

FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE LA REPÚBLICA
LICENCIATURA EN GEOLOGÍA

**“Estudio estadístico para la validación del muestreo
geoquímico en perforaciones de producción, mina aurífera
Arenal, Minas de Corrales, Rivera, Uruguay”**

TESIS DE GRADO DE LA LICENCIATURA EN GEOLOGÍA, PLAN 1997

Autor:

AGUSTÍN SOTO HOLT

Tutor: Pedro Oyhantçabal

Facultad de Ciencias, Universidad de la República

Co-tutor: Mabel Mena

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires

Co-tutor: Ernesto Lamilla

Gerente de Ingeniería y Servicios Técnicos Mina, Uruguay Mineral Exploration Inc.

2009

RESUMEN

La mina aurífera Arenal se encuentra al sur del pueblo de Minas de Corrales, en el departamento de Rivera, Uruguay. Es un yacimiento hidrotermal en zona de cizalla rúptil-dúctil, explotado a cielo abierto, donde se determina el destino final del material extraído en base al muestreo geoquímico de los conos de detritos en los pozos de producción. El objetivo planteado en esta investigación consistió por un lado en desarrollar una metodología de campo que permita validar el muestreo estándar de mina a través de la comparación con un muestreo realizado en condiciones ideales, y por otro lado realizar un análisis estadístico con el fin de cuantificar las diferencias entre ambos métodos de muestreo. Sobre el método desarrollado se concluyó que es útil y de fácil aplicación en minas de pequeña y mediana escala. Sobre la cuantificación de las diferencias, se encontró que éstas aumentan proporcionalmente a la concentración de Au en el cono de detritos. Además se encontró que en el muestreo de conos de alta ley (mayor a 2,00 ppm de Au) no existe correlación entre el muestreo estándar y el muestreo ideal. Se propone aquí que la causa para esta falta de correlación encontrada se debe a la presencia de oro grueso en los rangos de alta ley, lo que produce el llamado efecto pepita (nugget effect).

Palabras clave: muestreo, geoquímica, oro, estadística, efecto pepita, Uruguay.

CONTENIDO	Pág.
1. INTRODUCCIÓN	5
2. OBJETIVOS	7
3. UBICACIÓN y ACCESO	7
4. MARCO GEOLÓGICO REGIONAL	8
5. MARCO GEOLÓGICO LOCAL, MINA ARENAL	11
5.1 Generalidades	11
5.2 Litología, mineralogía y geoquímica	12
6. MARCO TEÓRICO	17
6.1 Sobre la muestra de referencia (muestra total)	17
6.2 Sobre la metodología analítica	18
6.3 Definición de herramientas estadísticas	20
6.3.1 Gráficos de dispersión, regresión lineal y coeficiente R ²	20
6.3.2 <i>Box & Whiskers plots</i>	21
6.3.3 <i>Outliers</i> y extremos	21
6.3.4 Distribución normal	22
6.3.5 Test de ajuste a la normalidad (<i>Kolmogorov-Smirnov; Shapiro-Wilk</i>)	22
6.3.6 Coeficientes de correlación de Pearson y Spearman	23
6.3.7 t-test y test de Wilcoxon para muestras pareadas	23
7. METODOLOGÍA DE CAMPO Y LABORATORIO	24
7.1 Flujograma metodológico	24
7.2 Toma de muestras en el campo	24
7.2.1 Tipo de muestras	25
7.2.2 Materiales	25
7.2.3 Procedimiento	25
7.3 Laboratorio – preparación y análisis	27
7.3.1 Preparación	27
7.3.2 Análisis - Ensayo a fuego (<i>Fire Assay</i>)	27
8. ANÁLISIS DE DATOS	29
8.1 Resumen de datos empleados	29
8.2 Análisis de duplicados analíticos del laboratorio – “contra-muestra”	29
8.2.1 Introducción	29
8.2.2 Estudio de valores erráticos (<i>outliers</i>)	30
8.2.3 Precisión analítica muestra estándar Vs. precisión analítica muestra total	32
8.3 Análisis de relación entre Ley Estimada y Ley “Real”	34
8.3.1 Introducción	34

8.3.2	Análisis sobre la clasificación primaria del material	35
8.3.3	Análisis de datos según distintos rangos de ley	37
8.3.3.1	Población 1 (Ley “real” < 0,40 ppm)	42
8.3.3.2	Población 2 ($0,40 \leq Lr < 2,00$ ppm)	46
8.3.3.3	Población 3 ($Lr \geq 2,00$ ppm)	49
8.4	Variación interna de los conos de detritos según el cuarteador tipo “ <i>riffle</i> ”	53
8.5	Análisis del contenido en plata (Ag)	55
9.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	59
9.1	Sobre la metodología	59
9.2	Sobre los resultados estadísticos	59
10.	BIBLIOGRAFÍA	63

1. INTRODUCCIÓN

Para comprender mejor el motivo del objetivo planteado a continuación, es necesario explicar como funciona la clasificación del mineral en la Mina aurífera Arenal, que realiza el Departamento de Control de Mineral de la empresa.

La mina de oro Arenal es trabajada con la técnica de explotación a cielo abierto, donde por medio de accesos y rampas se va extrayendo el material mediante la excavación de “bancos” sucesivos de tres metros de potencia. El proceso comienza con una malla de “perforación y voladura”, con un espaciado de 4 x 4 m, la cual es marcada en el campo por la sección agrimensura. La malla luego es perforada con perforadoras Tamrock modelo Pantera 500, con un diámetro de broca de 5 pulgadas. La profundidad estándar de las perforaciones es de seis metros.

A medida que avanza la perforación, el material triturado es expulsado por la boca de un ciclón adosado a la perforadora. Debajo del flujo de detritos se coloca un “desviador” (tipo tobogán) apuntando al sur, el cual, luego de avanzar los primeros tres metros, se gira 180°. De esta manera, cuando se completa la perforación de 6 m., quedan formados dos conos de detritos cerca de la boca del pozo, uno al sur (que representa los primeros tres metros) y otro al norte (que representa los siguientes tres metros). El peso promedio de cada cono es de 80 kg.

Para obtener la muestra del cono, se introduce un caño de PVC (de 63mm de diámetro) de forma vertical, con una cuchara de albañil se tapa la boca inferior del caño y el material contenido en el mismo se deposita en una bolsa. Ésto se realiza en 5 puntos del cono, uno en cada cuadrante y uno en el centro (Fig. 1). La bolsa, con 5 kg de detrito aproximadamente, se envía al laboratorio y éste nos devuelve un valor que indica la concentración de oro en la bolsa, expresado en partes por millón (ppm).

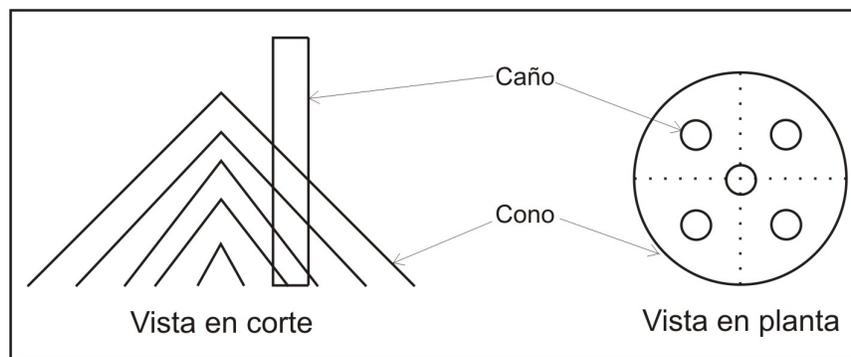


Figura 1: Muestreo con caño. Diagrama esquemático explicativo de la técnica de muestreo estándar empleada en mina.

Basados en ese valor geoquímico, el Departamento de Control Mineral decide el destino del material representado por el cono. La primera clasificación consiste en separar el material extraído económicamente estéril, de aquel con contenido en oro de importancia económica. El material clasificado como estéril es llevado al botadero (*waste dump*) y el material de importancia económica es llevado al stock de planta (*stock pile*), donde nuevamente es clasificado según distintos rangos de leyes, para luego ingresarlo a la planta de procesamiento en las proporciones necesarias para alcanzar los objetivos planteados.

La malla de perforación tiene 4m de separación entre sus puntos, la profundidad que representa cada cono muestreado es de tres metros y la densidad promedio de la roca es de $2,78 \text{ g/cm}^3$. De esto surge que la cantidad de material clasificada en base al muestreo de un cono de 80 kg es de aproximadamente **133.000 kg**, (Fig. 2).

