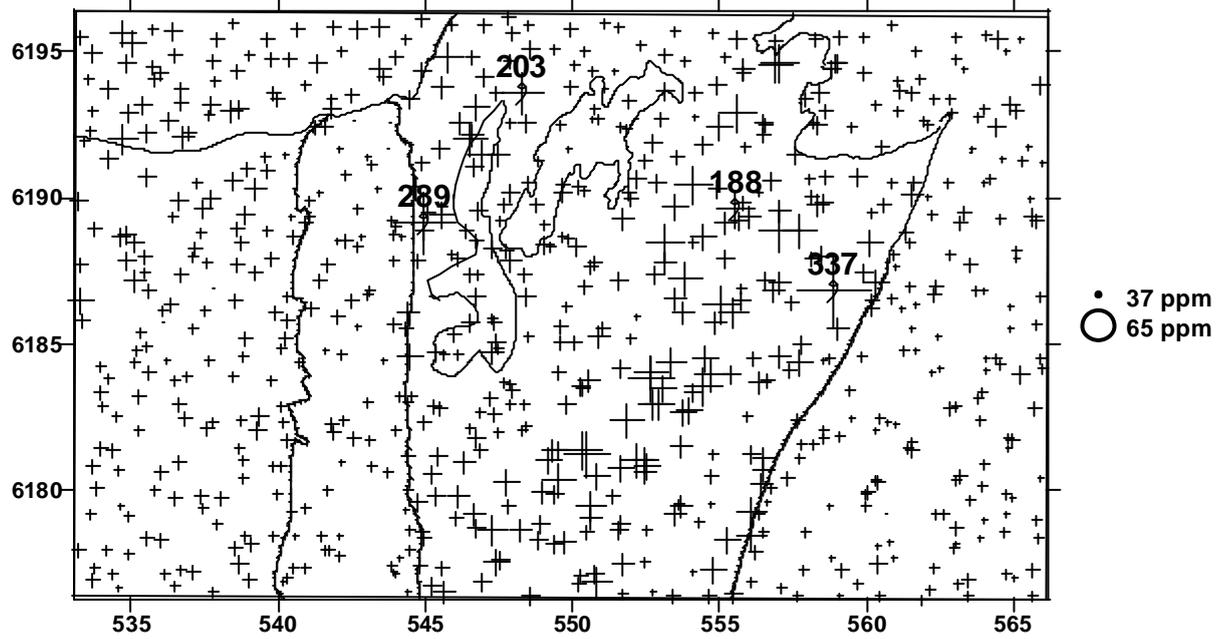
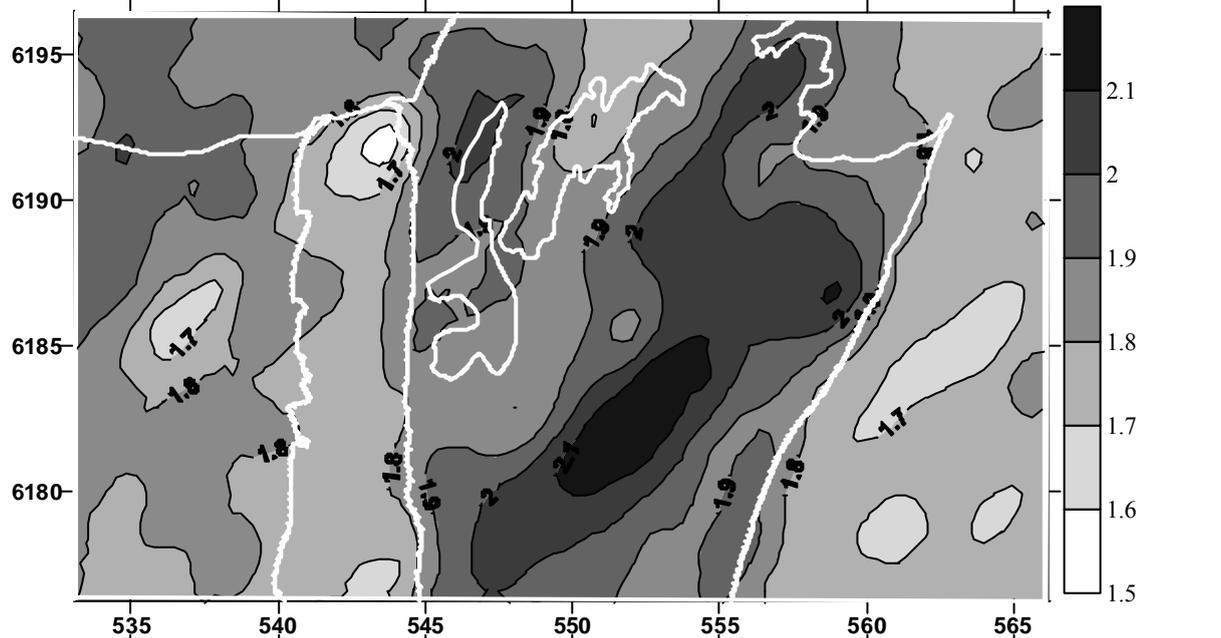


Figura 5.10 Distribución del V en muestras de superficie de la Hoja Fuente del Puma

5.11.- Cobalto

La concentración promedio de Co es 22.2 ppm, con un valor máximo de 62 y un mínimo de 20 ppm, correspondiente al límite de detección analítico. En 27 casos la concentración resultó inferior al límite de detección. Si bien los valores log-transformados se acercan a una recta en el gráfico de probabilidad normal, los tests estadísticos (K-S y Sh-W) rechazan la hipótesis de normalidad.

El tipo de medio de muestreo evidencia diferencias significativas en las concentraciones medias. El medio de muestreo 3 (suelos), presenta rangos medios significativamente inferiores (19,5 ppm) a los demás medios (20, 22,7 y 21,9 ppm).

La figura 5.11 muestra la distribución del Co en la Hoja Fuente del Puma. El test de Kruskal-Wallis confirma diferencias significativas entre Unidades geológicas. Se destacan las unidades 3 y 6 (Grupo Lavalleya y Cuenca de santa Lucía), con concentraciones medias significativamente mayores (27,2 ppm y 25,4 ppm) a las restantes unidades. Los mapas de símbolos y de isovalores (Fig. 5.11) muestran que los valores mayores tienden a asociarse con los términos metaígneos del Grupo Lavalleya. La información litogeoquímica (Tabla 3.1) destaca a los metagabros por sus mayores concentraciones en vanadio y cobalto, lo que es coherente con que los mayores valores medios de estos elementos se presenten en las muestras de la Unidad 3 (Grupo Lavalleya).

El rango de concentraciones de la línea de base, usando el criterio de definir el rango que contiene el 95% de las observaciones (P2.5 - P97.5) es 10 - 42 ppm Co.

El análisis multivariado muestra correlaciones positivas elevadas con Fe, Mn, Cu, Ni, V y Cr ($r > 0.5$) y negativa con Ba ($r = -0.25$). Las correlaciones Co con V, Ni, Cu y Cr se pueden explicar por la tendencia de estos elementos de presentar mayores concentraciones en rocas básicas, mientras que la correlación con Mn se vincula a la

tendencia del Co de fijarse asociado a los óxidos de Manganeseo (Rankama y Sahama, 1962)

El criterio de definir como anómalos los valores superiores a la mediana + 3 desviación estándar, permite reconocer un único valor como anomalía probable (muestra 6243 con 62 ppm de Co). El gráfico de probabilidad normal de log Co, no evidencia valores observados superiores a los esperados en una distribución normal. El box-plot por Unidades geológicas (Fig. 4.6) muestra valores extremos solamente en las Unidades 2 (Sierra de las Animas) y 5 (Granitoides del Este), los que se deben presumiblemente a influencia de litologías básicas en la cuenca de aporte.

Los valores mayores de Co (62 y 53 ppm), se asocian a valores elevados de Zn, Cu, As y V. El primer valor no se vincula a mineralizaciones conocidas mientras que el segundo se asocia a la mineralización de la antigua zona Chape. Ambos valores se asocian a rocas básicas (metagabros) del grupo Lavallega.

El variograma de Co muestra un primer componente de mediano alcance (1,4 km), y un segundo componente de largo alcance y fuerte anisotropía de dirección 015° que se puede asociar a la distribución de las unidades geológicas principales. El variograma de este elemento es similar al del V.

El Co es un micronutriente esencial en animales y plantas (Adriano, 1986). El exceso puede causar fallas cardíacas (Selinus y Frank, 2000). Desde el punto de vista ambiental 7 muestras (0,9%) superan el valor Guía (50 ppm de Co), en tanto que ninguna supera el valor límite, del *Geological Survey of Finland* ($L2 = 200$ ppm Co). Houda *et al.* (1996), señalan para la legislación holandesa un valor guía de 20 ppm y un límite de intervención de 240 ppm Co. Las concentraciones medias en el área pueden considerarse entonces como normales, El Inventario Minero reporta valores de Co

ligeramente más elevados que los hallados en el remuestreo realizado en este trabajo (ver capítulo 6).

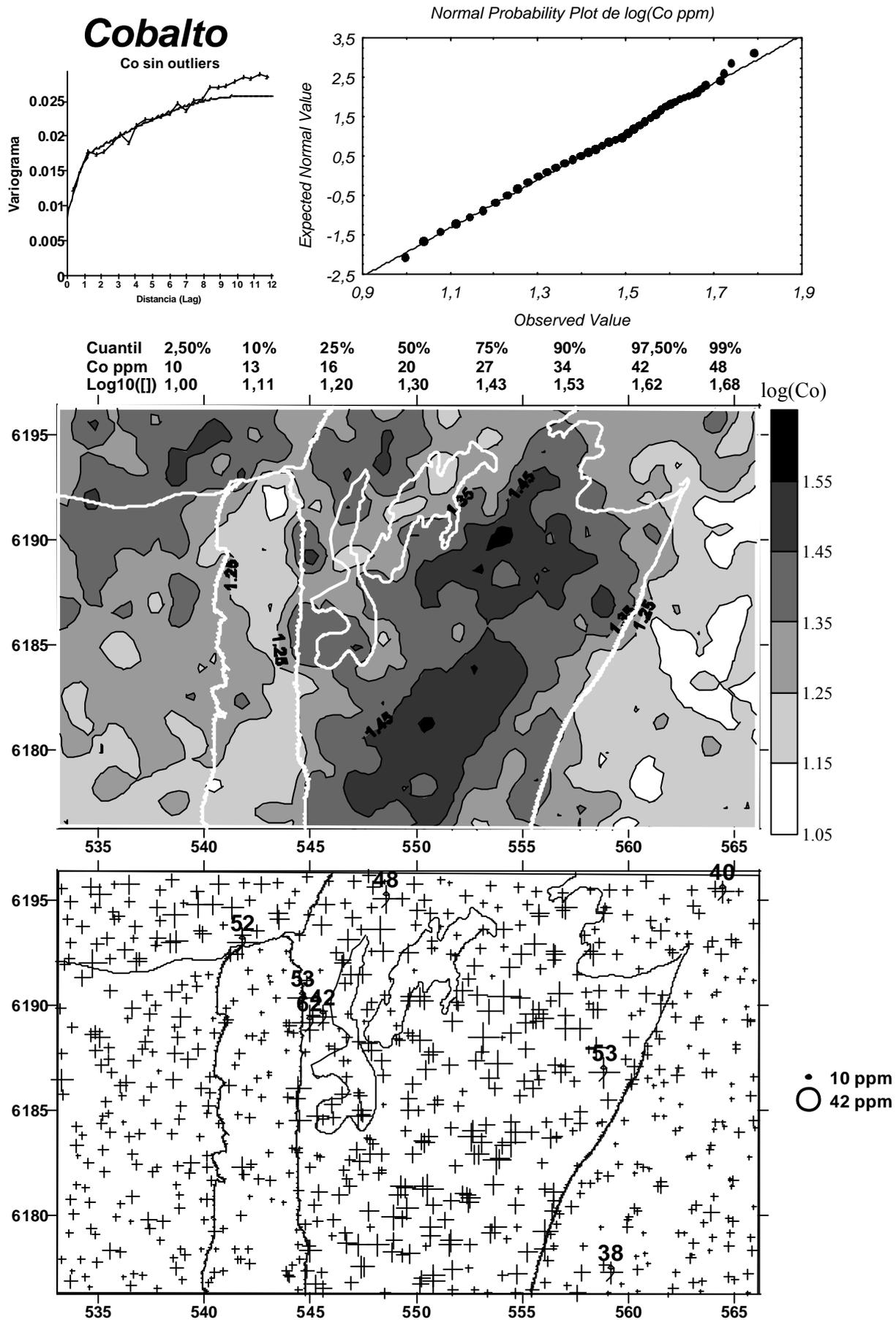


Figura 5.11 Distribución del Co en muestras de superficie de la Hoja Fuente del Puma

5.12.- Cromo

La concentración promedio de Cr es 49,9 ppm, con un valor máximo de 242 y un mínimo de 10 ppm, correspondiente al límite de detección analítico. Cinco casos presentan concentraciones inferiores al límite de detección. Los valores log-transformados se acercan a una recta en el gráfico de probabilidad normal, y los tests estadísticos (K-S y Sh-W) permiten aceptar la hipótesis de normalidad.

El tipo de medio de muestreo no evidencia diferencias significativas en las concentraciones medias.

La figura 5.12 muestra la distribución del Cr en las muestras de superficie de la Hoja Fuente del Puma. El test de Kruskal-Wallis evidencia diferencias significativas entre Unidades geológicas. Se destaca la unidad 2 (Sierra de las Animas), con concentraciones medias significativamente menores (31.27 ppm) a las restantes unidades (Granitoides del Oeste: 41,5 ppm; Grupo Lavalleja: 62,1 ppm; Granito de Minas: 42,9 ppm; Granitoides del Este: 42,6 ppm y Cuenca de Santa Lucía: 64,9 ppm). Los mapas de símbolos y de isovalores (Fig. 5.12) muestran que los valores mayores tienden a asociarse con los términos metaígneos del Grupo Lavalleja. La información litogeoquímica destaca a las metavolcánicas básicas por sus mayores concentraciones en cromo, coherente con los mayores valores medios de este elemento en las muestras de la Unidad 3 (Grupo Lavalleja).

El rango de concentraciones de la línea de base, usando el criterio de establecer el rango que contiene el 95% de las observaciones (P2.5 - P97.5) es 15 - 130 ppm Cr.

El análisis multivariado muestra correlaciones positivas elevadas con Fe, Cu, Ni, V y Co ($r > 0.5$) y negativa con Ba e Y ($r = -0.09$). Las correlaciones Cr con V, Ni, Cu y Co se pueden explicar por la tendencia de estos elementos de presentar mayores concentraciones en rocas básicas.

El criterio de definir como anómalos los valores superiores a la mediana + 3 desviación estándar, permite reconocer dos valores como anomalías probables (muestra 368 y 6307 con 220 y 242 ppm de Cr). El gráfico de probabilidad normal de log Cr, no evidencia valores observados superiores a los esperados en una distribución normal.

Los dos valores anómalos, se asocian a valores elevados de V. No se vinculan a mineralizaciones conocidas. Ambos valores se asocian a rocas básicas del grupo Lavalleja.

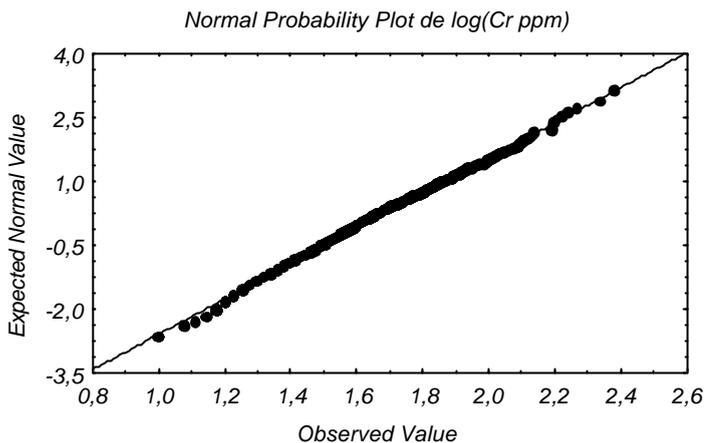
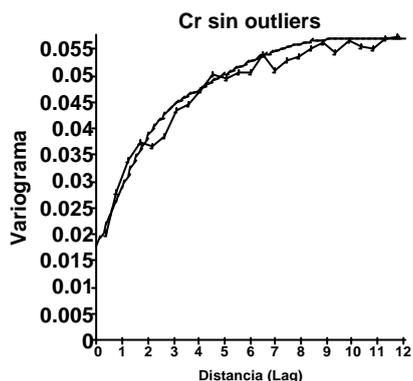
El variograma de Cr muestra un primer componente de mediano alcance (3.06 km), y un segundo componente de largo alcance y fuerte anisotropía de dirección 025° que se puede asociar a la distribución de las unidades geológicas principales. El variograma de este elemento es similar al de Co y V.

Kabata-Pendias *et al.* (1992) señalan valores medios para Europa variables entre 10 ppm (en podzoles) y 220 ppm (media de varios tipos de suelos) y una media mundial en suelos no contaminados de 75 ppm. Según Oliver (1997), la forma predominante en los suelos es Cr^{III}. Kabata-Pendias *et al.* (1992) señalan valores medios para Europa variables entre 5 ppm y 44 ppm y una media mundial en suelos no contaminados de 22 ppm. Wei *et al.* (*op. cit.*) indican una media geométrica de 4091 muestras de suelos de China de 53,9 ppm y Schacklette y Boerngen (*op. cit.*) para 1218 de muestras de EEUU una media geométrica de 37 ppm. En relación a estos parámetros, los valores medios del área pueden considerarse normales.

El Cr fue reconocido como esencial en la dieta humana (Jeejeebhoo, 1977, citado por Oliver, 1997) aunque los requerimientos mínimos son desconocidos, mientras que el Cr^{VI} tiene efectos cancerígenos. Desde el punto de vista ambiental 50 muestras (9,8%) superan el límite propuesto por Beak (100 ppm de Cr según Baudo *et al.*, 1990, igual al valor Guía del *Geological Survey of Finland*), en tanto que ninguna

supera el valor límite L2 del *Geological Survey of Finland* (400 ppm Cr). Debe considerarse al evaluar estos valores que las concentraciones de Cr reportados por el Inventario Minero son sistemáticamente superiores, casi el doble, que las halladas en el remuestreo realizado en este trabajo (ver capítulo 6).

Cromo



Cuantil	2,50%	10%	25%	50%	75%	90%	97,50%	99%
Cr ppm	15	21	30	41	62	88	130	158
Log10(□)	1,19	1,32	1,48	1,61	1,79	1,94	2,11	2,20

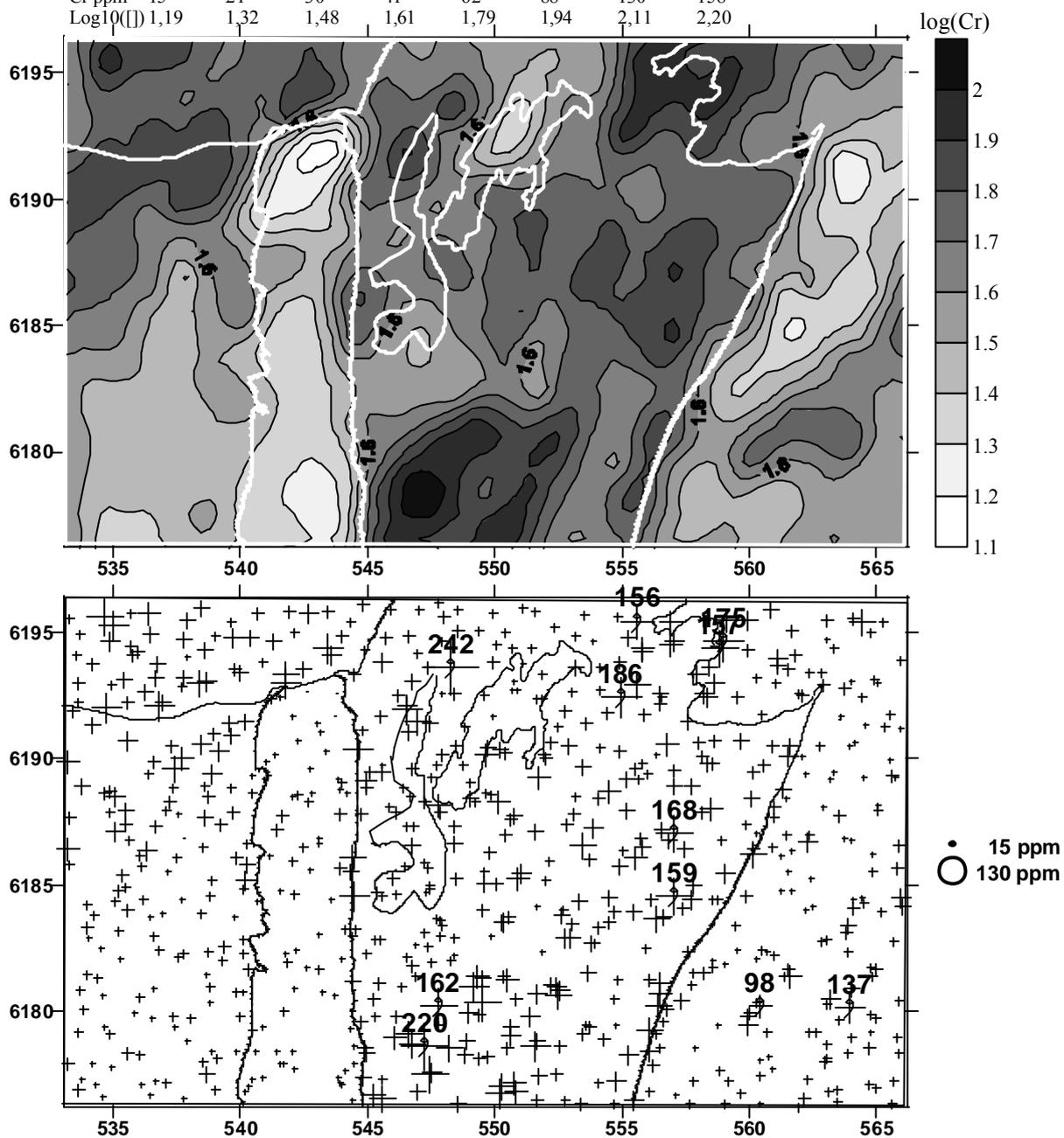


Figura 5.12 Distribución del Cr en muestras de superficie de la Hoja Fuente del Puma

5.13.- Arsénico

Pese a que el análisis de duplicados y réplicas analíticas realizado por Spangenberg (1986), evidencia la baja precisión de las determinaciones analíticas para este elemento, se analizará la información existente, dada la significación ambiental que elevados tenores de este elemento podrían tener entre otras cosas en la salud humana.

La concentración promedio de As sería, según los datos del Inventario Minero 39 ppm, con un valor máximo de 153 y un mínimo de 20 ppm, correspondiente al límite de detección analítico. Los valores log-transformados si bien se acercan a una recta en el gráfico de probabilidad normal, evidencian un importante porcentaje de valores por debajo del límite de detección (72 casos). Los tests estadísticos (K-S y Sh-W) rechazan la hipótesis de normalidad.

Los valores de As señalados son considerablemente elevados, Chen *et al.* (1999) reportan valores entre 0.01 y 50.6 en suelos de Florida (EEUU) y citan medias geométricas en 4091 muestras de suelos de China de 9.2 ppm (Wei *et al. op. cit.*), y en 1218 de EEUU de 5.2 ppm (Schacklette y Boerngen, *op. cit.*).

El rango de concentraciones de la línea de base, usando el criterio de definir el rango que contiene el 95% de las observaciones (P_{2,5} - P_{97,5}) sería 20 - 65 ppm As, por lo que un porcentaje importante de puntos superarían el valor guía de 29 ppm de As y aún el límite de intervención de 55 ppm As utilizados por ejemplo por la legislación en Holanda (Houba *et al.*, 1996).

En la figura 5.13 se puede observar que las concentraciones mayores de As están asociadas a las litologías del Grupo Lavallega. Dada la relevancia ambiental que podrían tener elevados valores de As en el ambiente se tuvo en consideración la confirmación de estas concentraciones a la hora de seleccionar un área piloto para realizar remuestreos. Los resultados del remuestreo realizado, si bien carecen de buena reproductibilidad

analítica, por las limitaciones del método ICP para el análisis de As y la cercanía de las concentraciones analizadas al límite de detección, confirman que las concentraciones de As reportadas por el Inventario Minero para la Hoja Fuente del Puma no pueden considerarse confiables y son exageradamente elevadas.

Arsenico

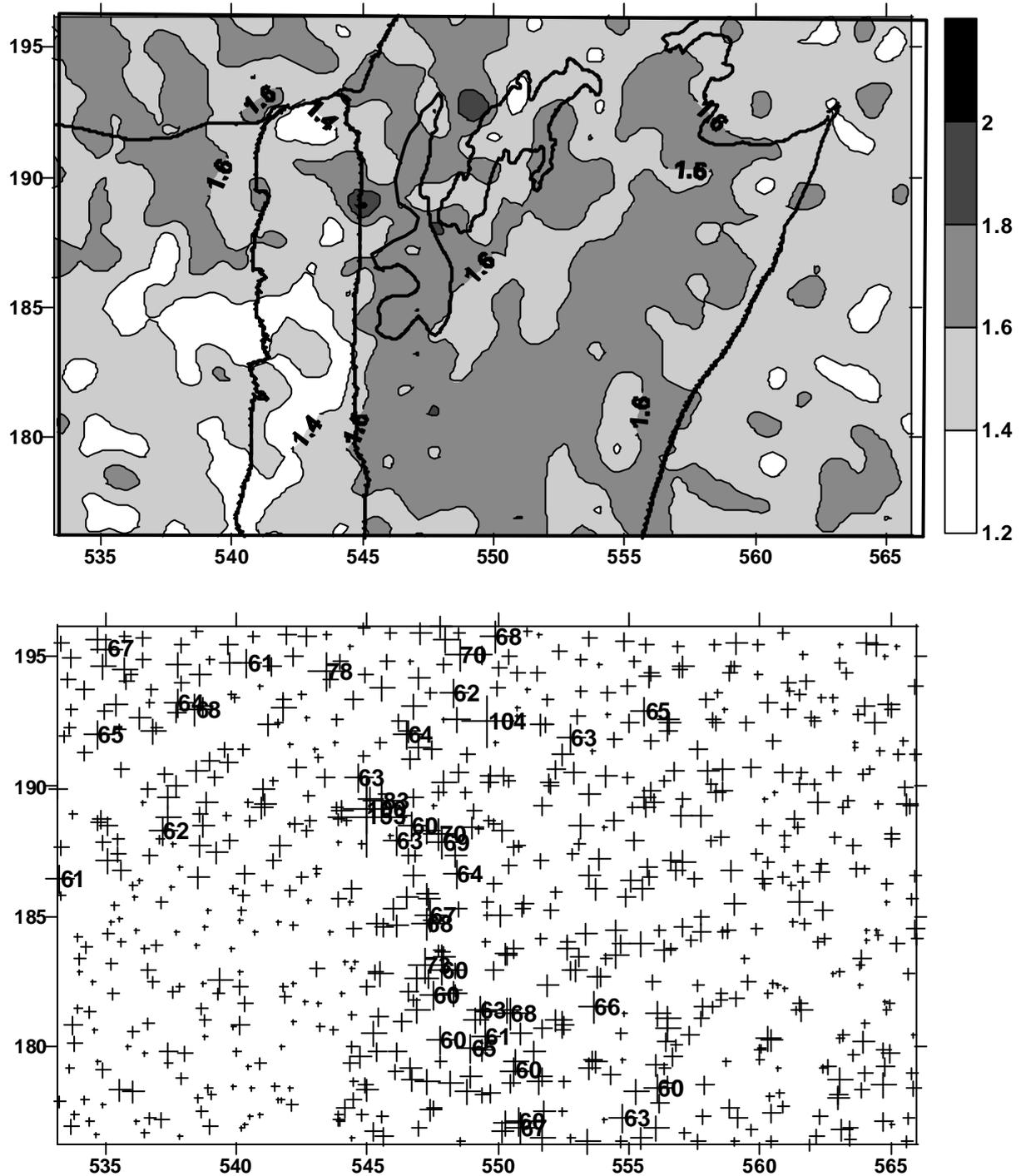


Figura 5.13 Distribución del As en muestras de superficie de la Hoja Fuente del Puma. Dada la baja precisión la información debe considerarse solo de modo cualitativo.

5.14.- Factores del análisis estadístico multivariado

El análisis multivariado permite resumir un conjunto de variables correlacionadas en factores que expresan la asociación entre estas variables. En el análisis de componentes principales (*Q-mode*), cada caso (punto muestreado) adquiere un *score* para cada uno de los factores. Los *scores* así obtenidos pueden ser cartografiados como cualquier otra variable geoquímica. 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.

5.14.1.- Factor 1

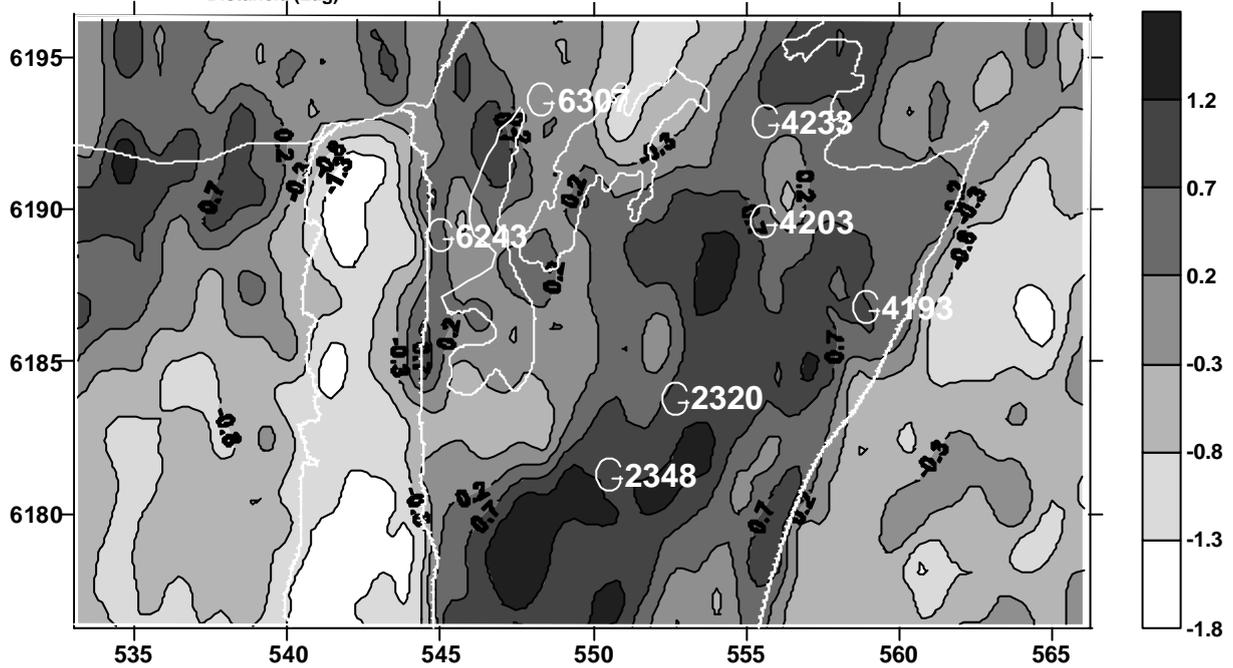
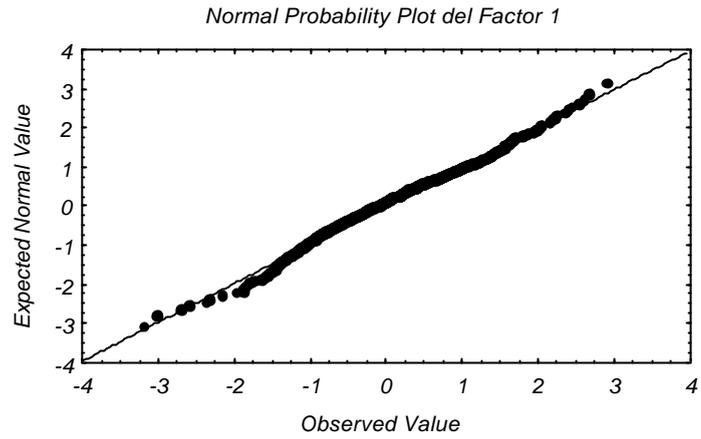
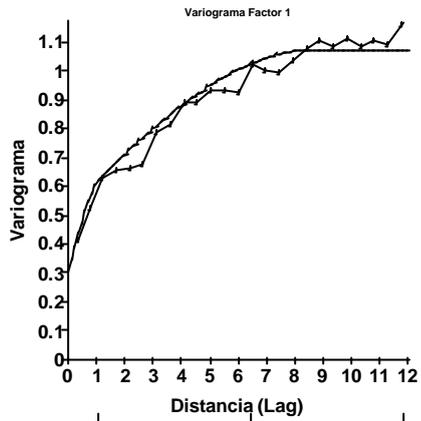
El Factor o Componente Principal 1 (ver capítulo 3, análisis multivariado), explica el 42% de la variancia total y presenta contribuciones (*factor loadings*) principalmente de Fe, Cu, Ni, V, Co y Cr. La distribución espacial del factor 1 se correlaciona muy bien con las unidades geológicas del *bedrock*, los mayores valores de este factor se asocian a las rocas básicas (metalavas y metagabros) presentes en el Grupo Lavalleja, mientras que los menores valores se asocian a la formación Sierra de las Animas y a los Granitoides del Este (ver Fig. 5.14).

Las principales anomalías del factor 1, correspondientes a los mayores residuos positivos de la superficie obtenida por krigeo (ver Tabla 5.1), coinciden en general con los mayores *scores* en ese componente y se asocian también a las rocas básicas. Corresponden a anomalías multielemento en Fe, Cu, Ni, V, Co y Cr. El caso 4193 corresponde a una muestra cercana a las escombreras de la antigua Mina Chape, mientras que el caso 6243 corresponde a la mayor anomalía de As (153 ppm).

Muestra	Score Factor 1	Fe	Mn	Pb	Zn	Cu	Ni	Ba	P	Y	V	Co	Cr
6243	2,99	13,28	2940	37	115	219	53	514	580	38	289	62	86
2348	2,63	12,1	1476	23	113	105	59	276	474	28	214	53	93
4193	2,55	13,29	1407	17	117	162	32	271	498	30	337	53	38
6307	2,44	10,69	1728	31	112	70	79	877	997	34	203	46	242
4203	2,37	11,77	1745	24	114	97	37	174	448	18	188	47	53
2320	2,36	12,6	1178	18	84	89	46	198	417	26	224	46	68
Media		6,11	1084	26	81	32	25	617	489	28	77	22	50

Tabla 5.1 *Scores* del Factor 1 y media general de la Hoja Fuente del Puma.

Factor 1



CP1

% var. expl.	42,37
Fe	0,38
Mn	0,15
Pb	0,08
Zn	0,16
Cu	0,38
Ni	0,89
Ba	-0,04
P	0,07
Y	-0,13
V	0,51
Co	0,49
Cr	0,94
Var. expl	2,54
Prop. total	0,21

Figura 5.14 Distribución del score del Factor 1 en muestras de superficie de la Hoja Fuente del Puma y mayores residuos del krigeo.

5.14.2.- Factor 2

El Factor o Componente Principal 2 (ver Cáp. 3, análisis multivariado), explica el 16% de la variancia total y presenta contribuciones (*factor loadings*) principalmente de Pb, Zn, Ba, P e Y. La distribución espacial del factor 2 se correlaciona muy bien con las unidades geológicas del *bedrock*, los mayores valores de este factor se asocian a las rocas ácidas (formación Sierra de las Animas y granitoides del Este), mientras que menores valores se asocian a las restantes unidades geológicas (ver Fig. 5.15).