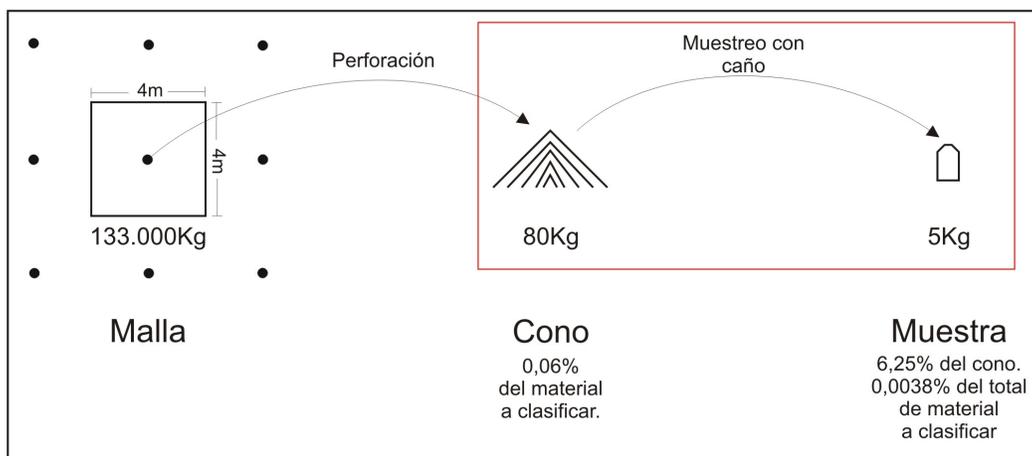


Figura 2: Diagrama esquemático mostrando la evolución del muestreo, con recuadro rojo se marca la etapa en que se centra este estudio.

De los números arriba expuestos surge que el cono representa un 0,06% del material que clasifica. Para aumentar ese porcentaje habría que realizar una malla con menor separación entre puntos o perforar con broca de diámetro mayor. Pero ese no es el objetivo de este estudio, el centro de esta investigación está en la segunda parte de la Fig. 2, que es el muestreo del cono y como se indica en la figura, la muestra de 5 kg representa un 6,25% del cono muestreado y el 0,0038% del material que clasificará.

La idea de este trabajo no fue implementar nuevas formas de muestreo, sino realizar una evaluación de la técnica de muestreo empleada actualmente. Para realizar esa evaluación se tomó la muestra del cono con la técnica del caño (muestra estándar) y además se llevó el total del cono restante al laboratorio (muestra total). De esta manera

se obtuvieron dos muestras para el mismo punto, una estándar y otra total, esta muestra total se tomó como referencia para evaluar la muestra estándar.

En el laboratorio, a través de procesos controlados, se disminuye el tamaño de la muestra progresivamente hasta llegar a 25gr, que es la cantidad de material que pasa a la etapa del ensayo a fuego y al posterior análisis con Espectrometría de Absorción Atómica.

De todo lo explicado anteriormente, se hace evidente la importancia del muestreo y de la reducción de la muestra en el laboratorio, ya que a partir del análisis de 25gr de roca, se procede a decidir el destino de 133.000 kilogramos de roca.

2. OBJETIVOS

El objetivo general de esta investigación fue desarrollar y probar un sistema de control de calidad en muestreo geoquímico, que permita conocer la precisión y calidad de los resultados obtenidos.

El objetivo específico fue evaluar la técnica de muestreo empleada actualmente en la Mina de oro Arenal, desde el punto de vista de la representatividad estadística del método de muestreo aplicado, a través de la comparación del valor de la muestra estándar, con un valor obtenido mediante un muestreo realizado en condiciones ideales.

3. UBICACIÓN y ACCESO

La mina aurífera donde se desarrolla esta investigación se encuentra cerca de Minas de Corrales. Se ubica en el extremo noreste de Uruguay, en la parte sur del departamento de Rivera, a 100 km aproximadamente de la capital departamental y a 70 km aproximadamente de la capital de Tacuarembó (Fig. 3).

Para acceder a Minas de Corrales desde Montevideo, se va por ruta nacional número 5 hasta la aduana en Manuel Díaz, desde allí se toma la ruta 29 hacia el este. El pueblo se encuentra a 23 km de la ruta nacional número 5. A aproximadamente 1000 m antes de llegar al pueblo surge un camino vecinal hacia el sur, el cual está señalizado con un cartel que indica la ubicación de la zona minera. La misma se encuentra a 5 km del pueblo por este camino (El pueblo se encuentra en el extremo centro-este de la hoja homónima escala 1:50.000 del Servicio Geográfico Militar).

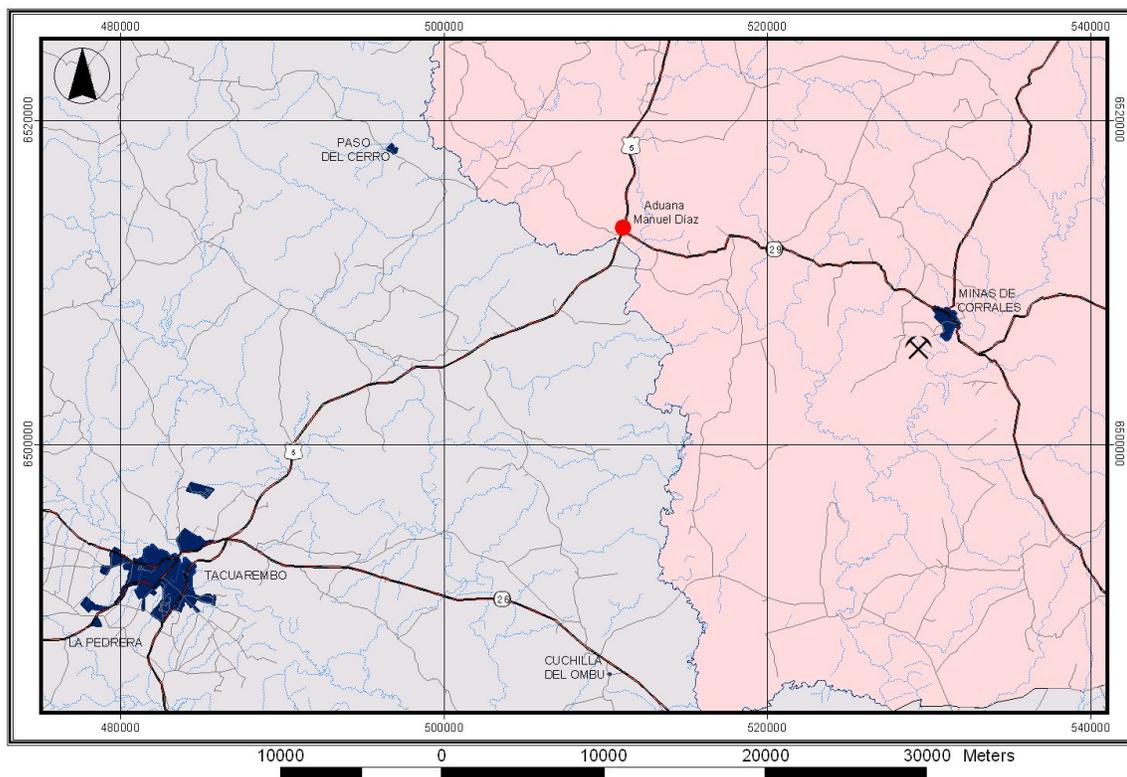


Figura 3 - Ubicación y acceso a la mina. (marcada con cruz de martillo al sur de Minas de Corrales)

4. MARCO GEOLÓGICO REGIONAL

Dentro de la clasificación clásica del basamento, la Mina Arenal se encuentra ubicada en la llamada “Isla Cristalina de Rivera”, la que se incluye dentro del terreno Nico Pérez. A su vez, dentro del terreno, ese basamento se considera forma parte de la Formación Valentines.

Se la denomina “Isla” por tratarse de rocas cristalinas del basamento aflorando en medio de depósitos sedimentarios de la Cuenca Norte. Es una zona muy poco estudiada académicamente. Sin embargo, si fue y es muy estudiada por diversas compañías mineras, ya que es una zona que presenta antiguas explotaciones auríferas y numerosas anomalías de oro en toda su extensión. Es por esto que la mayoría de la información recolectada y la más detallada corresponde a informes internos de estas empresas.