Las principales anomalías del factor 2, correspondientes a los mayores residuos positivos de la superficie obtenida por krigeo (ver Tabla 5.2), se asocian en general a valores altos en este factor en relación a su entorno y en general no coinciden con los *scores* más elevados del factor 2 (ver Tabla 5.2). El caso 4193 que corresponde a uno de los *scores* mayores del factor 2 y la muestra 6210 solo muestra valores, entre los elementos asociados al factor 2, algo elevados en Zn. La muestra 6252 destaca por su elevada concentración en Y.

Estos dos factores se correlacionan bien con la distribución de rocas ácidas y básicas en el *bedrock* de los suelos de la Hoja Fuente del Puma.

Muestra	Score Factor 2	Fe	Mn	Pb	Zn	Cu	Ni	Ba	P	Y	V	Co	Cr
Mayores valores absolutos del factor													
6250	3,86	4,69	753	325	323	104	30	670	1538	25	91	20	44
2202	3,21	7,03	532	38	109	24	12	2022	841	76	49	12	21
4289	3,15	6,82	879	26	108	16	20	1473	2051	60	73	22	50
4286	2,85	6,26	445	21	96	12	10	1371	1596	60	55	17	20
4282	2,58	6,28	388	23	88	10	12	1342	1439	56	68	16	27
4304	2,57	7,01	908	25	89	16	23	1442	1331	63	97	25	45
Mayores residuos del krigeo													
6210	1,56	7,09	1409	26	182	30	18	482	394	63	67	22	30
6252	1,07	4,88	961	20	67	24	10	498	334	122	53	18	16
4193	-0,18	13,29	1407	17	117	162	32	271	498	30	337	53	38
2339	-0,24	7,28	789	15	63	34	42	311	396	63	85	22	80
Media		6,11	1084	26	81	32	25	617	489	28	77	22	50

Tabla 5.2 *Scores* del Factor 2 y media general de la Hoja Fuente del Puma.

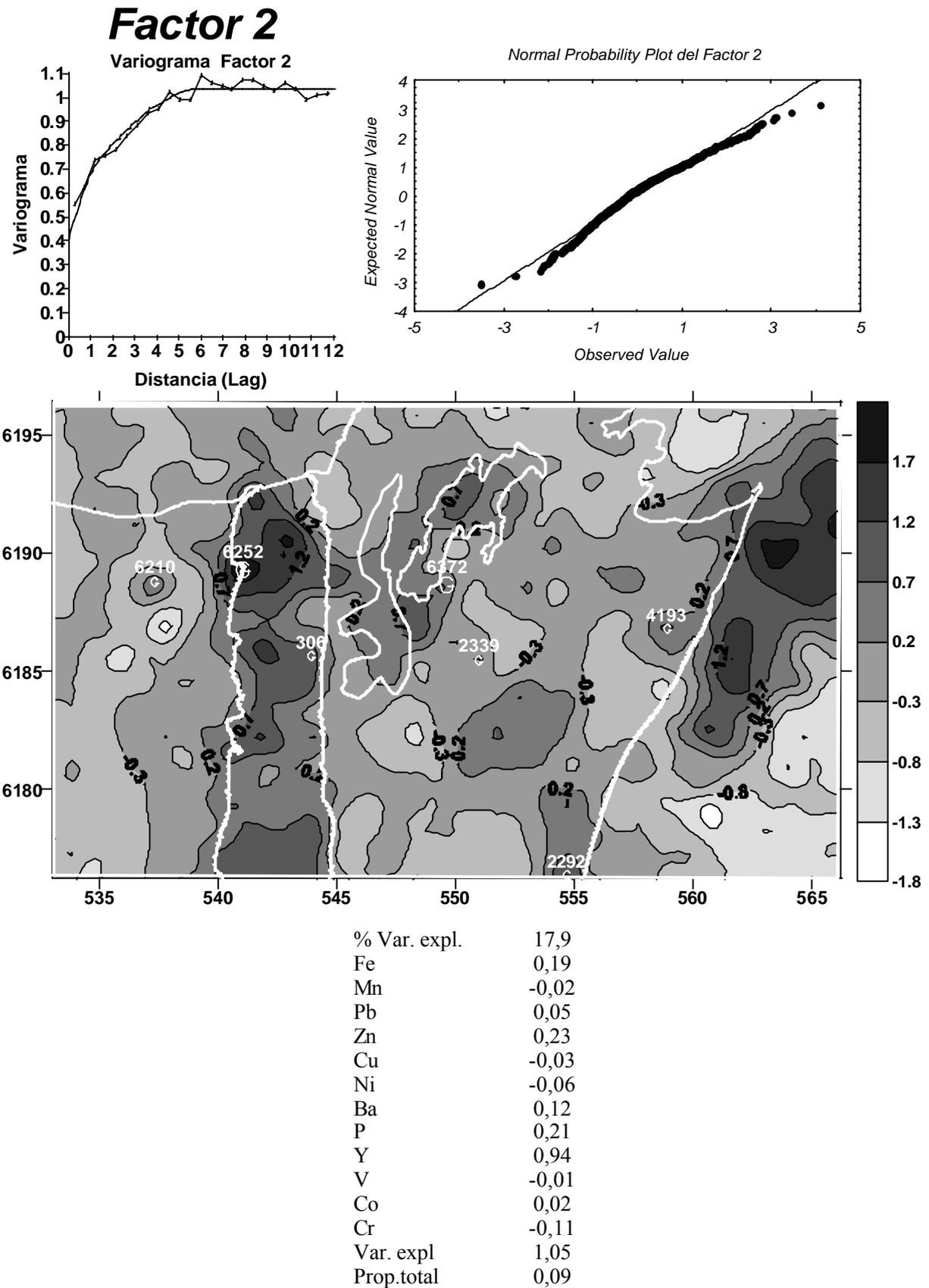


Figura 5.15 Distribución del score del Factor 2 en muestras de superficie de la Hoja Fuente del Puma y mayores residuos del krigeo.

CAPÍTULO 6 ESTUDIO DETALLADO DE DOS ÁREAS ANÓMALAS

6.1.- Selección de áreas piloto a remuestrear

Se seleccionaron dos áreas en la Hoja Fuente del Puma con el objetivo de:

- i) contrastar la información contenida en el Inventario Minero referida a la Geoquímica de superficie de la Hoja Fuente del Puma, en particular en lo relativo a la concentración de diferentes elementos potencialmente tóxicos.
- ii) estudiar la significación ambiental de algunas de las áreas con concentraciones más elevadas de algunos elementos potencialmente tóxicos.

En la Tabla 6.1 se presentan los valores más elevados para los diferentes elementos considerados. Solamente para dos de los elementos seleccionados para el análisis estadístico - Cu y Ba - se superan los valores considerados como de intervención. En el caso del Ba, 262 muestras superan el valor considerado de intervención en Holanda, según Houba *et al.* (1996). De todas formas debe considerarse que: no se trata de un elemento para el que se hayan señalado síntomas de toxicidad vinculados a concentraciones elevadas y que el método de ataque utilizado en el Inventario Minero seguramente determina concentraciones mucho mayores que la fracción biodisponible.

Dentro de los elementos no considerados en el análisis estadístico, por la calidad analítica de los datos, se destaca el As, en que 58 muestras superarían el valor de intervención y 550 que muestras superarían el valor guía establecido por la legislación holandesa (Houba *et al.* 1996).

La muestra 6243, con la mayor concentración en Cu (219 ppm), presentaría también (sin certeza dada la baja precisión analítica en el caso del As) elevada concentración de As (100 ppm) y se encuentra en las inmediaciones del punto que presentaría la mayor concentración de As (153 ppm). Esta muestra se destaca también como fuertemente anómala cuando se consideran los diferentes criterios de definición de anomalías utilizados (mediana + 3 σ residuos de krigeo de varios elementos, residuos del Componente Principal 1, etc., ver Cap. 5).

Una **primera área**, a los efectos de probar la posible existencia de concentraciones elevadas de As en el área así como la eventual presencia de otros elementos tóxicos, se seleccionó como una de las áreas a estudiar la correspondiente a los alrededores de la muestra 6243.

La **segunda área** piloto se seleccionó en base a otro criterio. La existencia de escombreras de la antigua Mina Chape, que se encuentran lixiviando metales desde la tercera década del siglo XX, brindaba la oportunidad de la existencia de un foco de contaminación antrópica en elementos tóxicos, en una zona en que además podían existir anomalías naturales vinculadas a la presencia de una mineralización. En esa área existe una anomalía en Cu (162 ppm) Zn (117 ppm) Mn (1407 ppm) V (337 ppm), correspondiente a la muestra 4193 y un valor probablemente elevado en As (52 ppm).

Elemento	Efecto biológico	Anomalías probables ³	Concentraciones más elevadas en ppm, salvo Fe (%).	Valor guía ppm	Cantidad de casos que superan	Valor de intervención ppm	Cantidad de casos que superan
Fe	m. E.	1	30.4% Fe	5.9% ²			
Mn	m. E.	1	8420	1200 ²			
Pb	El tóx N. E.	4	65, 97, 138, 260 y 325	85 ¹	4	530 ¹	0
Zn	m. E.	2	220 y 323	140 ¹	17	720 ¹	0
Cu	m. E.	3	124, 135, 162 y 219	36 ¹	182	190 ¹	1
Ni	m. E.	1	146	35 ¹	139	210 ¹	0
Ba	¿?	3	2022, 2632 y 3371	200 ¹	731	825 ¹	262
P	M. E.	6	1425, 1439, 1456, 1538, 1596, 2051	Nd			
Y	¿?	5	87, 87, 89, 98, 122	Nd			
V	m. E.	3	224, 289 y 337				
Co	m. E.	0	62	20 ¹	358	240 ¹	0
Cr	m. E. a	1	220 y 242	100 ¹	55	380 ¹	0
As	El tóx N. E.	2	104, 153	29 ¹	550	55 ¹	58

Tabla 6.1 Concentraciones más elevadas en la Hoja Fuente del Puma según los datos del Inventario Minero. m. E. Micronutriente esencial; m. E. a : Micronutriente esencial en animales; M. E. Macronutriente esencial; El tóx N. E.: Elemento tóxico no esencial; Nd: no disponible. ¹Valores establecidos en Holanda para un suelo típico (10 % materia orgánica y 25% de arcilla), según Houba *et al.* (1996). ²Límites de Baudo *et al* 1990. ³Definidas según criterios estadísticos y geoestadísticos (ver Cap. 5).

6.2.- Muestreo

A los efectos del remuestreo de las áreas piloto, se diseñó un muestreo semi-táctico, siguiendo los criterios definidos en el capítulo 3. El medio de muestreo seleccionado fue suelos desarrollados sobre la planicie de inundación. Esta estrategia permitió obtener información en 29 puntos en el área 1 y 20 puntos en el área 2, correspondientes a áreas seleccionadas como de interés.

Los suelos desarrollados sobre la planicie más baja, definidos como fluvisoles, se caracterizan por un perfil de tipo A-R, con profundidad variable. El horizonte A es normalmente arcilloso, de color negro y rico en materia orgánica. En la figura 6.1 se puede observar un perfil geomorfológico típico, donde se muestra el desarrollo de 2

planicies, la más moderna correspondiente a la planicie de inundación actual, caracterizada por un aluvión arcilloso oscuro, sobre la que se desarrollan los suelos que fueron seleccionados para el remuestreo. La terraza (T), de edad probablemente preholocénica, se caracteriza por aluviones y coluviones gruesos (conglomerádicos y gravillosos), pobres en materia orgánica, de colores claros y rojizos indicando condiciones de oxidación. Los suelos desarrollados sobre esta terraza más antigua se caracterizan por un perfil de tipo A-B-C.

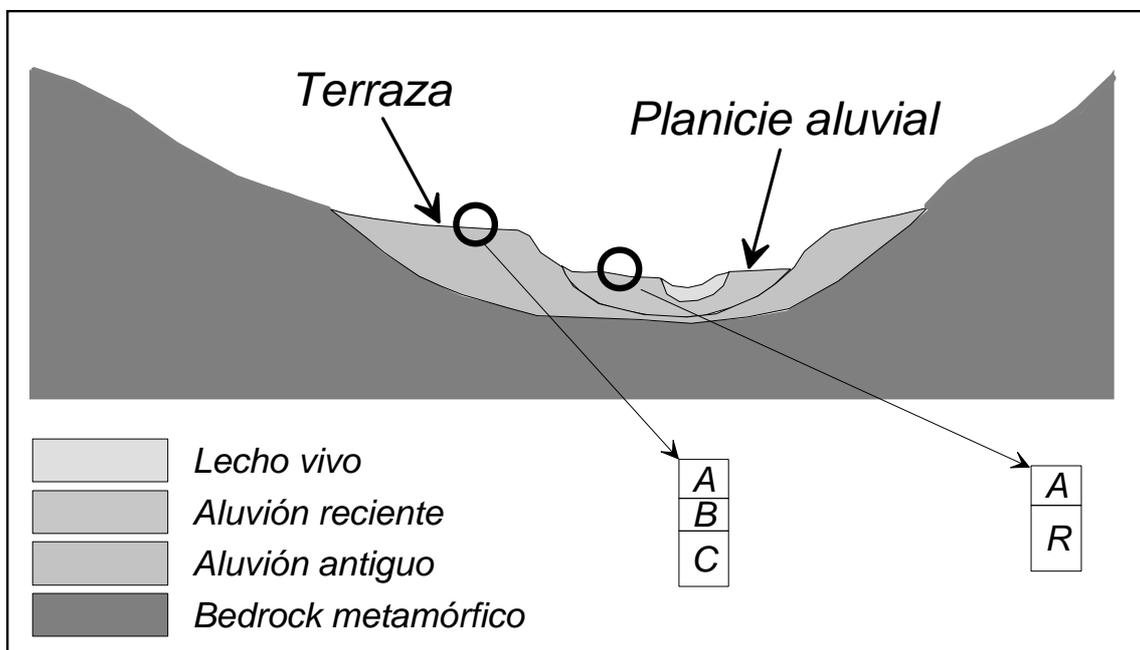


Figura 6.1 Corte geológico-geomorfológico de de un valle tipo de ambas áreas, con buen desarrollo y preservación de la terraza y la planicie de inundación.

6.3.- Área 1

La información geoquímica disponible correspondiente al Inventario Minero, destaca la asociación de valores elevados de As, Cu, Ni, V, Co y Fe (Tabla 6.2). Se tomó como criterio para considerar concentraciones elevadas, aquellas superiores al percentil 99 de las 737 muestras de toda la Hoja Fuente del Puma.

Elemento	Máximo Área 1	Media Fuente del Puma	Percentil 99 Fuente del Puma	Máximo Fuente del Puma
Fe₂O₃ %	14,38	6,1	12,6	30,4
Mn	2940	1084	3697	8420
Pb	49	25,9	52	325
Zn	150	81,3	161	323
Cu	219	31,7	105	219
Ni	102	25,1	85	146
As	153	39	70	153
Ba	751	617	1680	3371
P	963	489	1319	2051
Y	57	27,8	76	122
V	289	77,5	188	337
Co	62	22,2	48	62
Cr	132	49,9	158	242

Tabla 6.2 Valores máximos en el área 1, según el relevamiento del Inventario Minero, comparados con la media, percentil 99 y máximo de las 737 muestras de la Hoja Fuente del Puma. Concentraciones en ppm, salvo cuando se indica %.

La ubicación de los valores del relevamiento del Inventario Minero en el Área 1 se puede observar en la figura 6.2.

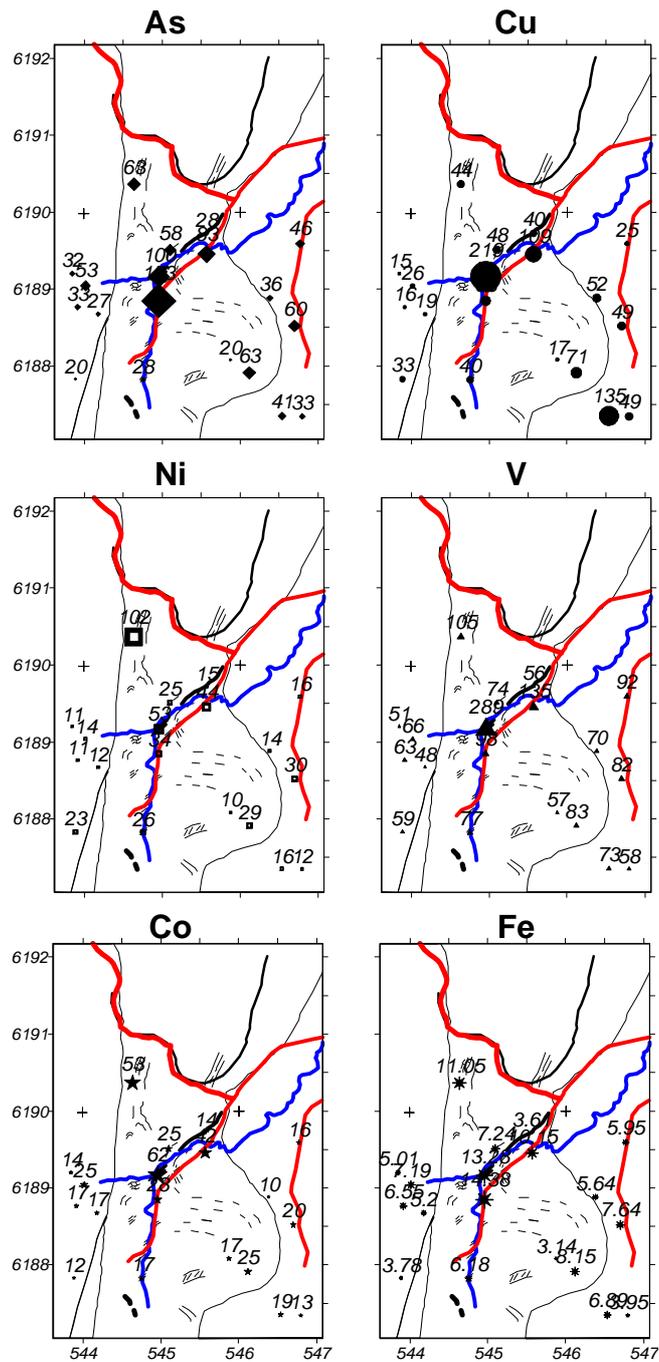


Figura 6.2. Concentraciones de As, Cu, Ni, V, Co y Fe en el área 1 (datos del Inventario Minero). El tamaño del símbolo es proporcional a la concentración. El número al lado del símbolo es concentración en ppm (en % de Fe_2O_3 en el caso de Fe). Las líneas finas corresponden a los límites geológicos (ver Fig. 6.3).

6.3.1.- Geología

El área 1, de unos 16 km², se caracteriza por una geología compuesta por rocas metamórficas del Grupo Lavallega, donde dominan los esquistos sericíticos, con ocasionales intercalaciones de metareniscas cuarcíticas y calizas. Al menos 3 pequeños cuerpos de metagabro emplazados en esta asociación metamórfica han sido identificados, no descartándose la presencia de otros menores. La zona oriental del área está ocupada por el Granito Cañada Cortéz Blanco. En la porción occidental y determinando una divisoria de aguas que drena fundamentalmente hacia el oeste afloran rocas graníticas y cuarzo-sieníticas correspondientes al Complejo alcalino Sierra de las Animas (ver Fig. 6.3).

Rocas metamórficas

Se trata de una secuencia metasedimentaria en la que predominan esquistos sericíticos grises plegados, con desarrollo de dos esquistosidades. Se asocian a esta litología metasiltitos laminados con buena preservación de la estratificación original y metareniscas finas blanquecinas frecuentemente llegando a desarrollarse cuarcitas muy tenaces.

Se intercalan en esta sucesión niveles de calizas bandeadas, grises y blancas que cerca de las intrusiones graníticas muestran evidencias de metamorfismo de contacto.

Metagabros

Son pequeños cuerpos intrusivos en la sucesión parametamórfica. Se trata de rocas granudas de grano medio a fino, de color verde. Mineralógicamente están constituidas por plagioclasa saussuritizada, clinoanfíbol verde (actinolita), epidoto, clorita, cuarzo, ilmenita y magnetita. Preserva bastante bien la textura ígnea original de tipo subofítica. Corresponden a los metagabros que se describieron en el capítulo 2.

Granito Cañada Cortéz Blanco

Aflora en la porción occidental del área. Se trata de un granito textural y mineralógicamente heterogéneo, con zonas biotíticas, zonas anfibólicas y zonas biotítico - anfibólicas. La proporción de minerales máficos es también variable presentándose variedades leucócratas y mesócratas. Como consecuencia de esta variación se desarrollan desde granitos leucócratas hasta cuarzo dioritas.

Es frecuente la presencia de xenolitos y *roof pendants* de la sucesión metamórfica.

Complejo Sierra de las Animas

Se incluyen en esta unidad a rocas magmáticas alcalinas sobresaturadas en sílice. En el área predominan granitos leucócratas anfibólicos y de manera subordinada sienitas cuarzosas. En el sur del área ocurre además un cuerpo elongado de riolita de matriz afanítica con fenocristales de cuarzo.

Aluviones y coluviones

Presentan cierto desarrollo en la porción media de los cursos de agua. Se identifica con claridad un coluvión - aluvión más antiguo, asociado geomorfológicamente a una terraza (ver figura 6.1), granulométricamente grosero y de colores claros y un aluvión más reciente, texturalmente más fino, rico en materia orgánica y de color oscuro, que corresponde a la planicie de inundación actual.

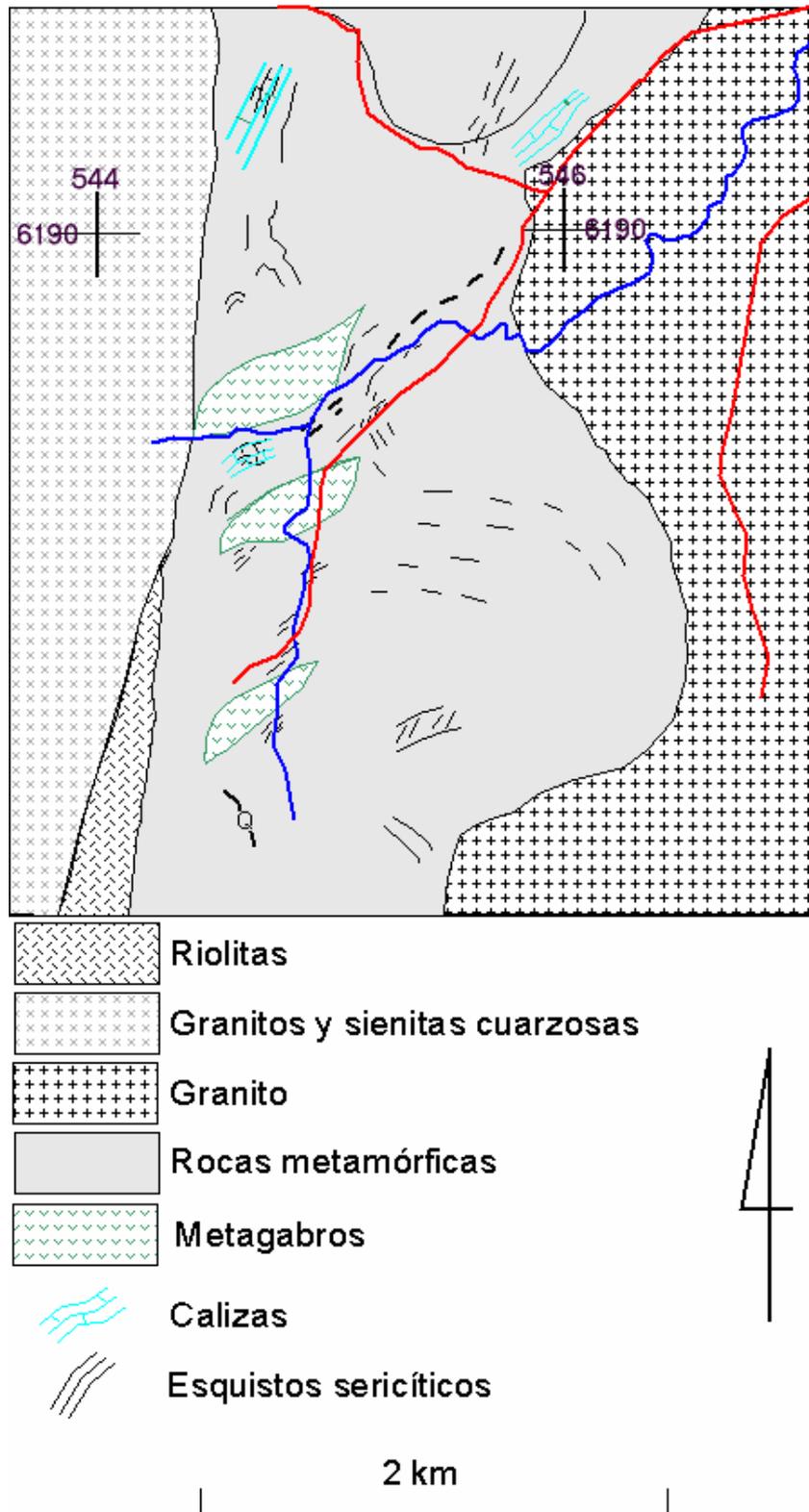


Figura 6.3 Mapa geológico del área 1

6.3.2.- Resultados del remuestreo

Los resultados del remuestreo pueden verse en el Anexo 1.2. La figura 6.4 presenta la ubicación de los 29 puntos muestreados.

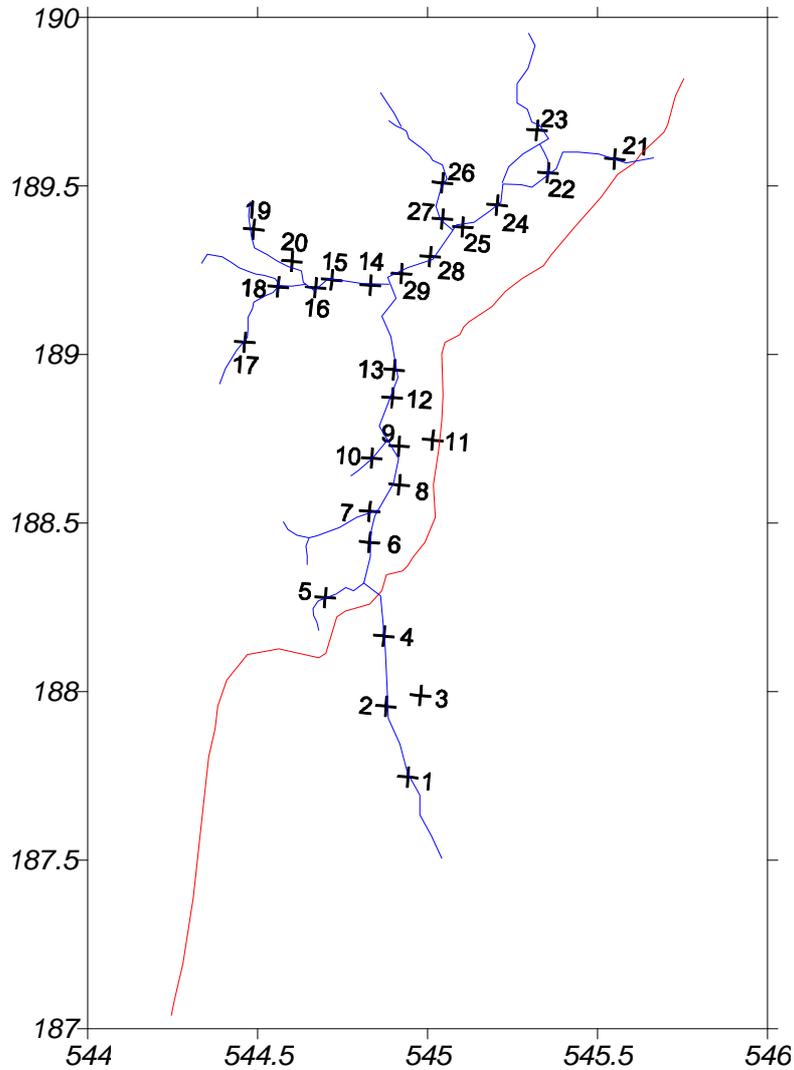


Figura 6.4 Ubicación de los puntos muestreados en el área 1.

En la tabla 6.3 se presentan los parámetros estadísticos de las 29 muestras, para los elementos analizados. Solamente en el caso de Cu, Ni, Ba y Co se superan los valores guía límites establecidos por la legislación en Holanda. En tanto que solo en el caso de Cu se supera el valor guía establecido por Finlandia.

Elemento	Media	Mediana	Mín	Máx	Perc. 25	Perc. 75	A/B _H	A/B _F
Ag	0,1	0,1	0,1*	0,1	0,1	0,1		
Cd	0,2	0,2	0,2*	0,2	0,2	0,2	0.8/12	0.5/10
Cu	49,4	47,6	14,1	119,1	34,0	61,0	36/190	100/400
Mn	910	866	109	3004	513	1191		
Mo	1,62	1,68	-0,50	3,44	1,18	2,47		
Ni	22,6	22,3	11,7	49,5	18,8	24,1	35/210	60/200
Pb	12,6	12,7	3,4	21,4	9,1	15,9	85/530	60/300
Zn	70,1	69,7	46,9	106,1	62,0	75,9	140/720	150/700
Al %	1,99	1,86	0,78	3,26	1,74	2,33		
As	7,62	5,10	1*	19,90	1,14	11,81	29/55	10/50
B	8,74	6,40	2,19	24,20	4,97	9,61		
Ba	267,5	253,4	159,4	438,6	220,0	293,4	200/625	
Be	1,39	1,05	1*	3,28	1,00	1,49		
Bi	0,62	0,50	0,50	2,56	0,50	0,50		
Ca %	0,56	0,56	0,12	1,38	0,42	0,71		
Co	11,9	12,9	1,3	22,8	8,9	15,2	20/240	50/200
Cr	24,1	22,6	11,4	64,9	19,5	25,4	100/380	100/400
Fe %	3,30	3,18	1,23	7,08	2,83	3,48		
Ga	10,38	9,60	3,99	18,17	7,73	11,44		
K	0,14	0,14	0,06	0,24	0,10	0,18		
La	43,1	36,4	18,7	99,4	30,2	46,2		
Mg	0,32	0,28	0,15	0,66	0,21	0,36		
Na %	0,03	0,03	0,01	0,04	0,02	0,03		
P %	0,03	0,03	0,01	0,04	0,02	0,03		
Sb	3,86	3,00	3,00	8,60	3,00	3,62		5/40
Sc	7,68	7,64	2,39	13,44	6,40	8,45		
Sn	5,00	5,00	5,00*	5,00	5,00	5,00		50/300
Sr	29,9	27,7	17,2	51,7	23,5	34,7		
Te	1,49	1,00	1,00	4,33	1,00	1,80		
Th	4,07	3,93	2,11	6,27	3,47	4,65		
Tl	5,74	2,00	2,00*	29,89	2,00	4,75		
Ti %	0,05	0,05	0,01*	0,14	0,03	0,06		
V	62,5	52,8	28,1	174,6	44,5	76,5		
W	2,83	2,25	1,00*	9,30	1,00	4,26		
Y	23,2	20,8	7,0	48,9	18,2	27,4		
Zr	7,80	6,92	3,70	13,98	6,20	8,19		
S %	0,04	0,03	0,02	0,17	0,02	0,04		

Tabla 6.3 Parámetros estadísticos de los elementos analizados en el remuestreo del área 1. *Corresponde al límite de detección. A/B_H Valor guía y límite de intervención en Holanda. A/B_F Valor guía y límite de intervención en Finlandia. Todas las concentraciones en ppm, salvo los casos en que se indica porcentaje. Se marcaron con negrita los casos en que se superan algunos de los límites ambientales.

Los valores de Al (0,78 – 3,26%) y Fe (1,23 – 7,08%) relativamente elevados se atribuyen a la presencia de este elemento formando parte de minerales de baja cristalinidad (probablemente arcillas y óxidos de baja cristalinidad), que resultan

parcialmente disueltos por el ataque con agua regia. Las concentraciones de Ca (0,12 – 1,38%) por su parte son relativamente bajas, lo que se vincula a la ausencia de carbonatos.

La concentración media de Cu (49,4 ppm) parece relativamente elevada (las medias generales en los países de Europa Central, por ejemplo varían entre 3 y 36 ppm según Kabata-Pendías *et al.*,1992), aunque sin sobrepasar límites de intervención ambientales. Estos valores elevados de Cu, se vinculan a la existencia en la zona de metagabros, litología que presenta concentraciones relativamente más elevadas de Cu. Las concentraciones de Cd, Cr, Ni, Pb, Mn se encuentran en los rangos normales referidos por Kabata-Pendías (*op. cit.*).

Las concentraciones de As entre <1 y 19,9 ppm, pese a la baja reproductibilidad analítica debida a la cercanía del límite de detección, se sitúan en rangos que pueden considerarse normales si se comparan con los que determinaron Chen *et al.* (1999 y 2002) para los suelos de Florida (EEUU) en que obtuvieron una media de 7,02 ppm para varios tipos de suelos.

Los resultados obtenidos con el remuestreo realizado señalan una buena concordancia con las concentraciones determinadas en el relevamiento del Inventario Minero, para los casos de Mn, Zn, Cu, Ni, Y, V y Co. (Tabla 6.4).

Las concentraciones de Fe, Pb, As, Ba, P y Cr son sistemáticamente mayores, lo que puede deberse a varios factores:

- a. el tipo de ataque (agua regia en el re muestreo, HClO₄ a 140° y HCl + HF a 80° en el caso del Inventario Minero), consistente con una mayor liberación de estos elementos,
- b. error sistemático del método analítico,

- c. diferencias en los medios de muestreo considerados (suelos en distintas posiciones geomorfológicas, diferente profundidad de muestreo, etc.).

En el caso del As, los valores del Inventario Minero se muestran sistemáticamente elevados y si bien las concentraciones obtenidas en el remuestreo no presentan buena reproductibilidad analítica, fundamentalmente debido a que se trata de concentraciones menores o ligeramente superiores al límite de detección, la información obtenida permite descartar la ocurrencia sistemática de elevadas concentraciones de As en el área (ver Fig. 6.5).

Área 1																			
	Fe	Mn	Pb	Zn	Cu	Ni	Ag	As	Sb	Ba	P	B	Be	Mo	W	Y	V	Co	Cr
Inventario Minero N = 21																			
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

Tabla 6.4. Comparación de los parámetros estadísticos entre los datos del Inventario Minero y el remuestreo, para el área 1.

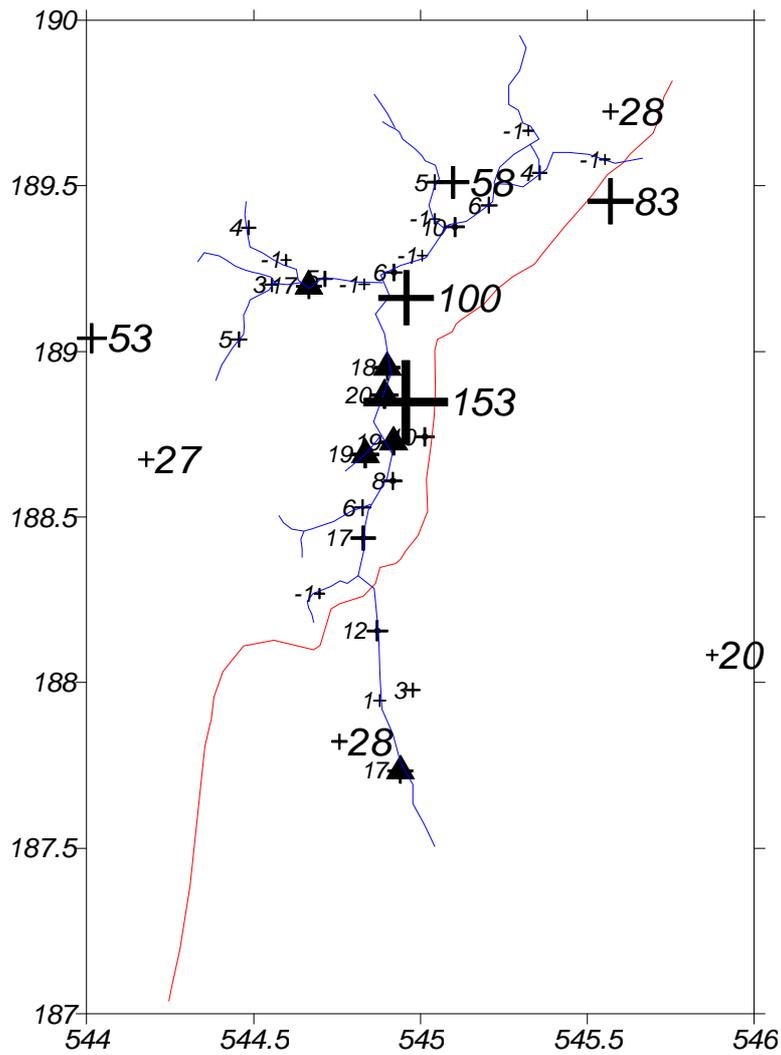


Figura 6.5 Comparación entre valores de As reportados por el Inventario Minero (cifras a la derecha y dígitos grandes) y los obtenidos en el remuestreo (cifras a la izquierda y dígitos pequeños).