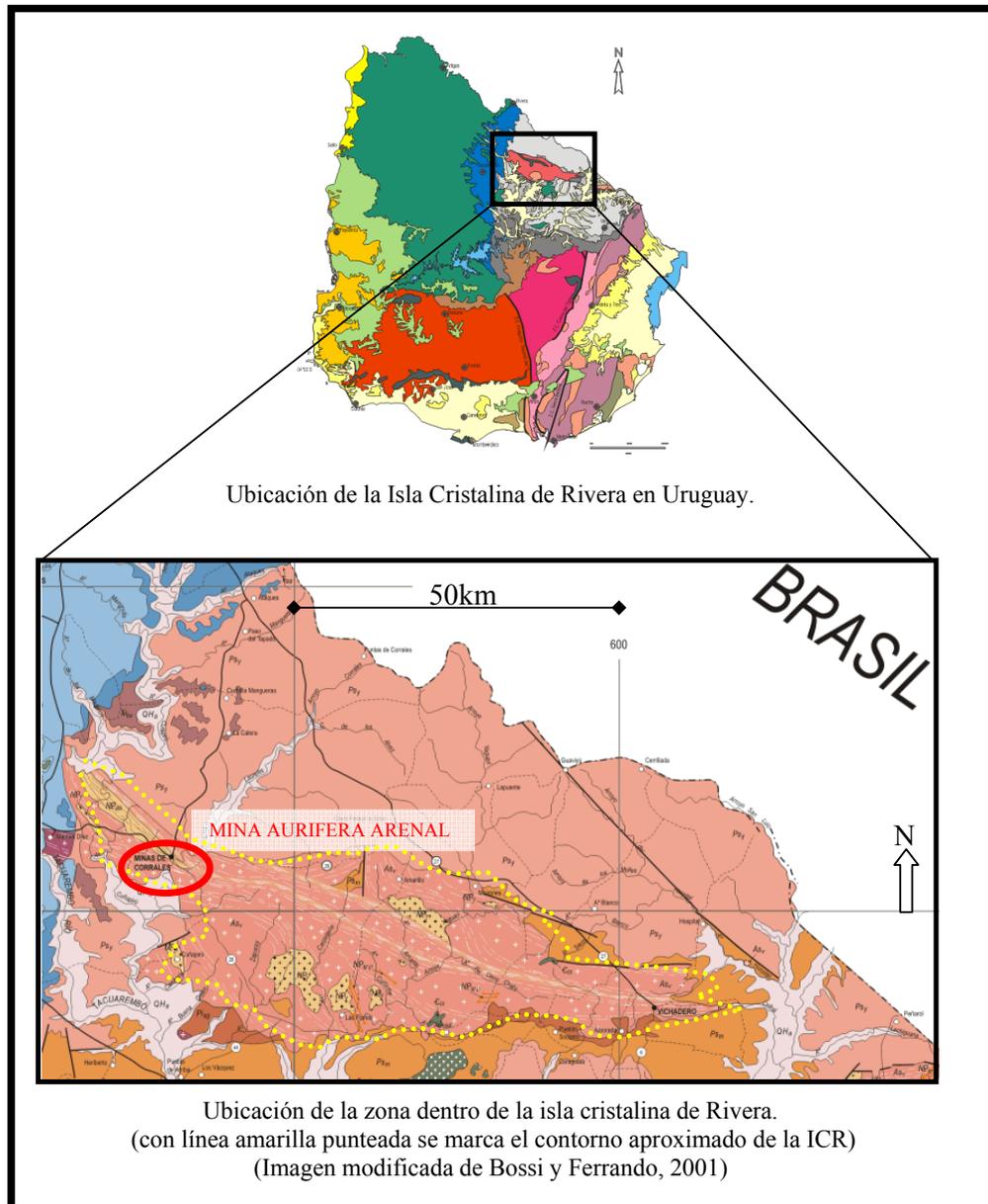


Fig. 4: Isla Cristalina de Rivera.

Terreno Nico Pérez: Este Terreno fue separado por Bossi y Campal (1991, *apud.* Bossi y Ferrando, 2001) del “Zócalo de la Cuenca del Río de la Plata” (Ferrando y Fernández, 1971, *apud.* Bossi y Ferrando, 2001) sobre la base de sus sensibles diferencias geológicas con el Terreno Piedra Alta y a la existencia de un límite de primer orden entre ellos: la mega transcurrencia Sarandí del Yi - Piriápolis, que constituye entonces su límite occidental. Su límite oriental está determinado por la zona de cizalla de Sierra Ballena (Bossi y Ferrando 2001).

Formación Valentines: Caracterizada originalmente por Bossi (1966, *apud.* Bossi y Ferrando, 2001) se define como integrada por metamorfitos de grado alto y

medio - alto correspondientes a una secuencia volcano sedimentaria que incluye: gneisses, piroxenitas, cuarcitas ferríferas, calizas marmóreas y abundantes granitoides de edad diversa. Los gneisses graníticos constituyen la litología dominante de la formación.

En cuanto a la edad de esta unidad, SOLIANI (1986, *apud.* Bossi y Ferrando, 2001) presentó una isócrona Rb/Sr con un valor de 2272 ± 33 Ma ($R_0 = 0,7013$) en muestras tomadas sobre litologías granito-gnéisicas al S y SE de Minas de Corrales. Santos *et al.* (2003) realizaron análisis geocronológicos en una meta-trondhjemitita de la Isla Cristalina de Rivera, con el método SHRIMP II. De esos análisis surgió una edad de cristalización magmática de 2140 ± 6 Ma y una edad de metamorfismo de 2077 ± 6 Ma. Mientras que estos autores citaron una edad de metamorfismo un poco más joven para las granulitas de Valentines (2058 ± 3 Ma). La orogenia más antigua citada por los autores corresponde a la edad 2224 ± 5 Ma, arrojada por un único circón heredado en las granulitas de Valentines.

Bossi y Ferrando (2001), estructuralmente definen a la formación como afectada como mínimo por tres grandes eventos deformacionales: el primero es anterior a la intrusión del batolito de Illescas (1785 Ma. Pb/Pb en zircones, Heaman, L., *apud.* Bossi y Ferrando 2001); el segundo evento es posterior a dicho granito ya que lo afecta y anterior a la sedimentación Vendiana que se apoya sobre el granito deformado; el tercer evento pliega la plataforma Vendiana afectando lógicamente a toda la unidad. Hartmann *et al.*, (2001) hacen referencia a deformación del terreno Nico Pérez, concretamente en el complejo La China y complejo Las Tetas, hace aproximadamente 2.7 Ga.

Según informes internos de UME, los rasgos estructurales presentes en la isla cristalina, ordenados estratigráficamente de tope a base, son los siguientes:

- ❖ Fallas asociadas a la formación de la Cuenca Norte.
- ❖ Fallamiento rúptil dextral, de dirección NW-SE, con desplazamiento lateral de 5 km.
- ❖ Fallamiento transcurrente dúctil de dirección WNW.
- ❖ Fallamiento transcurrente rúptil/dúctil de dirección E-W, subvertical, sinistral, con desplazamiento lateral de 30 km (Rivera Shear System).
- ❖ Fallas transtensivas dextrales de componente horizontal y vertical, con generación de pliegues recumbentes sobre el footwall y modificación del arreglo inicial del basamento (supuesto subhorizontal).
- ❖ Arreglo estructural inicial del basamento gneissico, con una deformación hacia los 2272 Ma. (Transamazónico) vinculada a un evento de riftiamiento.

5. MARCO GEOLÓGICO LOCAL, MINA ARENAL

5.1 Generalidades

El estudio se realizó exclusivamente en muestras obtenidas en la Mina Arenal. Esta fue la última en descubrirse y es la más oriental de una familia de minas que se encuentran asociadas a un sistema de cizallamiento de rumbo general NW-SE. De oeste a este se ubican las minas auríferas Sta. Teresa, Ombú, San Gregorio, Extensión Este y por último Arenal (Fig. 5).

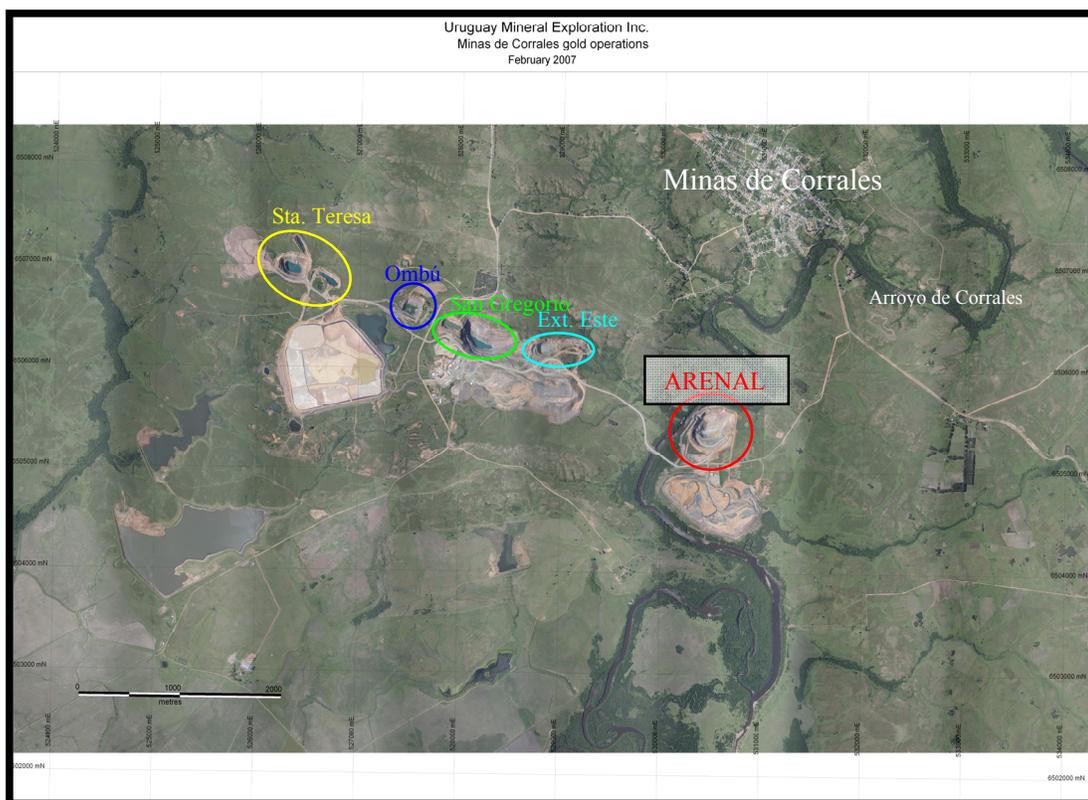


Figura 5: Explotaciones auríferas en la zona.