6.3.3.- Análisis multivariado

El análisis de componentes principales (Fig. 6.6) evidencia un agrupamiento de variables que corresponde a los elementos compatibles Fe, Mg, Ni, V, Ti, Cr, Co, Cu, V. Todos estos elementos presentan entre si correlaciones elevadas (mayores a 0.8) y significativas (ver Tabla 6.5). Un segundo agrupamiento corresponde a elementos incompatibles litófilos La, Be, Ba, Na, Y, Ga, Al, K (ver Tabla 6.6).

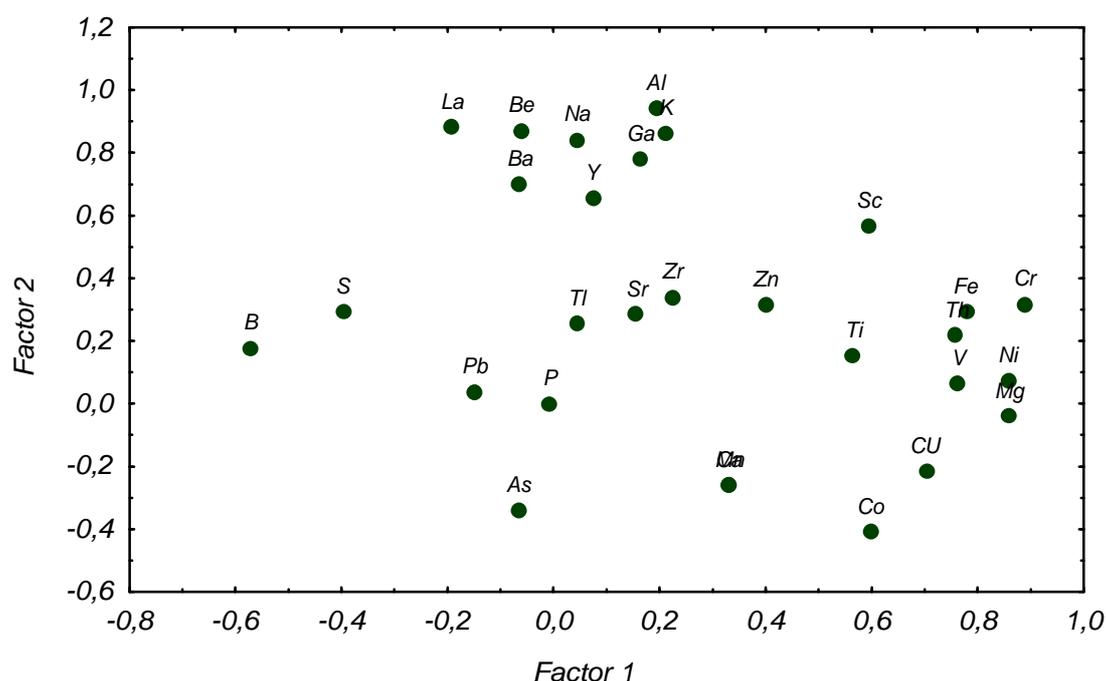


Figura 6.6. Contribuciones de las variables a los componentes principales. Rotación: Varimax normalizado. Extracción: factores principales (comm = multiple R^2)

	Cu	Ni	Co	Cr	Fe	Mg	Ti	V
Cu		0,58	0,75	0,60	0,59	0,58	0,65	0,84
Ni	0,61		0,59	0,81	0,71	0,76	0,45	0,65
Co	0,73	0,62		0,43	0,57	0,62	0,36	0,56
Cr	0,62	0,73	0,46		0,82	0,70	0,60	0,79
Fe	0,77	0,62	0,69	0,68		0,62	0,57	0,77
Mg	0,47	0,77	0,71	0,61	0,57		0,35	0,48
Ti	0,65	0,47	0,48	0,61	0,56	0,43		0,79
V	0,84	0,65	0,56	0,79	0,77	0,48	0,79	

Tabla 6.5. Coeficientes de correlación r de Pearson (arriba de la diagonal) y R de Spearman (debajo de la diagonal) entre elementos incompatibles. Todos los valores son significativos para $p = 0.05$.

El análisis multivariado confirma la existencia de dos asociaciones de elementos, una vinculada a las rocas básicas (fundamentalmente metagabros) y otra vinculada a rocas ácidas.

	Al	Ba	Be	Ga	K	La	Na	Y
Al		0,63	0,73	0,79	0,86	0,78	0,87	0,61
Ba	0,65		0,63	0,41	0,63	0,53	0,60	0,57
Be	0,83	0,76		0,73	0,69	0,86	0,61	0,71
Ga	0,85	0,46	0,72		0,77	0,64	0,57	0,48
K	0,85	0,59	0,75	0,81		0,63	0,73	0,50
La	0,76	0,59	0,71	0,55	0,67		0,73	0,62
Na	0,88	0,61	0,69	0,68	0,73	0,72		0,42
Y	0,61	0,58	0,65	0,46	0,53	0,66	0,51	

Tabla 6.6 Coeficientes de correlación r de Pearson (arriba de la diagonal) y R de Spearman (debajo de la diagonal) entre elementos compatibles. Todos los valores son significativos para $p = 0.05$.

La relativamente elevada correlación Mg-Cu ($r = 0.58$) puede explicarse, además de por un control litológico asociado a que las rocas básicas son más ricas en elementos compatibles, por a la adsorción del Cu^{++} bajo forma intercambiable en las arcillas del suelo. Los suelos con más Mg tendrían más arcilla y por lo tanto mayor capacidad de intercambio catiónico, por lo que adsorberían más ciertos metales en el complejo de intercambio.

La correlación Mn-Co ($r = 0.85$) constituye una asociación clásica en el ciclo superficial que ya fue comentada en el capítulo 5.

6.4 Área 2

La información geoquímica disponible correspondiente al Inventario Minero (ver tabla 6.7) destaca valores elevados de Fe, Cu, Ni, Zn, Ba, V, Co y Cr. Se consideraron elevados si superaban el percentil 99 de los 737 datos de toda la Hoja Fuente del Puma. Los valores de As, si bien elevados (hasta 52 ppm), deben referirse a las concentraciones sistemáticamente elevadas que reportan los datos del Inventario Minero para la Hoja Fuente del Puma.

Elemento	Máximo Área 2	Media Fuente del Puma	Percentil 99 Fuente del Puma	Máximo Fuente del Puma
Fe ₂ O ₃ %	13,29	6,1	12,6	30,4
Mn	3233	1084	3697	8420
Pb	39	25,9	52	325
Zn	178	81,3	161	323
Cu	162	31,7	105	219
Ni	92	25,1	85	146
As	54	39	70	153
Ba	2022	617	1680	3371
P	860	489	1319	2051
Y	76	27,8	76	122
V	337	77,5	188	337
Co	53	22,2	48	62
Cr	168	49,9	158	242

Tabla 6.7. Valores máximos en el área 2, según el relevamiento del Inventario Minero, comparados con la media, percentil 99 y máximo de las 737 muestras de la Hoja Fuente del Puma. Concentraciones en ppm, salvo cuando se indica %.

La figura 6.7 presenta, para los 8 elementos en que ocurren concentraciones consideradas elevadas por superar el percentil 99, la ubicación de las muestras.

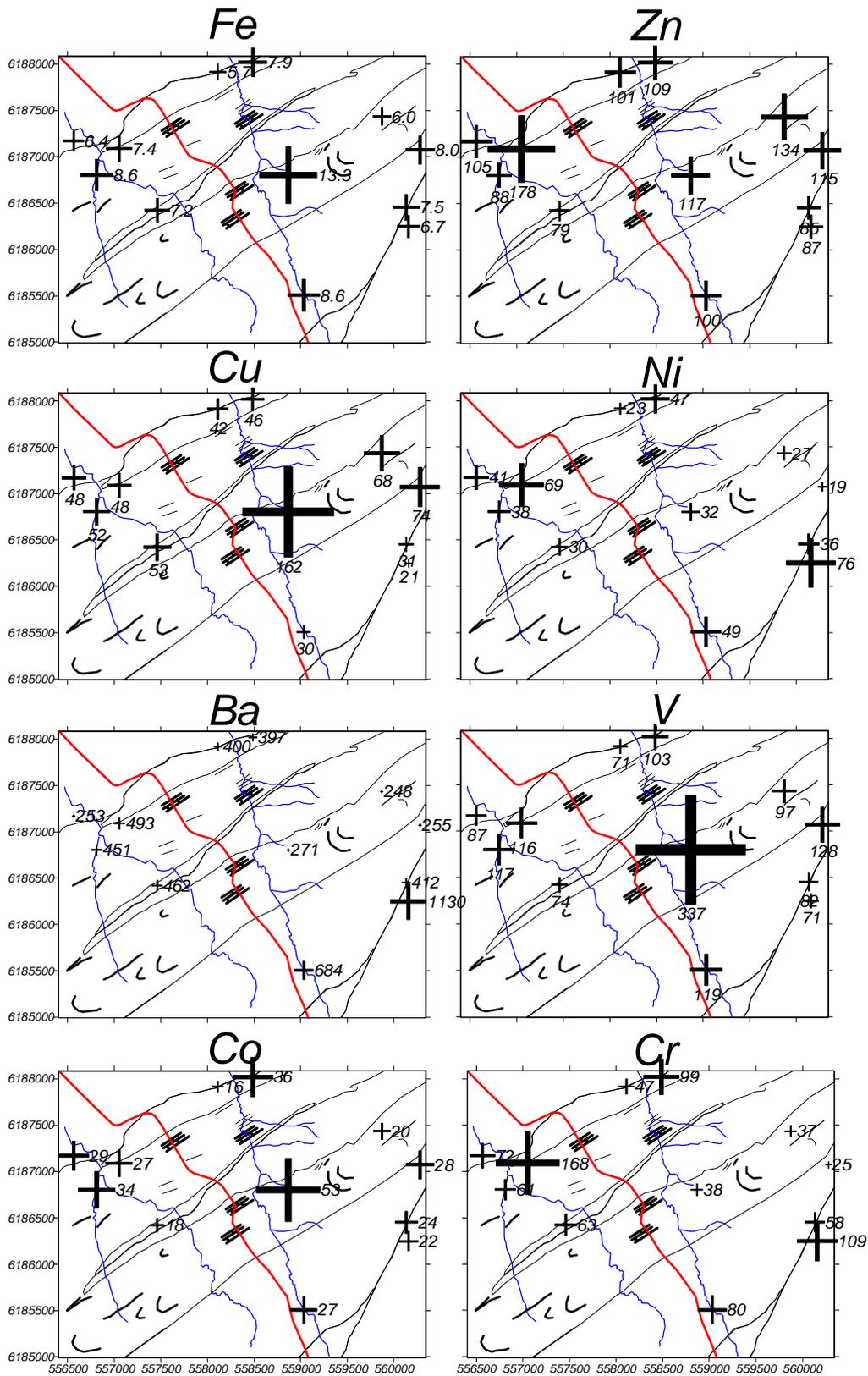


Figura 6.7. Concentraciones de algunos elementos en el área 2 (Mina Chape), según datos del Inventario Minero. El tamaño del símbolo es proporcional a la concentración y el número indica concentración en ppm (salvo Fe en % Fe₂O₃). Las líneas finas corresponden a los límites geológicos (ver Fig. 6.8).

6.4.1.- Geología

El área 2 se caracteriza por una geología compuesta por rocas metamórficas del Grupo Lavalleja, donde dominan metasedimentos finos (metasiltitos y metareniscas finas), esquistos sericíticos y calizas. Dos cuerpos de metagabro están emplazados en esta sucesión metamórfica. Hacia el centro – sureste se desarrolla un importante nivel de metavolcánicas ácidas (mayormente meta-ignimbritas), además de otro nivel de menor espesor inmediatamente al noroeste del cuerpo de metagabro principal. La zona sureste del área está ocupada por granitos correspondientes al Complejo Carapé. La figura 6.8 presenta el mapa geológico simplificado del área.

Rocas metamórficas

Se trata de una secuencia metasedimentaria en la que predominan, en la zona noroeste del área metareniscas finas y metalimolitas con estratificación original bien preservada. En la zona central del área predominan *esquistos sericíticos grises* plegados, intercalados con bancos de calizas.

En la zona centro sur y sur oriental del área predominan potentes niveles de metaignimbritas riolíticas.

Metagabros

Son cuerpos intrusivos en la sucesión metamórfica. Se trata de rocas granudas de grano medio a grueso, de color verde. Mineralógicamente están constituidas por plagioclasa saussuritizada, clinoanfíbol verde (actinolita), epidoto, clorita, cuarzo, ilmenita y magnetita. Preserva bastante bien la textura ígnea original de tipo subofítica. Corresponden a los metagabros que se describieron en el capítulo 2. En el cuerpo mayor de metagabro se encuentra emplazada, en diques de cuarzo, la mineralización de la

Mina Chape. El metagabro que constituye la caja posee pirrotina diseminada como sulfuro accesorio.

Mineralización Mina Chape

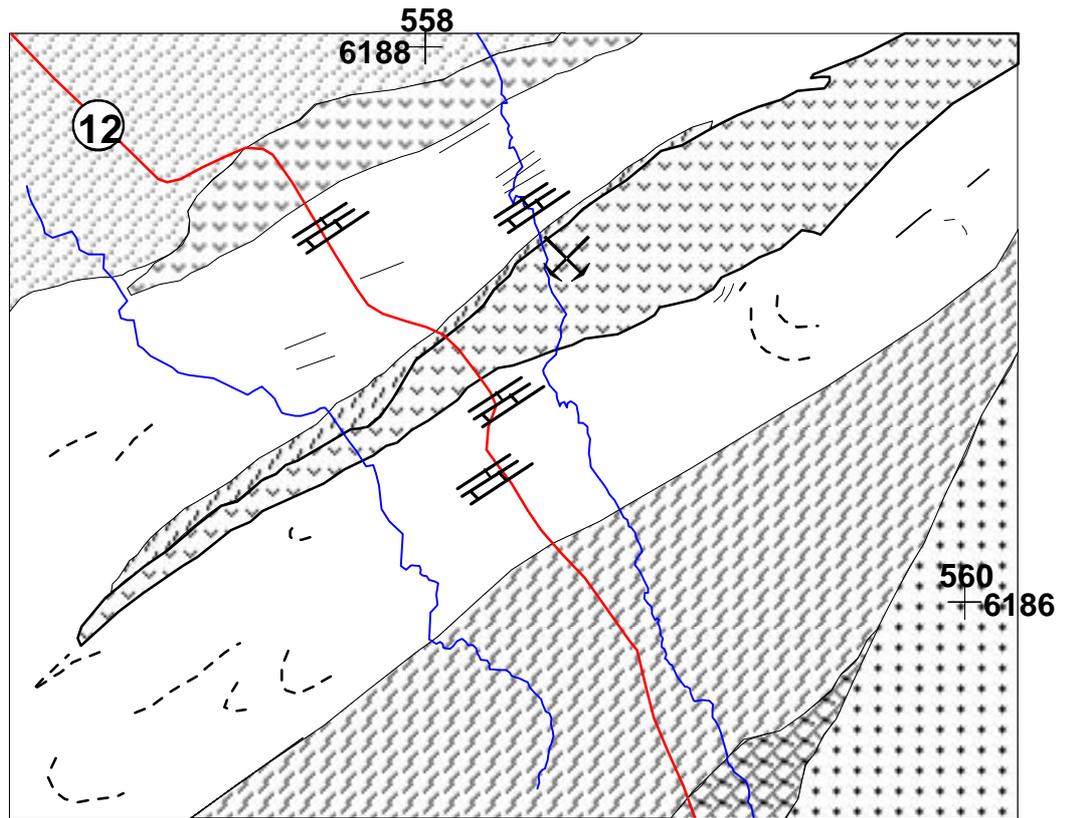
La mineralización observada en la escombrera de la antigua mina está constituida por galena (PbS), calcopirita (CuFeS_2), pirrotina (FeS), esfalerita (ZnS) y pirita (FeS_2). La ganga es fundamentalmente cuarzo lechoso. Se observan además trazas de carbonatos de cobre (malaquita y ocasionalmente azurita).

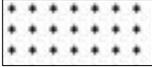
Granitos

Afloran en la porción sur oriental del área. Se trata de granitos rosados, leucócratas, micáceos, con biotita y o muscovita, equigranulares y de grano medio. Desarrollan de forma heterogénea foliación protomilonítica.

Aluviones y coluviones

Presentan cierto desarrollo en la porción media de los cursos de agua. Se identifica con claridad un coluvión-aluvión más antiguo, asociado geomorfológicamente a una terraza (ver figura 6.1), granulométricamente grosero y de colores claros y un aluvión reciente, texturalmente más fino, rico en materia orgánica y de color oscuro, que corresponde a la planicie de inundación actual.



-  **Granitos**
-  **Metagabros**
-  **Metaignimbritas**
-  **Calizas**
-  **Esquistos sericíticos y Calizas**
-  **Metareniscas y metalimolitas**
-  **Fotolineaciones**
-  **Mina Chape**
-  **Calizas**



2 km

Figura 6.8 Carta geológica del área 2 (mina Chape).

6.4.2.- Resultados

La figura 6.9 presenta la ubicación de los 20 puntos muestreados y los resultados del remuestreo pueden verse en el Anexo 1.2.

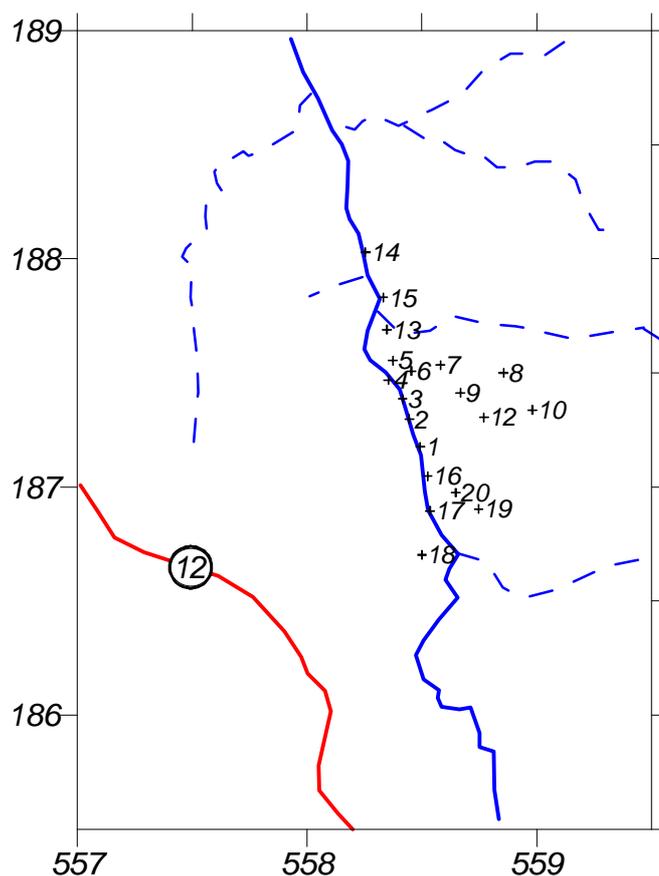


Figura 6.9. Ubicación de los puntos muestreados en el área 1.

En la tabla 6.7 se presentan los parámetros estadísticos de los elementos analizados. En los casos de Cu, Ni, As, Ba y Co algunas muestras superan los valores guía límites establecidos por la legislación en Holanda. En tanto que solo en el caso de Cu y As se supera el valor guía establecido por Finlandia.

En el caso del Pb, y en un punto cercano a la escombrera se detecta un valor de 900 ppm que supera los límites de intervención de ambos países. El resto de los valores de plomo son normales, lo que se refleja en el bajo valor del cuartil 3 para este elemento.

Elemento	Media	Mediana	Mín	Máx	Perc 25	Perc 75	A/B _H	A/B _F
Ag	0,11	0,10	0,10	0,23	0,10	0,10		
Cd	0,22	0,20	0,20	0,53	0,20	0,20	0.8/12	0.5/10
Cu	74,3	49,2	18,8	185,8	35,9	109,2	36/190	100/400
Mn	970	875	375	2336	545	1109		
Mo	1,15	0,95	0,50	2,90	0,50	1,57		
Ni	28,4	27,1	14,8	44,6	22,3	34,6	35/210	60/200
Pb	60,3	15,0	2,0	909,4	4,7	23,8	85/530	60/300
Zn	80,4	77,0	58,3	122,8	72,5	89,0	140/720	150/700
Al %	1,80	1,68	1,25	2,77	1,58	2,07		
As	4,71	3,17	1,00	18,32	1,00	7,21	29/55	10/50
B	9,75	7,38	5,36	22,02	6,33	10,25		
Ba	261	235	156	421	194	341	200/625	
Be	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00		
Bi	0,70	0,50	0,50	1,58	0,50	0,76		
Ca %	0,55	0,55	0,31	0,92	0,44	0,64		
Co	17,5	18,0	7,8	24,5	13,5	20,8	20/240	50/200
Cr	33,7	27,1	5,5	91,8	20,1	37,3	100/380	100/400
Fe %	3,59	3,33	2,34	7,19	2,84	3,90		
Ga	6,85	6,05	3,18	15,78	5,24	7,43		
K %	0,15	0,14	0,05	0,30	0,12	0,17		
La	21,8	21,8	10,4	32,3	15,3	28,4		
Mg %	0,52	0,53	0,32	0,99	0,41	0,57		
Na %	0,02	0,02	0,01	0,03	0,02	0,02		
P %	0,02	0,02	0,01	0,04	0,02	0,02		
Sb	3,15	3,00	3,00	4,53	3,00	3,00		5/40
Sc	11,3	10,2	5,0	28,7	7,6	12,4		
Sn	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00		50/300
Sr	30,0	30,1	14,1	47,1	25,5	33,7		
Te	0,62	0,19	<1,00	3,21	<1,00	2,24		
Th	4,53	4,63	3,48	5,81	3,83	4,89		
Tl	<0,48	<2,00	<2,00	4,55	<2,00	2,19		
Ti %	0,08	0,07	0,04	0,20	0,06	0,10		
V	102,5	71,6	35,9	321,5	52,5	121,2		
W	1,80	1,85	<1,00	8,77	<1,00	3,59		
Y	14,3	13,9	8,3	23,9	12,3	15,5		
Zr	8,20	7,80	5,13	11,98	6,79	9,68		
S %	0,03	0,02	0,02	0,04	0,02	0,03		

Tabla 6.8 Parámetros estadísticos de los elementos analizados en el remuestreo del área 2. **A/B_H** Valor Guía y Límite de Intervención en Holanda. **A/B_F** Valor Guía y Límite de Intervención en Finlandia. Concentraciones en ppm, salvo cuando se indica %.

Los resultados obtenidos con el remuestreo realizado señalan una buena concordancia con las concentraciones determinadas en el relevamiento del Inventario Minero, para los casos de Mn, Pb, Zn, Cu, Ni, Y, V y Co (ver Tabla 6.9).

Las concentraciones de Fe, Pb, As, Ba, P y Cr reportadas por el Inventario Minero son sistemáticamente mayores, lo que puede deberse a los factores ya señalados al considerar los resultados del área 1. En el caso del As si bien no aparecen en los resultados del Inventario Minero valores tan elevados como en el área 1, se mantiene la validez de las consideraciones realizadas para el caso del área 1.

En relación a la signatura geoquímica encontrada se señala la asociación entre algunos valores elevados de Cu, Mn, Zn, V y en menor grado Cr. Esta asociación de elementos está vinculada a la existencia de 2 cuerpos de metagabro, asociación geoquímica que ya se señaló en el Capítulo 4.

El único valor elevado de Pb (909 ppm) se asocia a la escombrera de la mina Chape y es atribuible a dispersión mecánica. Es de destacar que la baja movilidad en el ciclo superficial de este elemento determina que no se detecten valores elevados en la siguiente muestra más cercana situada a menos de 100 m. Dada la afinidad geoquímica del Pb con las rocas magmáticas ácidas, la fuente del Pb que generó la mineralización de Mina Chape puede vincularse a las metavulcanitas ácidas situadas inmediatamente al noroeste y al sureste del cuerpo de metagabro en el que está emplazado el filón de cuarzo que contiene la mineralización o a los granitoides que afloran al sureste, dado que los antecedentes litogeoquímicos señalan concentraciones elevadas de Pb en estas rocas (media 61 ppm, ver Tabla 3.1).

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 6.9 Comparación entre los parámetros estadísticos del área 2 para los datos del Inventario y para el remuestreo.

6.4.3.- Análisis multivariado

El análisis multivariado evidencia un agrupamiento de variables que corresponde a algunos elementos compatibles Fe, Mg, V, Ti, Co, Cu, V, junto a Ga, Al y S. Todos estos elementos presentan entre si correlaciones elevadas (mayores a 0.8) y significativas (ver Tabla 6.10).

	Cu	Zn	Al	Co	Fe	Ga	Mg	Ti	V	S
Cu		0,64	0,90	0,66	0,92	0,84	0,60	0,82	0,97	0,45
Zn	0,54		0,74	0,39	0,69	0,69	0,37	0,70	0,62	0,54
Al	0,83	0,64		0,53	0,86	0,87	0,57	0,79	0,84	0,46
Co	0,72	0,51	0,61		0,72	0,34	0,58	0,64	0,66	0,34
Fe	0,85	0,56	0,74	0,83		0,82	0,54	0,87	0,95	0,49
Ga	0,63	0,63	0,77	0,33	0,57		0,42	0,80	0,82	0,29
Mg	0,50	0,15	0,53	0,47	0,39	0,39		0,53	0,55	0,19
Ti	0,66	0,61	0,65	0,76	0,75	0,52	0,36		0,85	0,37
V	0,91	0,50	0,76	0,73	0,89	0,54	0,40	0,75		0,51
S	0,40	0,41	0,37	0,40	0,34	0,11	0,15	0,26	0,43	

Tabla 6.10 Coeficientes de correlación r de Pearson (arriba de la diagonal) y R de Spearmann (debajo de la diagonal) entre algunos elementos incompatibles, Ga, Al y S. Los valores en *itálica* no son significativos para $p = 0.05$.

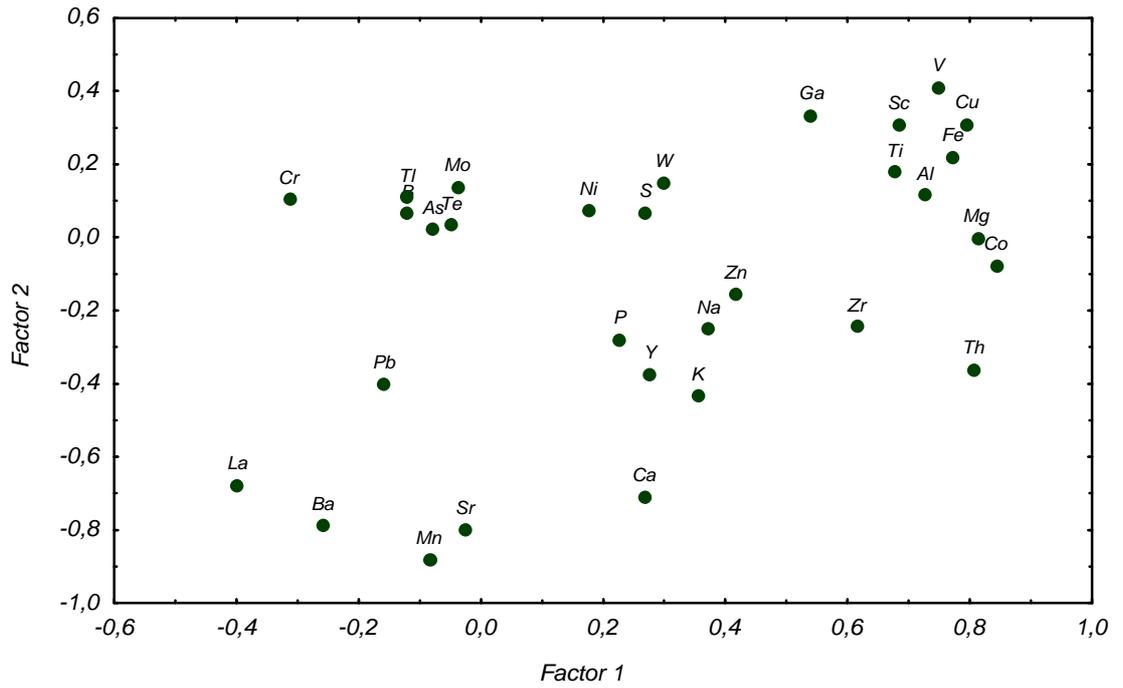


Figura 6.8 Contribuciones de las variables a los factores principales 1 y 2. Rotación: Varimax normalizado. Extracción: Factores principales (comm = multiple R²)

La correlación Al-Ga es esperable dada la fuerte afinidad geoquímica de estos elementos. La correlación elevada de Al con varios elementos compatibles debe atribuirse a su fijación en minerales arcillosos, dado que no existen diferencias significativas entre rocas ácidas y básicas en cuanto a su concentración en Al.

A diferencia con lo que sucede en el área 1, la correlación positiva y significativa entre S y varios de los elementos asociados al factor 1, unido a la correlación negativa entre Fe y Mn ($r = 0.37$ n.s.) y muy fuerte y positiva entre Al y Fe ($r = 0.86$ $p < 0.05$), sugieren la incidencia de un medio ácido, en que Fe y Mn se separan, presumiblemente vinculado a la meteorización y oxidación de los sulfuros de las escombreras de la mineralización. En contraste, en el área 1 la correlación Fe-Mn es positiva ($r = 0.40$ $p < 0.05$) y la correlación Fe-S negativa ($r = -0.45$, $p < 0.05$). Esta diferencia entre ambas áreas puede vincularse a cierta afectación geoquímica ambiental en el área atribuible a la presencia de la escombrera sulfurada.

CAPÍTULO 7 RESUMEN Y CONCLUSIONES

- En relación con los datos del Inventario Minero:
 - Se puede concluir que existe una influencia significativa del tipo de medio de muestreo en la concentración de varios de los elementos considerados. Como norma general, las muestras correspondientes a suelos en *flat* poseen concentraciones significativamente mayores en Co, Mn, Fe, Ni y P. En los casos de Y y Zn las concentraciones mayores se dan en las muestras de lecho vivo, pero por disponerse de solo 5 casos la diferencia no puede considerarse significativa. Para los elementos Ba, Cr, Cu, Nb y V no se encontraron diferencias significativas entre los diferentes medios de muestreo.
 - El padrón 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.
 - El componente principal 1 - que resume la asociación geoquímica entre Fe, Cu, Ni, V, Co y Cr - presenta una distribución claramente condicionada por la estructura geológica y los mayores valores se vinculan a las rocas básicas y en particular a los metagabros asociados al Grupo Lavalleja.
 - El componente principal 2 resume la asociación geoquímica entre Y, Ba, Zn, P y Pb y presenta una estructura también claramente condicionada por la

estructura geológica estando los mayores valores vinculados a las rocas graníticas del Complejo Sierra de la Animas y a los Granitoides del este.

- Las concentraciones medianas para toda el área son 5,65% de Fe_2O_3 , 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.
- Los materiales superficiales asociados a la Unidad Geológica 1 (Granitoides del Oeste) se caracterizan por concentraciones significativamente más bajas en Fe y Pb que las restantes unidades (mediana 4,3% Fe_2O_3 y 20 ppm 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 (formación Malvín y conglomerados recientes), pueden explicar que esta Unidad no presente una identidad geoquímica definida.
- Los materiales superficiales asociados a la Unidad Geológica 2 (Complejo Sierra de las Animas) se caracterizan por mayores valores de Y (mediana 37,5 ppm Y) y menores de Cr (mediana 22 ppm) y Ni (mediana 11 ppm) que los de todas las demás unidades. Esto se explica por la naturaleza alcalina sobresaturada en sílice de las rocas magmáticas de esta unidad y es consistente con la información litogeoquímica disponible sobre la concentración de elementos traza en rocas de esta unidad.
- Los materiales superficiales asociados a la Unidad Geológica 3 (Grupo Lavalleya) se caracteriza por menores medianas de Ba (437 ppm) y mayores de Cu (37 ppm), de Ni (30 ppm) y de V (91 ppm) que los de todas las demás unidades. Esto se explica por la abundancia de metagabros y metavolcánicas

básicas en esta unidad. La información litogeoquímica disponible confirma elevadas concentraciones de Fe, Cu, Ni V, Co y menores de Ba en esas litologías.

- Los materiales superficiales asociados a la Unidad Geológica 4 (Granito de Minas), no presentan una identidad geoquímica definida, lo que puede atribuirse a la pequeña superficie de esta unidad (solo 35 muestras corresponden a esta), que determina que en muchos de los puntos muestreados pueda haber influencia de las unidades geológicas vecinas.
- Los materiales superficiales asociados a la Unidad Geológica 5 (Granitoides del Este) se caracterizan por mayor mediana de Ba (876 ppm) y menor mediana de Mn (677 ppm) que todas las demás unidades. Los mayores valores en Ba son coherentes con los datos litogeoquímicos disponibles.
- Los materiales superficiales asociados a la Unidad Geológica 6 (Cuenca de Santa Lucía) no presentan una identidad geoquímica definida. La presencia de relictos de formación Libertad en los interfluvios, y el aporte de las vías de drenaje desde las unidades vecinas, además de la participación de basaltos (formación Puerto Gómez) y sedimentos (formación Migués) pueden ser los determinantes de este comportamiento.

- Respecto de las dos áreas seleccionadas, una por las elevadas concentraciones en As reportadas por el Inventario Minero, y la otra por presentar valores anómalos en el componente principal 1 y escombreras de una antigua mina:
 - Las 49 muestras analizadas en los *Activation Laboratories* (Canadá), luego de digestión con agua regia, permiten concluir que para los intervalos de concentraciones presentes las áreas estudiadas y para el método analítico utilizado (ICP-OMS), 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 estudio de estas dos áreas reveló 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. 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 y se concluye que la técnica analítica no produjo en este caso resultados a tener en cuenta. 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) y que por tanto podrían requerir medidas de mitigación o remediación.

- En el área 1, cercana al Pueblo La Plata, 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 % Fe_2O_3 ; 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.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adriano, D. C. (1986) Trace elements in the terrestrial environment. Springer Verlag, New York. 533 pp.
- 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.
- Baize, D. y Paquereau, H. (1997) Teneurs totales en éléments traces dans les sols agricoles de Seine-et-Marne. *Étude et Gestion des Sols*. **4(2)** : 77-94.
- Baudo, R. Giesy, J. y Muntau, H. (1990) Sediments: Chemistry and toxicity of In-Place Pollutants. Ann. Arbor, Lewis Publishers. 405 pp.
- Buckman, E. D. y Brady, K. (1962) Nature and properties of soils. Mac Millan & Co.
- Chen, M. Ma, I., Q. y Li, C. (1999) Baseline concentrations of 15 trace elements in Florida surface soils. *Journal Environmental Quality*. **28**: 1173-1181
- Chen, M. Ma, I. Q. y Harris, W. G. (2002) Arsenic concentrations in Florida surface soils : influence of soil type and properties. *Journal Soil Science Society America*. **66**: 632-640.
- Darnley, A. Björklund, A., Bölviken, B. Gustavsson, N, Koval, P., Plant, J., Steenfelt, A., Tauchid, M. y Xuejing, X. (1995) A global geochemical database for environmental and resource management. Final report of IGCP Project 259. Paris UNESCO Pub. 122 pp. (Earth Sciences 19).
- Darnley, A. y Garret, R. G. (1990) International Geochemical mapping. *Journal of Geochemical. Exploration*. Sp. Issue, **39**.
- 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.
- Dirección de Suelos y Fertilizantes (1976) Carta de Reconocimiento de Suelos del Uruguay (escala 1:1 000 000), y Leyenda. Ministerio de Agricultura y Pesca. Montevideo.
- Domench I Massons, J. M. (1994) Tablas de estadística. Herder, Barcelona. 1994, 99 pp..