La mina Arenal es un depósito aurífero de tipo mesotermal asociado a zonas de cizalla. El cuerpo de roca que almacena el depósito económico, es un hidrotermalito formado en una zona de falla rúptil-dúctil limitada por dos superficies principales de deslizamiento. La depositación del oro esta asociada a la acción de fluidos hidrotermales de temperatura moderadamente alta, variando entre 250 y 400 °C (Holcombe, 2007; Tony Starling, consultor UME 2007, comunicación personal).

La mineralización (o el cuerpo mineralizado) limita al norte con la falla de *footwall* denominada F1, que es una estructura de rumbo local E-W y buzamiento aproximadamente 45° al Sur. La superficie limitante al sur del paquete es la falla

llamada H1 (*hangingwall fault*), con rumbo variable entre N75° y N60° y buzamiento entre 30° 40° al sur. Esta configuración de las superficies hace que el ancho del paquete mineralizado se afine hacia el este y se amplíe hacia el oeste. Sin embargo, esta ampliación hacia el oeste es truncada por una tercera falla de rumbo noroeste y alto buzamiento al suroeste. Esta última estructura probablemente haya actuado como una importante trampa estructural, que permitió la depositación mineral, ya que es la que cierra el sistema F1-H1 hacia el oeste.

5.2 Litología, mineralogía y geoquímica

Al sur de la falla H1 se encuentran litologías ígneas máficas (con deformación cataclástica), principalmente doleritas, mientras que al norte de la F1 las litologías son también ígneas, pero félsicas, principalmente granito-gnéisicas. En el paquete mineralizado es difícil definir diferentes litologías dado el grado de alteración hidrotermal, por lo que se define la roca como hidrotermalito. Sin embargo resulta posible definir diferentes alteraciones como, carbonática, potásica, silícea y por sulfuros. Estas alteraciones se superponen definiendo zonas donde predominan unas sobre otras.

Evandro Fernández de Lima (2005), en un trabajo interno para UME, realizó un análisis petrográfico de 5 muestras de roca portadora de la mineralización aurífera. Como método de investigación, empleó microscopía de luz transmitida y reflejada, así como también microscopía electrónica de barrido para minerales finos (<20 µm). La estimación visual de minerales para las cinco muestras es la siguiente:

Cuarzo	entre 22 y 27 %
Feldespato alcalino	entre 50 y 53 %
Plagioclasa	entre 6 y 8 %
Minerales opacos	entre 2 y 11 %
Productos de alteración	entre 4 y 18 %
Circón + apatito	<1 %

Debido a estos datos y a las observaciones microestructurales, el autor clasificó a todas las muestras como **sienogranito protomilonítico**. Como producto de alteración el autor señaló la presencia en todas las muestras de calcita y mica blanca, presentes en los bordes de los feldespatos.

En cuanto a los minerales de mena, los de mayor dimensión (>0,5 mm) ocurren concentrados en las venillas más espesas (0,5 cm), mientras que los más finos se

encuentran diseminados en la roca. En su informe se citan las siguientes especies minerales:

- **pirita**, es la fase dominante, con tamaños que varían de 0,03 mm a 6 mm.
- **óxido de titanio**, posiblemente rutilo, asociado con pirita y diseminado en la roca, su tamaño varía de 0,04 mm a 0,7 mm
- **esfalerita**, inclusiones en pirita y diseminada en la roca, tamaño 0,1 mm.
- **galena**, tamaño inferior a 0,1 mm. Inclusiones en pirita y junto a electro.
- **calcopirita**, tamaño entre 10 μm a 0,2 mm
- **oro y plata nativos**, diseminados en la matriz, tamaño promedio 2,5 μm el oro y 6 μm la plata
- **electrum**, anhédrico, diseminado en la roca, como inclusiones en pirita y/o rellenando fracturas en pirita, su tamaño varía de 5 μm a 0,1 mm.

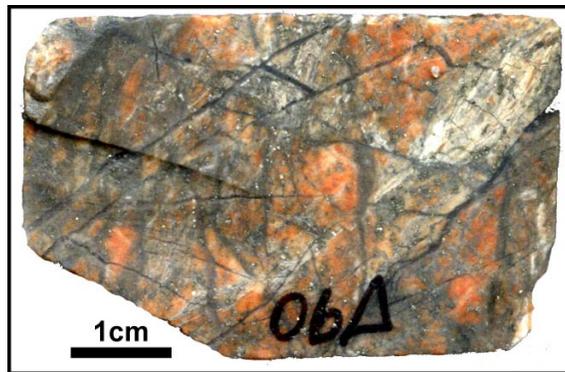


Figura 6 – Detalle macroscópico de una de las 5 muestras analizadas, se observa una trama cuarzofeldespática fanerítica, envuelta por granos más finos en forma de venillas dando un aspecto brechoso. Se aprecia pirita diseminada en la roca y concentrada en las venillas (tomada de Fernández de Lima, 2005).

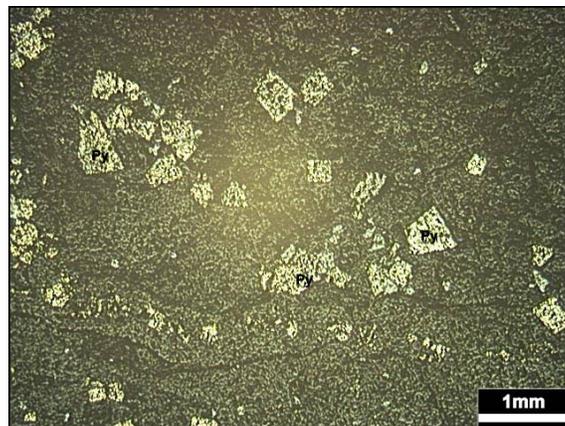


Figura 7 – Fotomicrografía. Granos de pirita (Py) subhédricos a euhédricos, observados con luz reflejada (Luz reflejada; Nícoles paralelos) (tomada de Fernández de Lima, 2005).

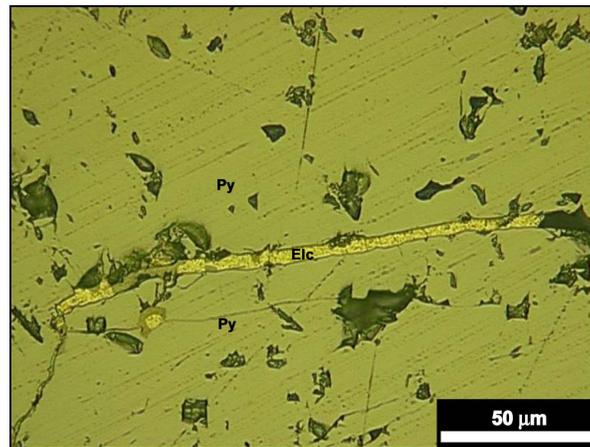


Figura 8 -- Fotomicrografía. Detalle de electrum (Elc) relleno de fractura en pirita (Py) (Luz reflejada; Nícoles paralelos) (tomada de Fernández de Lima, 2005).

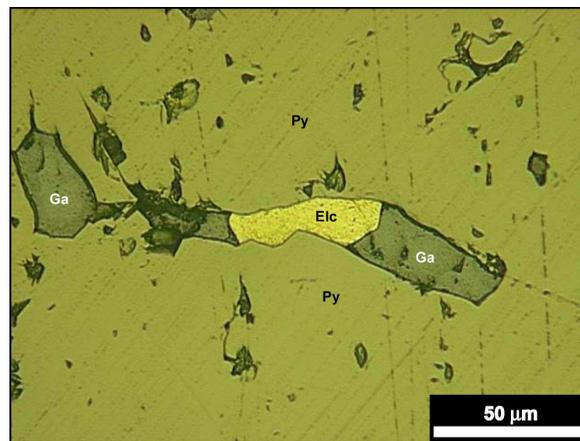


Figura 9 – Fotomicrografía. Inclusiones de galena (Ga) junto con electrum (Elc) en grano de pirita (Py) (Luz reflejada; Nícoles paralelos) (tomada de Fernández de Lima, 2005).

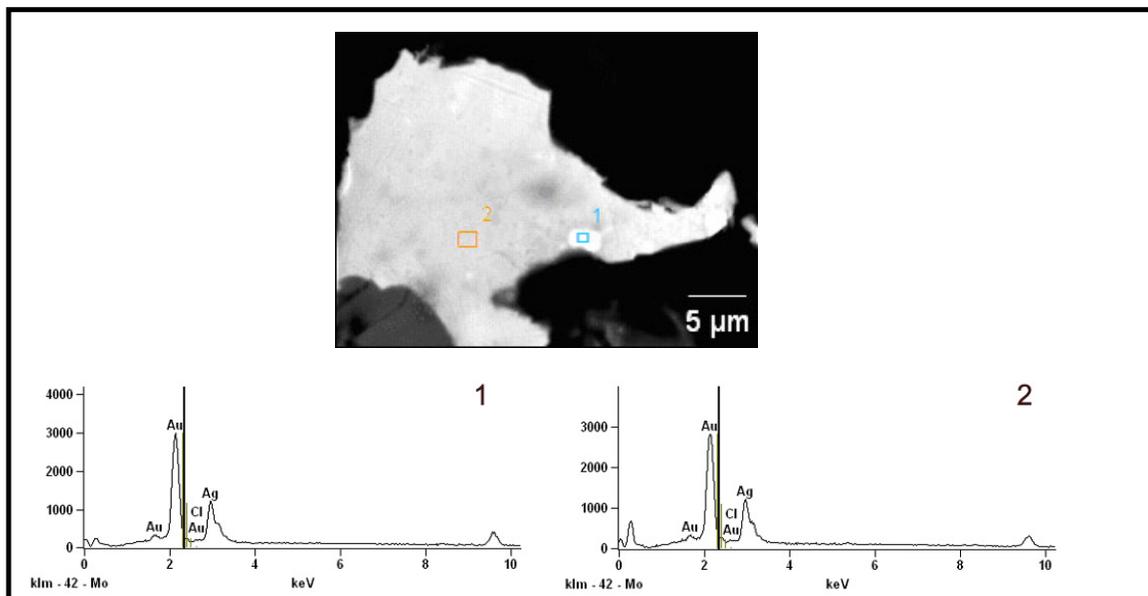


Figura 10 – Imagen producida por retro dispersión de electrones de grano de electrum, siendo los tenores: en la porción blanca (1) Ag= 56,70% y Au=42,77%; en la porción gris clara (2) Ag=61,04% y Au=38,01% (tomada de Fernández de Lima, 2005).

Por otro lado, Hanisch (2008) presentó datos de composición mineral cuantitativos, determinados por difracción de rayos X, en muestras tomadas sobre la pared oeste de Arenal, relacionadas con las estructuras H1 y F1 (Tablas 1 a 3). El mismo autor presentó información de composición de electrum: 60,52 - 61,09 % de Ag y 30,70 - 34,35 de Au.



Fig. 11 – Vista de la pared oeste de la mina Arenal, mirando al este, donde se observan las rocas doleríticas al sur de la falla H1 (*Hangingwall fault*), el hidrotermalito mineralizado entre las fallas H1 y F1 (*Footwall fault*) y las rocas félsicas al norte de la falla F1. Altura aproximada del frente expuesto de la mina, 30m.

(Imagen tomada de Hanisch, 2008)

Análisis - XRD de cataclasita cuarzo feldespática			
Muestra A1	Mineral	%	error
	Ankerita	3,5	0,51
	Microclina	9,4	1,53
	Muscovita	7,05	0,96
	Ortoclasa	6,76	1,17
	Plagioclasa Albita	31,45	1,5
	Pirita	0,37	0,16
	Cuarzo	41,47	1,26

Tabla 1. Composición mineral cuantitativa determinada por XRD. Definición según Hanisch, 2008: Muestra A1: Cataclasita a ultracataclasita entre H1 y F1 (Ver figura 11 -pared oeste de la Mina Arenal) (modificada de Hanisch, 2008).

Análisis - XRD de cataclasita cuarzo sericítica			
Muestra A44	Mineral	%	error
	Ankerita	9,4	0,84
	Hidroxiapatito	1,18	0,66
	Muscovita	30,2	1,83
	Ortoclasa	4,02	1,02
	Plagioclasa Albita	15,76	1,47
	Cuarzo	32,24	1,41
	Siderita	7,21	0,54

Tabla 2. Composición mineral cuantitativa determinada por XRD. Definición según Hanisch, 2008: Muestra A44: Cataclasita limonitizada/carbonatizada y sericitizada piritizada entre H1 y F1 (Ver figura 11 - pared oeste de la Mina Arenal) (modificada de Hanisch, 2008).

Análisis - XRD de cataclasita propilitizada			
Muestra A6	Mineral	%	error
	Clorita	7,45	1,11
	Diópsido	13,49	1,23
	Fe, Mg-Hornblenda	8,73	1,23
	Illita	19,09	2,04
	Ilmenita	2,19	0,45
	Microclina	7,13	1,71
	Muscovita	5,3	1,44
	Plagioclasa Oligoclasa An16	20,76	1,65
	Pirita	0,39	0,24
Cuarzo	15,49	1,02	

Tabla 3. Composición mineral cuantitativa determinada por XRD. Definición según Hanisch, 2008: Cataclasita de dolerita, propilitizada, cloritizada, al sur de H1 (Ver figura 11 - pared oeste de la Mina Arenal) (modificada de Hanisch, 2008).

En estos datos vemos que el cuerpo mineralizado (entre F1 y H1 – Tablas 1 y 2) esta formado en más de un 82% por cuarzo, feldespato y muscovita (sericita). Por otro lado, Fernández de Lima (2005), también definió a la roca como formada en más de un 82% por cuarzo y feldespato, incluyendo sericita en la descripción como producto de alteración junto a calcita, formando una fina película en los bordes de feldespatos.

Es importante notar que mientras Fernández de Lima (2005) hace referencia a 50% de feldespato alcalino y 7% de plagioclasa, Hanisch (2008) describió en una muestra 16,16% de feldespato alcalino y 31,45% de plagioclasa (Tabla 1) y en otra muestra 4% de Feldespato alcalino y 15,76% de plagioclasa (Tabla 2).

Oyhantçabal (2008, reporte interno para UME) hizo referencia, respecto a la Mina Arenal, a valores altos de As, Ag y K en relación a las otras minas auríferas de la zona. A su vez describió una correlación positiva significativa del oro con: Ag-As-Cu-Fe-P-S. El mismo autor, basado en estudios realizados sobre una perforación profunda, describió las siguientes características para el paquete mineralizado:

- Bajos valores de SiO₂ y de relación Zr/TiO₂, sugieren que el protolito de la roca hidrotermalizada es la roca supra-H1 (diorita o metadiorita). La silicificación no parece haber sido un proceso importante.
- Valores altos y variables de Al₂O₃ y Fe₂O₃ confirman el punto anterior y sugieren ligera pérdida de estos elementos o dilución por adición de otros.
- CO₂ y S elevados entre F1 y H1 indican carbonatación y sulfuración.
- CaO entre F1 y H1 muestra valores similares a los de la roca máfica al sur de H1.
- Incremento en la relación K₂O/Na₂O en relación a las zonas adyacentes, indica alteración potásica.

6. MARCO TEÓRICO

6.1 Sobre la muestra de referencia (muestra total)

En el muestreo estándar de mina, el proceso que experimenta el material del cono desde el campo hasta el análisis del laboratorio, consta de dos partes fundamentales: la reducción del volumen (cuarteo) y la reducción del tamaño de grano. El error de muestreo se produce en la etapa de reducción de volumen (cuarteo). La ecuación teórica de Pierre Gy que define la varianza del error fundamental en el muestreo es la siguiente (Gy, 1982, *apud.* Minnitt *et al.*, 2007):

Varianza del error fundamental:

$$\sigma_{FE}^2 = \left(\frac{1}{M_S} - \frac{1}{M_L} \right) K d_N^3$$

donde:

M_S = masa de la muestra en gramos

M_L = masa del lote de donde se obtiene la muestra, en gramos

d_N = diámetro nominal de partículas en cm*

K = constante de muestreo en g/cm³

(* d_N representa la apertura de la malla donde se retiene el 5% del material mas grueso, luego de ser tamizado.)

Esta varianza, como surge de la ecuación, es directamente proporcional al cubo del diámetro nominal (d_N) de las partículas, e inversamente proporcional a la masa de la muestra con respecto a la masa del lote a muestrear. El material del cono experimenta tres cuarteos antes del análisis químico, siendo el primero de ellos el más dramático, al obtener una muestra de 5 kg a partir de un cono de 80 kg, con un diámetro aproximado de partículas (d_{95}) de 1 cm. De esto surge que si enviamos los 80 kg del material al

laboratorio, allí se reducirá el diámetro de las partículas a 1,18 mm antes del primer cuarteo, reduciendo así de manera muy importante el error en esta etapa del cuarteo.