- Duffus, J. H. (2002) “Heavy metals”—a meaningless term? International Union Of Pure And Applied Chemistry Chemistry And Human Health Division Clinical Chemistry Section, Commission On Toxicology (IUPAC Technical Report) *Pure Applied Chemistry*, **74**(5): 793–807.
- Durán, A ; Califra , A y Molfino, J.H. (2001) Suelos Del Uruguay Según Soil Taxonomy (1999) <http://www.fagro.edu.uy/edafologia/suelosROU.pdf>
- Englund, E. y Sparks, A. (1991) GEO-EAS 1.2.1 User’s guide EPA Report # 600/8-91/008 <http://xerxes.sph.umich.edu:2000/geoeas/GEOEAS.PDF>
- Facchinelli, A. Sacchi, E. y Mallen, L. (2001) Multivariate statistical and GIS-based approach to identify metal sources in soils. *Environmental Pollution*. **114**: 313-324.
- Ferreira, A. (2000) Dados Geoquímicos de Base de Sedimentos Fluviais de Amostragem de Baixa Densidade de Portugal Continental: Estudo de Factores de Variação Regional. Tesis de doctorado inédita. Univ. De Aveiro. Portugal.
- Filipini J. M. y Olivera, S. M. B. (1998) Cartografía geoquímica del Uruguay: antecedentes, ideas y perspectivas. Actas II Congreso Uruguayo. Geología. Punta del Este, 113-116.
- Filippini-Alba, J, M., Penteado Crosta, A. y Barros de Olivera, S., M. (2001) Interpretation of surface geochemical data and integration with geological Maps and Lansat-TM images for mineral exploration from a portion of the precambrian of Uruguay. *Revista Brasileira Geociencias*. **31**(2): 123 – 130.
- Goso, H. y Umpierre, M. (1974) La Localización de un Depósito Aurífero a través de una Prospección Geoquímica de Cobre. 9 pp. *An. XXVIII Congr. Bras. Geol.* Porto Alegre. Brasil.
- Granier, C. L. (1973) Introduction a la prospection géochimique des gites métalliferes. Masson y Cia. Paris, 143 pp.
- Gripp, A. (1992) Utilização de geoestatística para o tratamento de dados de prospecção geoquímica. *Revista Brasileira Geociencias*. **22**:248-251.
- Hawkes y Webb (1962) Geochemistry in mineral exploration Harper & Row, new York, 415 pp.
- <http://home.swipnet.se/medicalgeology> IGCP454 Medical Geology.

- <http://www.cprm.gov.br/pgagem/inicio.htm> Programa Nacional De Pesquisa em Geoquímica Ambiental e Geologia Médica (PGAGEM)
- http://www.rau.edu.uy/uruguay/geografia/Uy_clima.htm Normales meteorológicas en el Uruguay (1961 - 1990) Fuente: normales climatológicas período 1961 - 1990, Dirección Nacional de Meteorología
- 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 enviromental regulations. *Accred. Quality. Assurance.* **1**: 92–98
- Jiménez Espinosa, R. Souza, A. J. y Chica-Olmo, M. (1993) Identification of geochemical anomalies using principal component analysis and factorial kriging analysis. *Journal of Geochemical Exploration*, **46**: 245-256.
- Johnson, R. A. y Wichern, D. W. (1992) Applied multivariate statistical analysis. Prentice-Hall, London. 642 pp..
- Kabata-Pendias, A. Dudka, S., Chlopecka, A & Gawinowska, T. (1992) Background levels and environmental influences on trace metals in soils of the temperate humid zone of Europe. **in** D. C. Adriano (**Ed.**) Biogeochemistry of trace metals. CRC Press, Boca Raton, FL.
- Koljonen, T. (1992) Geochemical atlas of Finland. Part 2. Till. Geological Survey Finland. 218 p.
- Låg (1983) Geomedicine in Scandinavia **in** I. Thornton (**Ed.**) Applied environmental geochemistry. London Academic Press pp 335-353.
- Langenkamp, H. y Marmo, L. (2001) Workshop on harmonization of sampling and analysis methods for heavy metals, organic pollutants and pathogens in soil and sludge: Summary and Conclusions. Stresa - Lago Maggiore – Italy. European Commission Joint Research Centre.
- Lin, Y. P. (2002) Multivariate methods to identify and map spatial variations of soil heavy metals. *Environmental. Geology.* **42**:1-10.
- 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.

- Moor, C., Lymberopoulou, T. y Dietrich, V. J. (2001) Determination of Heavy Metals in Soils, Sediments and Geological Materials by ICP-AES and ICP-MS *Mikrochim. Acta* **136**: 123-128
- Oliver (1997) Soil and human health: a review. *European. Journal. Soil. Science.* **48**: 573-592
- Ottesen, R. T., Bogen, J. Bølviken, B. y Volden, T. (1989) Overbank sediment: a representative sample medium for regional geochemical mapping. *Journal of geochemical Exploration.* **32**:257-277.
- Oyhantçabal, P., Spoturno, J., Goso, E., Heimann, A. y Bergalli, L. (2001) Asociaciones Litológicas en las Supracrustales Del Grupo Lavallega y Magmatismo asociado, En La Hoja “Fuente Del Puma” (Sur De Minas, Uruguay) Actas XI Congreso Latinoamericano de Geología., Montevideo,. Versión en CD.
- Oyhantçabal, P., Heimann, A. y Miranda, S. (2001) An evaluation of strain in the syntectonic Solís de Mataojo Granitic Complex, Uruguay. *Journal of Structural Geology*, **23**: 807-817.
- Oyhantçabal, P., De Souza, S. y Muzio, R., (1993) Geología y aspectos estructurales del borde orogénico en el extremo Sur del Cinturón Dom Feliciano. *Revista Brasileira de Geociencias.* **23**(3):296-300.
- Oyhantçabal, P., Derregibus, M., Muzio, R., De Souza, S., y Peel, E., (1993) Complejo Granítico Solís de Mataojo: Evidencias de magmatismo sincolisional relacionado a subducción. *Revista Brasileira de Geociencias* **23**(3):242-247.
- Panario, D. y Gutiérrez, O. (1999) The continental Uruguayan Cenozoic: an overview. *Quaternary. International.* **62**: 75-84
- Peh, Z. y Miko, S. (2001) Geochemical comparison of stream and overbank sediments: a case study from the Zumberak region, Croatia. *Geologia Croatica.* **54**(1):119-130.
- Rankama, K. Y Sahama, Th (1962) Geoquímica. Aguilar, 862 pp.
- 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.

- Riba I Lloret, M., D., (1990) Modelo lineal de análisis de la variancia. Herder, Barcelona. 320 pp..
- Samper Calvete, F., J., y Carrera Ramírez, (1990) Geoestadística Centro Internacional de Métodos Numéricos en Ingeniería. Barcelona. 484 p..
- Sánchez Bettucci, L. (1998) Evolución tectónica del Cinturón Dom Feliciano en la región Minas-Piriápolis, Uruguay. Tesis de doctorado inédita, Universidad de Buenos Aires, 344 pp.
- Sánchez Bettucci, L.; Cosarinsky, M. y Ramos, V.A. (2001) Tectonic setting of the Late Proterozoic Lavalleja Group (Dom Feliciano Belt) Uruguay. *Gondwana Research.*, **4**(3): 395-407.
- Selinus, O y Frank, A. (2000) Medical geology **in** L. Möller (**Ed.**) Environmental Medicine, L. Karolinska Univ. Press.
- Shapiro, S. S., Wilk, M. B. Y Chen, H. J. (1968) A comparative study of various tests of normality. *Journal American. Statistical. Association.* **63**: 1343-1372.
- Spangenberg, J. (1986) Métodos de exploración geoquímica empleados en el Inventario Minero nacional. *Boletín DINAMIGE* **39**:34-104.
- Siegel, F. (2002) Environmental Geochemistry of Potentially Toxic Metals , Springer, 218 pp.
- Taylor, S. R. (1964) Abundance of chemical elements in the continental crust : a new table. *Geochimica Cosmochimica Acta* **28**: 1273-1285.
- Thornton, I. (1999) Arsenic in the global environment: looking towards the millenium. **in** Abernathy, C. O. Calderon, R.L. y Chappell, W. R (**Eds.**) Arsenic Exposure and Health Effects II. Elsevier, Amsterdam, pp 1-7.
- 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.
- Wackernagel, H. (1993) Cours de Géostatistique Multivariable Publication C-146. Centre de Géostatistique. Ecole des Mines. Fointainbleau.

- Wellner, F-W. (1998) Statistical evaluations in exploration for mineral deposits. Springer, Berlin, 379 pp.
- WHO (1996) Trace elements in Human Nutrition and Health. World Health Organization, Ginebra.
- 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.

ANEXOS

Anexo 1.- Notas acerca de algunos de los programas utilizados.

Script para los programas R o Splus, para el test a posteriori (Kruskal-Wallis)

R es un lenguaje y un ambiente de distribución libre inspirado en S y en Scheme, para la realización de cálculos estadísticos y gráficos. Fue inicialmente desarrollado por Ross Ihaka y Robert Gentleman del *Department of Statistics* de la *University of Auckland* en Auckland, Nueva Zelandia. Posteriormente evolucionó a un proyecto con cientos de colaboradores en todo el mundo. Información completa se puede encontrar en: <http://www.r-project.org/>

El *Script* utilizado se obtuvo en la página web: <http://www.biostat.wustl.edu/s-news>, que es un lugar de intercambio de recursos para los programas S-plus y R y corresponde al mensaje:

<http://www.biostat.wustl.edu/s-news/s-news-archive/199903/msg00245.html>

Franz J. Mueter mueter@ims.alaska.edu

```
A while ago I modified the kruskal.test() function to include multiple comparisons. The output includes a simple matrix of pairwise comparisons (only if the overall test rejects null hypothesis), where T indicates the difference is significant at the given level of alpha. The test is based on a multiple comparison test given in:
```

```
Conover, W.J. (1980) Practical Nonparametric statistics. 2nd edition. p. 231
```

The modified kruskal test follows:

```
"kruskal"<-
function(y, groups, alpha = 0.05){
# modified from kruskal.test by Franz Mueter, 9/13/96
# computes Kruskal-Wallis test statistic and p-value (assuming Chi-square
# distribution), as well as all pairwise comparisons at the specified
# level alpha (T if Null hypothesis is rejected).
  groups <- unclass(groups)
  if(any(!is.finite(groups)))
    stop("NA's/Inf's not allowed in 'groups'.")
  groups <- as.category(groups)
  if(length(y) != length(groups))
    stop("'y' and 'groups' must have the same length.")
  if(!all(y.ok <- is.number(y))) {
    is.not.number.warning(y)
    y <- y[y.ok]
    groups <- groups[y.ok]
    warning(paste(sum(!y.ok),
                  "observations (y[i], groups[i]) with NA in 'y' removed." ))
  }
  N <- sum(grp.sizes <- table(groups))
  S.2 <- 1/(N - 1) * (sum(rank(y)^2) - N/4 * (N + 1)^2)
  R <- tapply(rank(y), groups, sum)
```

```

K <- 1/S.2 * (sum(R^2/grp.sizes) - N/4 * (N + 1)^2)
ret.val <- list(statistic = K, parameters = length(grp.sizes) - 1,
  alternative = "two.sided", method = "Kruskal-Wallis rank sum test", data.name = paste(deparse(
  substitute(y)), " and ", deparse(substitute(groups)), sep = ""))
ret.val$p.value <- 1 - pchisq(ret.val$statistic, ret.val$parameters)
names(ret.val$statistic) <- "Kruskal-Wallis chi-square"
names(ret.val$parameters) <- "df"
ret.val <- ret.val[c("statistic", "parameters", "p.value",
  "alternative", "method", "data.name")]
number.of.observations <- table(as.category(groups))
grps <- length(grp.sizes)
group.medians <- round(tapply(y, groups, median), 3)
names(group.medians) <- names(table(groups))
if(ret.val$p.value < alpha) {
  Mult <- qt(1 - alpha/2, N - grps) * sqrt((S.2 *
    (N - 1 - K))/(N - grps))
  LHS <- abs(rep((R/grp.sizes), rep(grps, grps)) - rep((R/
    grp.sizes), grps))
  RHS <- Mult * sqrt(rep((1/grp.sizes), rep(grps, grps))
    + rep((1/grp.sizes), grps))
  pairwise.comparisons <- matrix(LHS > RHS, nrow = grps,
    dimnames = list(names(table(groups)),
    names(table(groups))))
}
attr(ret.val, "class") <- "htest"
return(number.of.observations, group.medians, ret.val, if(ret.val$
  p.value < alpha) pairwise.comparisons)
}

```

Variowin 2.21

El programa Variowin 2.21, utilizado para el ajuste del variograma está disponible en las páginas web:

<http://www.springer-ny.com/supplements/variowin.html> y
<http://www-sst.unil.ch/geostatistics.html>

El mismo fue desarrollado originalmente como parte de la tesis de PhD:

Pannatier, Y., "VARIOWIN: Logiciel pour l'analyse spatiale de données en 2D - Etude géologique et géostatistique du gîte de phosphates de Taïba (Senegal)," Ph.D. thesis, University of Lausanne, Lausanne, Switzerland, 1995.

Posteriormente se distribuyó conjuntamente con el libro: Pannatier, Y., "VARIOWIN: Software for Spatial Data Analysis in 2D". Springer Verlag, 1996, 91p. ISBN 0-387-94679-9. Desde el agotamiento del libro en 1999, el programa está disponible como *freeware* en las direcciones de Internet citadas.

GEO-EAS 1.2.1

El programa GEO-EAS 1.2.1 es un paquete de programas para geoestadística de distribución libre, elaborado por la *Environmental Protection Agency* (EPA) de los EEUU. El programa puede obtenerse en:

http://xerxes.sph.umich.edu:2000/geoeas/dos_bin.zip

Anexo 2.- Datos del remuestreo en el área 1.

Concentraciones en ppm, salvo Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Ti y S, en %.

MUESTRA	X	Y	Ag	Cd	Cu	Mn	Mo	Ni	Pb	Zn	Al	As
A1	544,971	187,800	0,1	0,2	35	1358	3,4	20	16	74	2,16	17
A2	544,912	188,004	0,1	0,2	24	122	2,9	16	15	47	1,61	1
A3	545,010	188,036	0,1	0,2	17	151	-0,5	33	6	69	2,93	3
A4	544,907	188,209	0,1	0,2	87	701	1,5	21	8	72	2,06	12
A5	544,741	188,321	0,1	0,2	38	1360	1,2	23	12	70	2,34	1
A6	544,866	188,479	0,1	0,2	46	700	1,3	21	16	62	1,79	17
A7	544,869	188,569	0,1	0,2	63	898	2,5	22	17	91	1,74	6
A8	544,955	188,645	0,1	0,2	39	631	1,7	17	11	67	1,78	8
A9	544,953	188,756	0,1	0,2	43	1372	2,7	18	9	62	1,50	19
A10	544,878	188,723	0,1	0,2	14	1028	2,1	13	16	51	0,78	19
A11	545,050	188,773	0,1	0,2	119	866	1,8	23	9	69	1,38	10
A12	544,936	188,897	0,1	0,2	53	809	1,8	25	14	58	1,12	20
A13	544,942	188,976	0,1	0,2	84	1288	3,3	26	21	65	2,00	18
A14	544,721	189,217	0,1	0,2	59	1660	2,0	28	9	106	3,26	1
A15	544,589	189,127	0,1	0,2	58	922	2,6	31	13	69	2,51	5
A16	544,614	189,221	0,1	0,2	20	615	1,5	23	7	70	2,25	17
A17	544,685	189,365	0,1	0,2	16	109	-0,5	12	16	48	2,60	5
A18	544,654	189,293	0,1	0,2	23	269	2,1	13	18	76	3,04	3
A19	544,656	189,294	0,1	0,2	21	186	1,9	16	19	55	2,62	4
A20	545,575	189,581	0,1	0,2	83	448	3,3	49	17	77	2,29	1
A21	545,384	189,541	0,1	0,2	48	1011	1,4	23	13	72	1,83	1
A22	545,354	189,666	0,1	0,2	52	1191	0,7	20	14	61	1,20	4
A23	545,240	189,452	0,1	0,2	34	542	1,3	19	10	63	1,35	1
A24	545,142	189,388	0,1	0,2	61	1088	-0,5	24	12	78	1,84	6
A25	545,083	189,517	0,1	0,2	64	948	1,4	23	3	72	1,75	10
A26	545,085	189,518	0,1	0,2	43	513	2,8	20	14	71	1,85	5
A27	545,099	189,431	0,1	0,2	61	227	-0,5	22	9	90	1,93	1
A28	545,049	189,303	0,1	0,2	74	2374	0,7	30	9	91	2,33	1
A29	544,967	189,254	0,1	0,2	54	3004	1,1	22	13	79	1,86	6

MUESTRA	X	Y	B	Ba	Be	Bi	Ca	Co	Cr	Fe	Ga	K
A1	544,971	187,800	22	344	1	1,2	0,30	13	20	2,76	11	0,19
A2	544,912	188,004	11	253	1	0,5	0,80	3	15	1,23	8	0,13
A3	545,010	188,036	7	293	2	0,7	0,12	4	24	2,93	15	0,20
A4	544,907	188,209	6	229	1	0,5	0,67	12	27	3,18	11	0,15
A5	544,741	188,321	6	439	2	0,5	0,71	9	21	2,85	11	0,16
A6	544,866	188,479	5	233	1	0,5	0,51	11	23	2,83	9	0,10
A7	544,869	188,569	24	289	1	0,5	0,42	14	25	3,06	10	0,14
A8	544,955	188,645	10	220	1	0,5	0,43	8	21	2,59	9	0,09
A9	544,953	188,756	7	238	1	1,0	0,44	15	19	3,26	8	0,07
A10	544,878	188,723	6	231	1	0,5	0,63	11	11	1,88	5	0,06
A11	545,050	188,773	5	211	1	2,6	0,47	17	29	3,75	9	0,18
A12	544,936	188,897	4	178	1	0,5	0,56	15	19	2,77	7	0,06
A13	544,942	188,976	6	255	1	0,5	1,38	18	30	4,01	11	0,15
A14	544,721	189,217	5	437	2	0,5	1,10	16	33	4,67	18	0,21
A15	544,589	189,127	4	329	2	0,5	0,55	14	39	4,40	15	0,24
A16	544,614	189,221	4	204	1	0,5	0,19	9	25	3,18	11	0,17
A17	544,685	189,365	5	279	2	0,5	0,16	1	16	2,29	16	0,18
A18	544,654	189,293	22	288	3	0,5	0,25	5	19	3,16	18	0,23
A19	544,656	189,294	10	323	3	0,5	0,42	4	23	3,44	15	0,19
A20	545,575	189,581	2	215	1	0,5	0,57	21	65	7,08	14	0,15
A21	545,384	189,541	6	231	1	0,5	0,70	14	24	3,24	10	0,11
A22	545,354	189,666	5	218	1	0,5	0,64	14	20	2,66	7	0,07
A23	545,240	189,452	7	159	1	0,5	0,32	13	17	3,40	6	0,07
A24	545,142	189,388	7	237	1	0,5	0,56	15	23	3,48	7	0,12
A25	545,083	189,517	6	214	1	0,5	0,74	13	23	3,33	7	0,09
A26	545,085	189,518	22	256	1	0,5	0,34	10	20	2,99	9	0,11
A27	545,099	189,431	11	257	1	0,5	0,74	8	20	2,96	10	0,10
A28	545,049	189,303	9	362	1	0,5	0,76	23	27	4,52	8	0,17
A29	544,967	189,254	8	336	1	0,5	0,91	15	19	3,85	4	0,12

MUESTRA	X	Y	La	Mg	Na	P	Sb	Sc	Sn	Sr	Te	Th
A1	544,971	187,800	39	0,29	0,025	0,022	7	6,7	5	24	3	4
A2	544,912	188,004	30	0,21	0,027	0,043	3	4,3	5	24	1	2
A3	545,010	188,036	77	0,26	0,032	0,036	5	8,2	5	19	2	3
A4	544,907	188,209	33	0,27	0,028	0,025	3	10,3	5	30	4	4
A5	544,741	188,321	44	0,27	0,027	0,034	3	7,6	5	40	2	4
A6	544,866	188,479	38	0,35	0,023	0,023	3	6,7	5	24	2	4
A7	544,869	188,569	36	0,24	0,023	0,027	8	7,4	5	33	1	4
A8	544,955	188,645	34	0,27	0,020	0,020	3	6,4	5	22	2	4
A9	544,953	188,756	32	0,27	0,018	0,020	6	6,2	5	20	1	4
A10	544,878	188,723	23	0,15	0,016	0,035	3	2,4	5	52	1	2
A11	545,050	188,773	19	0,34	0,015	0,032	3	8,3	5	27	1	4
A12	544,936	188,897	28	0,55	0,013	0,030	3	5,2	5	20	1	5
A13	544,942	188,976	32	0,66	0,032	0,031	3	8,5	5	43	1	6
A14	544,721	189,217	70	0,40	0,040	0,025	9	13,1	5	41	1	6
A15	544,589	189,127	61	0,40	0,033	0,030	3	11,8	5	43	1	5
A16	544,614	189,221	51	0,53	0,033	0,032	3	3,7	5	18	1	5
A17	544,685	189,365	74	0,15	0,034	0,015	7	7,3	5	23	3	3
A18	544,654	189,293	85	0,18	0,036	0,033	3	7,5	5	32	1	3
A19	544,656	189,294	99	0,21	0,035	0,022	3	9,2	5	48	1	3
A20	545,575	189,581	27	0,66	0,026	0,022	4	13,4	5	35	2	6
A21	545,384	189,541	36	0,32	0,024	0,026	4	7,9	5	28	1	4
A22	545,354	189,666	30	0,28	0,018	0,024	3	6,1	5	23	1	4
A23	545,240	189,452	38	0,19	0,023	0,020	3	4,7	5	17	1	3
A24	545,142	189,388	38	0,36	0,027	0,022	3	8,5	5	27	1	4
A25	545,083	189,517	33	0,36	0,026	0,024	3	7,8	5	30	1	4
A26	545,085	189,518	29	0,17	0,028	0,026	3	7,0	5	24	1	3
A27	545,099	189,431	29	0,19	0,029	0,022	3	8,3	5	28	1	3
A28	545,049	189,303	46	0,46	0,033	0,030	3	10,3	5	35	1	6
A29	544,967	189,254	39	0,36	0,032	0,034	3	7,8	5	38	2	5

MUESTRA	X	Y	Tl	Ti	V	W	Y	Zr	S
A1	544,971	187,800	16	0,05	51	4	20	7	0,032
A2	544,912	188,004	2	0,02	34	1	18	7	0,175
A3	545,010	188,036	2	0,03	37	3	34	5	0,043
A4	544,907	188,209	2	0,10	77	1	29	8	0,028
A5	544,741	188,321	2	0,03	42	4	29	8	0,032
A6	544,866	188,479	5	0,06	51	4	22	6	0,024
A7	544,869	188,569	2	0,06	63	5	18	5	0,034
A8	544,955	188,645	2	0,04	48	2	20	6	0,027
A9	544,953	188,756	2	0,03	51	1	21	8	0,026
A10	544,878	188,723	2	0,02	31	1	7	6	0,034
A11	545,050	188,773	11	0,05	105	3	19	6	0,025
A12	544,936	188,897	2	0,02	46	1	24	6	0,020
A13	544,942	188,976	16	0,11	80	1	21	8	0,038
A14	544,721	189,217	5	0,05	81	1	41	14	0,041
A15	544,589	189,127	2	0,06	96	1	34	6	0,029
A16	544,614	189,221	30	0,01	28	1	7	4	0,023
A17	544,685	189,365	17	0,05	40	1	24	12	0,025
A18	544,654	189,293	2	0,03	43	1	40	7	0,071
A19	544,656	189,294	22	0,04	53	3	49	9	0,040
A20	545,575	189,581	2	0,14	175	9	16	12	0,021
A21	545,384	189,541	2	0,08	57	6	20	8	0,025
A22	545,354	189,666	2	0,03	53	2	20	7	0,024
A23	545,240	189,452	2	0,02	44	2	14	6	0,022
A24	545,142	189,388	2	0,08	68	6	22	8	0,017
A25	545,083	189,517	5	0,08	68	4	19	7	0,026
A26	545,085	189,518	2	0,05	68	4	15	6	0,027
A27	545,099	189,431	2	0,04	77	3	18	12	0,040
A28	545,049	189,303	2	0,09	81	6	27	13	0,032
A29	544,967	189,254	2	0,06	65	1	25	9	0,051

Anexo 3.- Datos del remuestreo en el área 2 (Mina Chape).

Concentraciones en ppm, salvo Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Ti y S, en %.

MUESTRA	X	Y	Ag	Cd	Cu	Mn	Mo	Ni	Pb	Zn	Al	As
Ch1	558,493	6187,176	0,2	0,2	180	1077	1,6	42	909	100	2,13	1
Ch2	558,445	6187,297	0,1	0,2	69	783	1,2	45	45	79	1,88	4
Ch3	558,416	6187,387	0,1	0,2	55	2151	0,7	34	31	98	1,98	6
Ch4	558,353	6187,469	0,1	0,2	54	1141	0,5	28	23	88	1,69	1
Ch5	558,374	6187,555	0,1	0,2	36	1704	0,5	28	15	75	1,61	10
Ch6	558,454	6187,507	0,1	0,2	43	976	2,2	25	24	73	1,66	1
Ch6 /R	558,454	6187,507	0,1	0,6	43	988	0,8	25	26	73	1,72	1
Ch7	558,582	6187,534	0,1	0,2	44	1022	0,5	32	24	58	1,64	18
Ch8	558,856	6187,500	0,1	0,2	58	433	1,2	35	28	75	1,58	4
Ch9	558,669	6187,412	0,1	0,5	42	533	0,5	40	18	82	1,78	1
Ch10	558,982	6187,338	0,1	0,2	186	470	1,6	15	2	123	2,77	1
Ch11	558,770	6187,306	0,1	0,2	106	610	0,7	26	14	81	2,27	3
Ch12	558,616	6187,286	0,1	0,2	112	872	2,0	26	12	73	2,10	12
Ch13	558,348	6187,689	0,1	0,2	36	1284	1,6	22	17	75	1,65	8
Ch14	558,254	6188,029	0,1	0,2	29	557	1,6	17	12	80	1,59	1
Ch15	558,331	6187,831	0,1	0,2	31	2336	0,5	27	15	72	1,36	1
Ch16	558,526	6187,048	0,1	0,2	152	375	0,7	35	2	90	2,04	1
Ch17	558,536	6186,895	0,1	0,2	34	878	1,5	19	5	65	1,32	4
Ch18	558,500	6186,703	0,1	0,2	19	1050	0,5	22	4	63	1,25	5
Ch19	558,747	6186,903	0,1	0,2	45	451	0,7	27	4	59	1,58	11
Ch20	558,648	6186,976	0,1	0,2	156	698	2,9	21	2	98	2,16	1
Ch20 /R	558,648	6186,976	0,1	0,2	155	703	0,5	19	2	91	2,16	1
Ch3dup	558,416	6187,387	0,1	0,2	50	1278	0,5	28	27	85	1,63	1
Ch5dup	558,374	6187,555	0,1	0,2	35	1688	0,5	23	16	73	1,61	1
Ch7dup	558,582	6187,534	0,1	0,2	43	711	0,5	29	17	69	1,41	2
Ch15dup	558,331	6187,831	0,1	0,2	35	1102	0,8	26	15	77	1,51	10
Ch18dup	558,500	6186,703	0,1	0,2	23	1073	1,6	22	7	82	1,48	14

MUESTRA	X	Y	B	Ba	Be	Bi	Ca	Co	Cr	Fe	Ga	K
Ch1	558,493	6187,176	7	211	1	1,5	0,79	24	38	3,62	7	0,12
Ch2	558,445	6187,297	6	249	1	0,5	0,52	17	70	3,34	7	0,15
Ch3	558,416	6187,387	17	421	1	0,5	0,75	22	36	3,84	5	0,15
Ch4	558,353	6187,469	9	387	1	0,5	0,59	17	29	3,41	6	0,20
Ch5	558,374	6187,555	8	377	1	0,5	0,59	19	27	3,16	5	0,16
Ch6	558,454	6187,507	7	246	1	1,2	0,65	13	31	2,47	6	0,17
Ch6 /R	558,454	6187,507	6	247	1	0,5	0,66	14	32	2,54	6	0,18
Ch7	558,582	6187,534	5	176	1	0,5	0,48	19	45	3,25	5	0,09
Ch8	558,856	6187,500	22	156	1	0,5	0,45	19	72	3,32	5	0,05
Ch9	558,669	6187,412	12	189	1	0,5	0,44	11	92	2,91	6	0,12
Ch10	558,982	6187,338	8	223	1	1,2	0,67	20	5	7,19	16	0,30
Ch11	558,770	6187,306	7	168	1	0,5	0,64	21	19	3,96	8	0,17
Ch12	558,616	6187,286	6	181	1	0,5	0,57	21	18	4,08	8	0,12
Ch13	558,348	6187,689	6	351	1	0,5	0,57	16	27	2,95	6	0,21
Ch14	558,254	6188,029	18	247	1	1,0	0,42	8	23	2,34	7	0,14
Ch15	558,331	6187,831	9	393	1	0,5	0,92	17	24	2,78	3	0,13
Ch16	558,526	6187,048	7	199	1	0,5	0,31	24	18	5,42	10	0,15
Ch17	558,536	6186,895	6	306	1	0,5	0,37	14	21	2,66	5	0,13
Ch18	558,500	6186,703	6	332	1	0,5	0,44	13	24	2,36	5	0,10
Ch19	558,747	6186,903	5	209	1	1,6	0,39	13	35	3,36	6	0,09
Ch20	558,648	6186,976	22	200	1	0,5	0,53	21	19	5,44	11	0,18
Ch20 /R	558,648	6186,976	11	201	1	0,5	0,52	22	19	5,44	10	0,18
Ch3dup	558,416	6187,387	9	336	1	0,5	0,65	18	30	3,09	5	0,11
Ch5dup	558,374	6187,555	8	368	1	0,5	0,48	18	26	3,37	5	0,14
Ch7dup	558,582	6187,534	7	130	1	0,5	0,55	16	41	2,88	5	0,08
Ch15dup	558,331	6187,831	6	322	1	0,5	0,54	14	27	2,86	5	0,19
Ch18dup	558,500	6186,703	10	380	1	0,5	0,39	15	25	2,70	6	0,14

MUESTRA	X	Y	La	Mg	Na	P	Sb	Sc	Sn	Sr	Te	Th
Ch1	558,493	6187,176	19	0,73	0,030	0,024	3	11,7	5	37	1	4
Ch2	558,445	6187,297	25	0,59	0,026	0,017	3	10,8	5	31	3	5
Ch3	558,416	6187,387	32	0,52	0,030	0,026	3	10,2	5	45	1	5
Ch4	558,353	6187,469	29	0,49	0,018	0,020	3	9,3	5	33	3	5
Ch5	558,374	6187,555	28	0,55	0,023	0,017	3	7,5	5	34	1	5
Ch6	558,454	6187,507	23	0,55	0,020	0,016	3	8,0	5	30	1	5
Ch6 /R	558,454	6187,507	24	0,57	0,020	0,016	3	8,5	5	30	4	5
Ch7	558,582	6187,534	19	0,55	0,019	0,014	3	9,0	5	19	2	5
Ch8	558,856	6187,500	10	0,42	0,023	0,013	3	11,6	5	21	3	4
Ch9	558,669	6187,412	14	0,39	0,022	0,021	3	12,6	5	29	1	3
Ch10	558,982	6187,338	14	0,66	0,035	0,036	4	28,7	5	40	1	6
Ch11	558,770	6187,306	12	0,61	0,024	0,020	3	16,3	5	30	1	5
Ch12	558,616	6187,286	13	0,54	0,025	0,014	3	17,7	5	29	2	5
Ch13	558,348	6187,689	28	0,53	0,021	0,019	3	7,7	5	34	2	5
Ch14	558,254	6188,029	29	0,37	0,022	0,017	3	6,7	5	25	2	4
Ch15	558,331	6187,831	29	0,45	0,019	0,019	4	6,2	5	47	1	5
Ch16	558,526	6187,048	16	0,99	0,018	0,017	3	12,3	5	14	1	6
Ch17	558,536	6186,895	28	0,34	0,015	0,018	5	6,0	5	26	2	4
Ch18	558,500	6186,703	27	0,32	0,016	0,018	3	5,0	5	31	1	4
Ch19	558,747	6186,903	19	0,37	0,016	0,014	3	10,1	5	18	2	4
Ch20	558,648	6186,976	20	0,48	0,019	0,025	3	18,8	5	26	1	5
Ch20 /R	558,648	6186,976	20	0,49	0,019	0,025	3	18,9	5	26	1	5
Ch3dup	558,416	6187,387	24	0,44	0,019	0,020	3	8,7	5	35	1	4
Ch5dup	558,374	6187,555	27	0,51	0,019	0,015	3	7,5	5	29	5	5
Ch7dup	558,582	6187,534	18	0,60	0,014	0,017	4	7,2	5	13	2	4
Ch15dup	558,331	6187,831	26	0,57	0,018	0,019	3	7,0	5	30	1	5
Ch18dup	558,500	6186,703	32	0,35	0,019	0,019	3	5,6	5	28	1	4

MUESTRA	X	Y	Tl	Ti	V	W	Y	Zr	S
Ch1	558,493	6187,176	2	0,08	87	1	13	6	0,033
Ch2	558,445	6187,297	3	0,09	72	4	15	7	0,019
Ch3	558,416	6187,387	2	0,07	72	4	18	8	0,037
Ch4	558,353	6187,469	2	0,06	69	4	17	9	0,021
Ch5	558,374	6187,555	2	0,07	58	1	14	11	0,020
Ch6	558,454	6187,507	2	0,05	50	1	12	12	0,024
Ch6 /R	558,454	6187,507	2	0,05	52	1	13	12	0,023
Ch7	558,582	6187,534	2	0,06	71	2	11	8	0,025
Ch8	558,856	6187,500	2	0,08	114	2	8	7	0,031
Ch9	558,669	6187,412	3	0,07	72	1	10	6	0,028
Ch10	558,982	6187,338	5	0,20	321	1	21	11	0,039
Ch11	558,770	6187,306	2	0,10	129	9	12	9	0,030
Ch12	558,616	6187,286	2	0,10	138	1	16	10	0,022
Ch13	558,348	6187,689	2	0,08	52	2	15	8	0,026
Ch14	558,254	6188,029	4	0,05	41	1	14	7	0,025
Ch15	558,331	6187,831	2	0,06	51	1	14	8	0,030
Ch16	558,526	6187,048	2	0,13	275	2	11	8	0,024
Ch17	558,536	6186,895	2	0,07	53	3	14	5	0,021
Ch18	558,500	6186,703	2	0,07	36	1	13	6	0,021
Ch19	558,747	6186,903	2	0,04	70	5	12	7	0,021
Ch20	558,648	6186,976	2	0,11	219	3	24	11	0,033
Ch20 /R	558,648	6186,976	2	0,11	221	2	24	11	0,030
Ch3dup	558,416	6187,387	2	0,07	67	1	14	7	0,023
Ch5dup	558,374	6187,555	2	0,07	57	1	14	10	0,023
Ch7dup	558,582	6187,534	2	0,05	68	1	9	7	0,035
Ch15dup	558,331	6187,831	2	0,07	52	2	13	7	0,019
Ch18dup	558,500	6186,703	2	0,06	40	1	17	5	0,023