En la etapa primaria del laboratorio, sin embargo, se reduce el volumen desde 80 kg a 1 kg. Si sustituimos los valores para cada tipo de cuarteo en la ecuación de Gy, obtenemos, para el cuarteo en el laboratorio ($M_s=1000$ g; $d=0,118$ cm) una varianza del error fundamental de 0,00000162 multiplicado por la constante de muestreo, mientras que para el cuarteo en campo ($M_s=5000$ g; $d=1$ cm) tenemos 0,0001875 multiplicado por la constante de muestreo. Vemos así que el error cuando se cuarteo en el laboratorio pasa a ser más de 10 veces menor (la varianza es 100 veces menor). Por otro lado, el cuarteo en el laboratorio se realiza con un cuarteador tipo “riffle”, de reconocimiento mundial, luego de haber sido secada la muestra en un horno. Por estos motivos se emplea el término ley “real” para referirse al valor obtenido de este modo y se considera como el valor de referencia para evaluar el muestreo estándar de mina.

6.2 Sobre la metodología analítica

Los cálculos, tablas, tests y gráficos presentados en este estudio fueron realizados con los programas *Excel 2003 (Microsoft Office)* y *Statistica 7.0 (StatSoft Inc)*.

Prácticamente todos los análisis estadísticos realizados en esta investigación están enfocados al estudio de datos pareados. En base a esto, los procedimientos estadísticos comienzan con la confección de diagramas de dispersión, el cálculo de la regresión lineal, los coeficientes de correlación y la estadística descriptiva de los datos (Ross, 2005; Isaaks y Srivastava, 1989). Para visualizar y comprender mejor el comportamiento de los datos se efectuaron también gráficos de *Box & Whiskers* (Hoaglin, 2003; Oyhantçabal, 2004).

La identificación de *outliers*, debido a que tratamos con información pareada, se efectuó de manera visual sobre los diagramas de dispersión, gráficos de *Box & Whisker* y/o sobre cálculos realizados sobre los valores de la variable diferencia, (obtenida restando los datos pareados de cada conjunto) representados en gráficos de *Box & Whiskers* (Isaaks y Srivastava, 1989; Seo, 2006; Wellmer, 1998). En los casos de identificación positiva de *outliers*, se los elimina de la base de datos y se vuelven a calcular los parámetros y a graficar los datos. Los cálculos empleados para su identificación se describen en la siguiente sección sobre la definición de herramientas estadísticas.

Se comprobó el ajuste a una distribución normal de los datos mediante la aplicación de los tests de Kolmogorov-Smirnov y Shapiro-Wilk. Ambos tests prueban la hipótesis de que los datos provienen del muestreo de una población con distribución normal y se definen en la siguiente sección. La importancia de verificar el ajuste a la normalidad de los datos radica en que un buen número de herramientas y tests estadísticos (paramétricos) se basan en ese ajuste para su funcionamiento y el no cumplimiento del mismo deriva en un resultado no válido que conduce a falsas conclusiones. En los casos de falta de ajuste a la normalidad se debe recurrir a las alternativas no paramétricas, las cuales en su mayoría se basan en los rangos que ocupan los valores más que en los valores en si mismos, sin hacer referencia sobre la distribución subyacente.

Existen dos tipos de error fundamental en la obtención de los datos crudos, el error aleatorio y el sistemático. Los errores aleatorios ocurren en todos los análisis y se reconocen cuando a pesar de emplear exactamente los mismos procedimientos, los datos duplicados, por ejemplo, difieren entre ellos en cantidades pequeñas e irregulares. Los errores sistemáticos, en cambio, afectan los valores por igual, por lo tanto son más difíciles de reconocer. Los errores aleatorios son imposibles de evitar, sin embargo es importante detectar si existe un error sistemático en la medida de los valores. En muestras obtenidas por duplicado, para verificar esto último, se acostumbra emplear un test para contrastar la media (o la mediana) de los dos conjuntos de datos. Este puede ser por ejemplo una prueba de Student o t-test por ejemplo (paramétrico). Si existiera una diferencia significativa estadísticamente entre la media de ambos grupos de datos, se podría estar ante la presencia de un error sistemático (Wellmer, 1998, Cap.11). En el caso de que los datos no se ajusten a una distribución normal, debe emplear una alternativa no paramétrica como por ejemplo el test de Wilcoxon. Ambos tests se explican en la siguiente sección. Es importante destacar que tanto el t-test, como el test de Wilcoxon para datos pareados, cobran relevancia en esta investigación cuando los datos pareados a analizar presentan una relativamente buena correlación lineal y su ecuación de regresión se asemeja a $y=x$. Esto es debido a que los test trabajan sobre la variable “diferencia” y un conjunto de datos pareados puede tener enormes diferencias par a par, las que en conjunto se compensen dando una diferencia promedio de cero. En este caso ambos test resultan en una diferencia no significativa. Se puede ilustrar esto con un ejemplo sencillo, donde los pares de datos a analizar sean los siguientes:

	X	Y	x-y
	500	-500	1000
	400	-400	800
	300	-300	600
	200	-200	400
	100	-100	200
	0	0	0
	-100	100	-200
	-200	200	-400
	-300	300	-600
	-400	400	-800
	-500	500	-1000
media	0	0	0

En este ejemplo vemos que las diferencias entre cada par individual son enormes, sin embargo en el total de datos se terminan compensando resultando en un diferencia media de cero. Tanto el t-test como el de Wilcoxon arrojan, para este ejemplo, un p valor de 1.00, sugiriendo que no existe diferencia significativa entre la media o la mediana, lo que es cierto, pero no se adapta a las necesidades de esta investigación. Sin embargo cuando los datos pareados poseen una regresión lineal cercana a $y=x$ y una correlacion significativa, resulta interesante contrastar las medias o medianas de los datos.

6.3 Definición de herramientas estadísticas

6.3.1 Gráficos de dispersión, regresión lineal y coeficiente R^2

Cuando los conjuntos de datos a analizar consisten en pares de valores que guardan algún tipo de dependencia entre sí (datos pareados), el gráfico que normalmente se emplea es el de dispersión (Ross, 2005; Isaaks y Srivastava, 1989). El mismo consiste en un gráfico cartesiano con dos ejes perpendiculares, donde se ubican en cada eje los datos de cada grupo. El resultado es una serie de puntos que forman la “nube” de dispersión correspondiente al grupo de datos pareados en cuestión. Al estar analizando la relación de dependencia de los dos grupos, este gráfico se suele acompañar por una “línea de tendencia”, que consiste en la regresión lineal simple de mejor ajuste por cuadrados mínimos. El valor del coeficiente de determinación R^2 se suele incluir cuando los datos presentan cierta correlación lineal. El R^2 es el cuadrado del coeficiente de correlacion de Pearson y expresa la cantidad de variación común entre las dos variables, o dicho de otro modo, nos dice que parte de la relación entre los puntos queda explicada por una regresión lineal. Se calcula como el cuadrado de la

suma de las diferencias entre cada valor estimado por la regresión y la media, dividido por el cuadrado de la suma de las diferencias entre cada valor observado y la media.

6.3.2 Box & Whiskers plots

Creados por Spear en 1952 y popularizados por Tukey en 1977, los gráficos de *Box & Whiskers* muestran la distribución de un grupo de datos. Cinco valores del set de datos son empleados normalmente, estos son: Los extremos (hasta donde llegan los *whiskers*), que pueden representar los valores máximo y mínimo, o algún límite establecido como el de rango de datos sin *outliers* o percentiles 5 y 95, por ejemplo (ver definición de *outliers* y extremos); los cuartiles superior e inferior (límites de la caja); y la mediana (cuadrado pequeño o línea horizontal dentro de la caja). A pesar de describir el comportamiento de un solo grupo de datos, cuando se ponen dos gráficos de *Box & Whiskers* juntos representando la distribución de dos grupos de datos distintos, se puede obtener valiosa información sobre la relación que guardan los grupos (McGill *et al.*, 1978). Existen además otras variantes de estos gráficos donde se muestra la media en lugar de la mediana y la desviación estándar en lugar de los cuartiles por ejemplo.

6.3.3 Outliers y extremos

Un *outlier*, o valor errático, es una observación dentro de un conjunto de datos que está numéricamente distante del resto de los valores. La existencia de solamente uno de estos datos puede tener una enorme influencia en los resultados derivados del análisis estadístico del conjunto de los datos. Ciertos estadísticos tienen más sensibilidad a los *outliers* que otros, por ejemplo la media es muy sensible mientras que la mediana no lo es. Una regresión lineal es extremadamente sensible a la presencia de *outliers*. No existe una definición matemática estricta sobre lo que se considera un *outlier*, por lo que la decisión final sobre su existencia es un asunto subjetivo del investigador. Existen sin embargo diversos test que sirven de guía para identificarlos, además de la simple observación gráfica de la distribución de los valores (para una descripción y comparación de diferentes métodos, Seo, 2006).

En esta investigación se empleó, además del análisis visual gráfico, la regla o el método de Tukey (Tukey, 1977a, *apud.* Hoaglin, 2003), un criterio comúnmente empleado, estandarizado de cierta forma en la literatura y en los paquetes de software estadísticos, el cual define a los *outliers* como aquellos valores que estén por encima del valor del tercer cuartil más una vez y media el rango intercuartílico ($(Q3 + 1.5(Q3 - Q1))$) y a aquellos que estén por debajo del valor del primer cuartil menos una vez y

media el rango intercuartílico. $(Q1 - 1.5(Q3 - Q1))$. A su vez, empleando este mismo razonamiento pero sumando o restando tres veces el rango intercuartílico, quedan definidos los límites para los llamados valores *extremos* (Seo, 2006; Oyhançabal, 2004).

6.3.4 Distribución normal

Una variable aleatoria normal X tiene una función de densidad de probabilidad que se determina por dos parámetros, la media y la desviación estándar. La función de densidad tiene una forma acampanada que es simétrica respecto de la media (donde alcanza su valor máximo) y cuya dispersión crece a medida que aumenta la desviación estándar. Tiene un único valor modal, el que coincide con la media y la mediana. La importancia de comprobar el ajuste de los datos a una distribución normal, radica en que al momento de seleccionar test estadísticos para contrastar ciertos parámetros como la media de dos conjuntos de datos por ejemplo, debe saberse de antemano si los mismos provienen de una población con distribución normal o no. De acuerdo a esto se seleccionará un test u otro (paramétricos o no paramétricos).

6.3.5 Test de ajuste a la normalidad (*Kolmogorov-Smirnov; Shapiro – Wilk*)

El test de Kolmogorov-Smirnov para probar el ajuste a la normalidad en una muestra esta basado en la mayor diferencia entre la distribución acumulada de la muestra y la distribución acumulada hipotética. El test arroja un estadístico llamado D , cuando su valor resulta significativamente alto, debe rechazarse la hipótesis de que la muestra proviene de una población con distribución normal. Los valores de probabilidad de que el valor hallado sea excedido, bajo una hipótesis nula cierta, se conoce como valores p ($p - values$). Los valores p reportados solo son válidos cuando la media y la desviación estándar de la distribución normal hipotética son conocidos a priori y no cuando están estimados de los datos de la muestra. En este ultimo caso, que es el que sucede en esta investigación, deben emplearse los valores de probabilidad de Lilliefors (Lilliefors, 1967, *apud*. Viollaz *et al.*, 1992).

Sin embargo, en los últimos años el test de Shapiro-Wilk (W test) se ha convertido en uno de los preferidos debido a sus mejores resultados para datos con número de observaciones pequeño a mediano (Byron, 2006). En esta investigación se emplean ambos tests conjuntamente para evaluar posibles diferencias.

6.3.6 Coeficientes de correlación de Pearson y Spearman

El coeficiente de correlación más ampliamente empleado es el de Pearson (Pearson's Product Moment Correlation Coefficient) (Pearson, 1896, *apud.* Stigler, 2008), también conocido como de correlación lineal, el cual determina hasta donde los valores de ambas variables son proporcionales entre ellos. El valor del coeficiente no depende de las unidades de medidas. En este caso proporcional se refiere a proporcionalidad constante lo que significa relacionados linealmente. El coeficiente toma valores en el intervalo $[-1;1]$, correspondiendo +1 a una correlación lineal perfecta con pendiente positiva, - 1 a una perfecta pero con pendiente negativa y 0 indica la ausencia total de correlación lineal. La correlación lineal se define con el empleo de cuadrados mínimos explicada anteriormente. El coeficiente de Pearson es una herramienta estadística paramétrica, por lo que la falta de normalidad o la presencia de outliers en los datos pueden quitarle potencia a sus resultados.

El coeficiente de correlación de Spearman, por otro lado, es un método no paramétrico que trabaja con los rangos de los datos y no con sus verdaderos valores y asume simplemente que los datos fueron medidos en escala ordinal que permite ordenarlos en rangos.

6.3.7 t-test y test de Wilcoxon para muestras pareadas

El t- test para muestras pareadas o dependientes, compara las medias de dos grupos de datos que guardan algún tipo de relación entre ellos. En el t-test para muestras independientes se contrasta directamente la hipótesis de que las medias de las dos poblaciones son iguales, mientras que en el caso de muestras dependientes se contrasta la hipótesis de que la media de la variable “diferencia”, obtenida luego de restar el valor de una variable con el correspondiente de la otra variable, sea igual a cero. El test es paramétrico, por lo tanto asume que esta variable “diferencia” pertenece a una población con distribución normal. El test de Wilcoxon para muestras pareadas, representa la alternativa no paramétrica al t-test ya que trabaja con los rangos signados de la variable diferencia. El test de Wilcoxon trabaja comparando el valor de la mediana para evaluar si los dos grupos de datos provienen del muestreo de poblaciones con la misma distribución, por lo tanto no es tan sensible a la presencia de *outliers* como lo es el t-test que trabaja sobre la media.

7. METODOLOGÍA DE CAMPO Y LABORATORIO

7.1 Flujograma metodológico

En la fig. 12 se presenta el diagrama de flujo del proceso seguido en este estudio desde el muestreo en campo hasta el análisis del laboratorio.

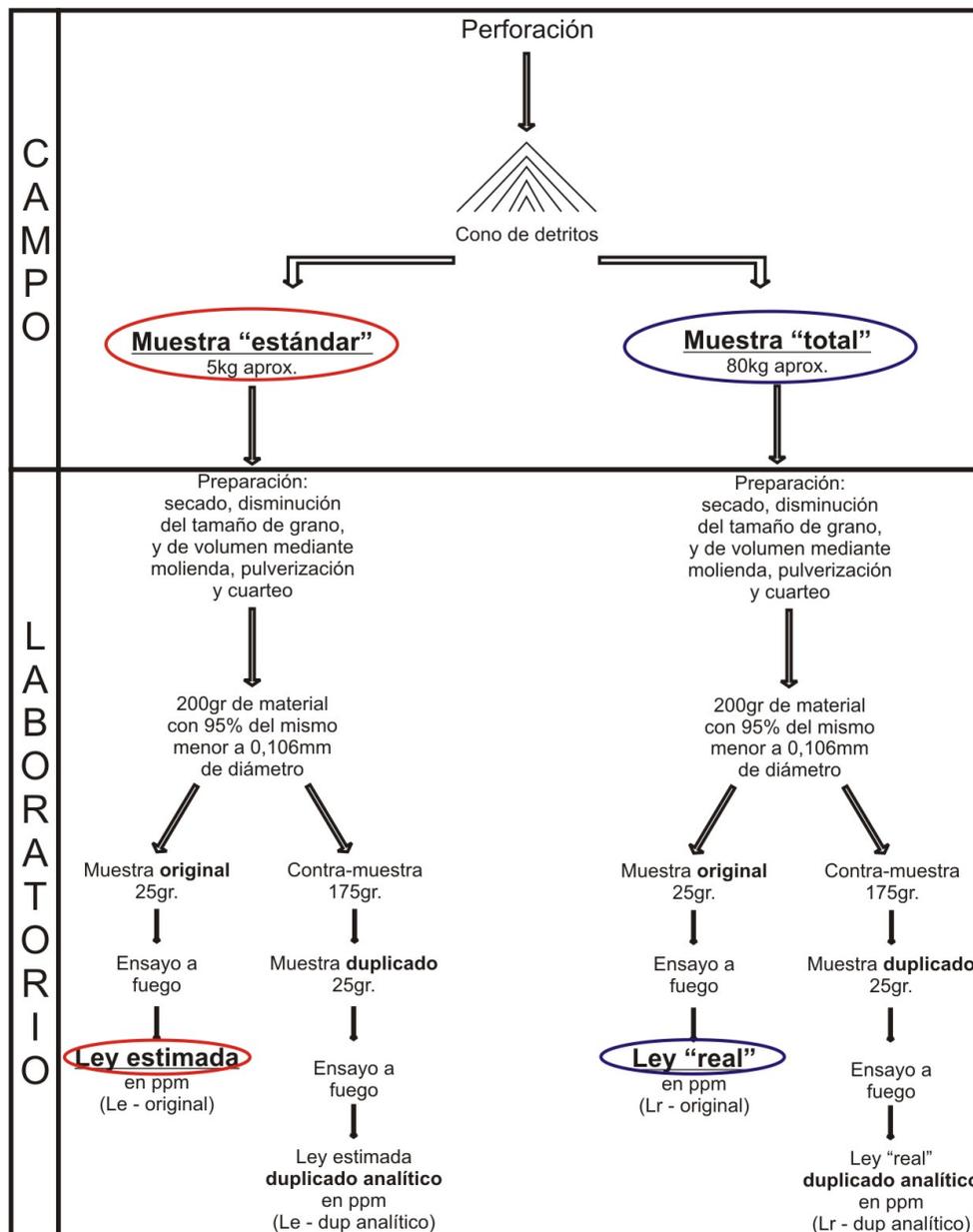


Figura 12: Flujograma mostrando el proceso desde la perforación hasta la obtención del resultado analítico.

7.2 Toma de muestras en el campo

Las muestras se toman sobre el cono de detritos expulsado por la perforadora Tamrock modelo Pantera 500, utilizando un caño de PVC de 63 mm de diámetro, obteniéndose una muestra de aproximadamente 5 kg (Figuras 1 y 2).

7.2.1 Tipo de muestras

-Estándar (muestra a evaluar), es la muestra que se pretende evaluar, es la tomada con el método estándar de mina explicado anteriormente.

-Total (muestra de referencia), es la muestra de referencia con la que se va a evaluar la muestra estándar. Esta formada por todo el material restante del cono luego de tomar la muestra estándar.

-Blanca (muestra de control), compuesta por basaltos de la Formación Arapey, es una muestra para control del laboratorio.

7.2.2 Materiales

- membrana de 1,5m²
- caño de PVC de 63 mm de diámetro
- cuchara de albañil
- bolsa de tela de 30 x 50 cm, numerada para muestra estándar
- bolsa de plástico de 20 cm por 50 cm, para muestra total
- boletera con los números de muestra impresos
- pala
- cinta de papel blanca
- marcador indeleble, lapicera
- mapa de la malla de muestreo
- planilla de control
- guía para entrega de muestras al laboratorio
- muestra “blanca”

7.2.3 Procedimiento

En los procedimientos normales de mina se utilizan números de muestra de cuatro cifras. En este contexto, para realizar un muestreo aleatorio simple, se emplea el siguiente procedimiento sobre todas las muestras cuyo número (de cuatro cifras) finaliza en 21 y 61. De esta manera se obtiene una muestra total y una estándar cada 50 muestras normales de mina. A continuación se describen los pasos seguidos.

a- Debajo de la boca del ciclón de la perforadora se coloca la membrana y a medida que la perforación avanza se va formando un cono de detritos sobre la misma.

b- Una vez finalizada la perforación del pozo se toma material del cono en cinco puntos, uno en cada cuadrante y uno en el centro (Fig.1). Para ello se introduce el caño de PVC de manera vertical en el cono, con la cuchara se tapa la boca inferior del caño y se deposita el contenido dentro de la bolsa de tela numerada. Se introduce el ticket con el correspondiente número de muestra en la bolsa y se cierra. El peso de la muestra será de entre 4 y 5 kilos aproximadamente. A esta muestra se la denomina “**estándar**” y al valor geoquímico obtenido a partir de ella se le llamará “**ley estimada**” del cono.

c- Utilizando una pala, el detrito remanente sobre la membrana se introduce en una o más bolsas plásticas. Estas bolsas se rotulan con el mismo número que la muestra estándar correspondiente. A esta muestra se la denomina “**total**” y al valor geoquímico obtenido a partir de ella se le llamará “**ley real**” del cono. El peso de la muestra total es de aproximadamente 80 kg. A pesar de que la ley real del cono nunca se conoce en realidad, se considera que la ley obtenida de esta forma (secada en horno y cuarteada adecuadamente en el laboratorio) es lo más parecida a la ley real que puede obtenerse de manera práctica (ver sección 6.1).

d- En la boca de cada pozo se deja una piedra envuelta en cinta de papel con el número de la muestra estándar para ser relevada por la sección agrimensura, quienes envían luego un archivo con las coordenadas de cada pozo y el respectivo número de muestra.

e- Las muestras estándar son enviadas al laboratorio juntas con el lote normal de la mina para respetar y no comprometer los tiempos normales de las operaciones.

f- Las muestras “total” son llevadas a un depósito donde permanecerán hasta ser procesadas. El proceso consiste simplemente en traspasar el total del detrito de las bolsas grandes a bolsas plásticas más pequeñas para su entrega al laboratorio. A las nuevas bolsas se les asignará un nuevo número y se registrará todo en la libreta de control.

g- La muestra “**blanca**” está integrada por detritos de litología basáltica de la Formación Arapey. Todas las muestras cuyo número finaliza en 20 y 60, serán muestras blancas. A su vez se pondrán muestras blancas junto con los envíos de muestras totales.

7.3 Laboratorio – preparación y análisis

7.3.1 Preparación

a- Llegan las muestras al laboratorio en bolsas de tela numeradas con un peso aproximado de entre 4 y 5 kg, las muestras totales llegan en varias bolsas plásticas con peso aproximado total de 80 kg.

b- Se colocan las bolsas de tela en un carro y se introducen en el horno para el secado completo de la muestra. El secado se realiza durante 6 a 12 horas (dependiendo de la humedad de la muestra) a una temperatura de 115°C. En el caso de las muestras totales, se pasa el contenido de la muestra a bandejas metálicas para su ingreso al horno.

c- Luego de secada la muestra, se homogeneiza y se pasa por un molino de rodillos hasta obtener un 95% del producto menor a malla 16 (1.18 mm). Se limpia el molino con aire comprimido.

d- El producto se homogeneiza de nuevo y se pasa por cuarteador tipo “rifle” (ver sección 8.4) la cantidad de veces necesarias hasta reducir el tamaño de la muestra a 1 kg aproximadamente. El resto de la muestra se descarta y se lo denomina “rechazo grueso” (3.5 kg aprox.).

e- El material cuarteado se pasa por el pulverizador hasta obtener un 95% del producto menor a malla 150 (0.106 mm).

f- El material pulverizado se pasa por un cuarteador mecánico rotatorio de donde se obtienen 200g aproximadamente para su posterior ensayo a fuego. El resto se descarta y se lo denomina “rechazo fino” (800g aprox.).

7.3.2 Análisis - Ensayo a fuego (Fire Assay)

a- De los 200g obtenidos en el paso anterior se pesan en balanza 25g sin cuartear, los 175g restantes se guardan y se lo denomina “contra-muestra”. De esta contra-muestra se obtiene el duplicado analítico cuando corresponda.

b- A estos 25g de muestra se le agrega 120g de fundente. La fórmula química del fundente es: 38% de litargirio (PbO), 41% de carbonato de sodio (Na_2CO_3), 0.4% de sílice, 2.6% de harina y 18% de borax ($Na_2B_4O_7$). Se agrega además 2.5 gramos de $AgNO_3$ por cada Kg de fundente.

c- Se mezcla bien la muestra con el fundente, se vierte en un crisol de cerámica con el correspondiente número de muestra y se funde en un horno durante 1 hora aproximadamente y a una temperatura variable entre 1000 y 1100 °C.

d- El material fundido se vierte en una “lingotera” y se espera que se enfríe. Al solidificar, la mezcla queda separada en dos partes. La parte inferior, denominada régulo, es más densa y está formada por una solución sólida de plomo y metales base. La parte superior, denominada escoria, es más volátil y está formada por el resto de los elementos presentes en la muestra.

e- Una vez separada la escoria se aplasta el régulo con un martillo, se lo deposita en una copela y se lleva al horno de copelación a 950°C aprox. durante dos horas. La copela es un pequeño crisol poroso formado con un material que contiene óxido de magnesio entre otras cosas.

f- La atmósfera oxidante y la elevada temperatura hacen que los metales fácilmente oxidables como el plomo se transformen en óxidos. Estos o bien son absorbidos por las paredes de la copela o se evaporan. De esta forma se obtiene un “botón” de 5mg aprox. formado por oro, plata y metales base.

g- El botón obtenido se introduce en un tubo de ensayo rotulado con el número de muestra y pasa al ataque químico. Luego se termina el proceso con la técnica de Espectrometría de Absorción Atómica, a partir de la cual se obtiene una lectura de la concentración de oro presente en la muestra.

8. ANÁLISIS DE DATOS

8.1 Resumen de datos empleados

En los siguientes análisis de datos pareados, se dejaron fuera del estudio aquellas muestras donde el par a analizar, haya arrojado valores por debajo del límite de detección analítico que reporta el laboratorio. El límite de detección actual es 0,02 ppm de Au. En la Tabla 4 se muestran las cantidades totales de muestras tomadas, cuántas resultaron debajo del límite de detección y el número de ellas empleadas en el análisis estadístico posterior.

Tipo de Muestra	Estándar original Au ppm	Total original Au ppm	Estándar duplicado analítico Au ppm	Total duplicado analítico Au ppm	Blanca Au ppm	Total Ag ppm
Cant. en total	168	168	112	54	125	70
Cant. debajo del límite de detección	38	38	43	11	125	24
Cant. para el análisis	130	130	69	43	0	46

Tabla 4. Número de muestras tomadas y analizadas, discriminadas por tipo. (Cant.=cantidad)

8.2 Análisis de duplicados analíticos del laboratorio – “contra-muestra”

8.2.1 Introducción

Esta parte del estudio, que constituye el primer paso del análisis estadístico proyectado, se realizó con el objetivo de validar los datos obtenidos. Se efectuaron duplicados analíticos seleccionados aleatoriamente para determinar concentraciones de Au en ppm. Éste procedimiento se realizó con el fin de determinar si tanto las muestras totales como las estándares fueron analizadas en el laboratorio con similar grado de precisión analítica. Si bien los datos obtenidos por duplicado proveen información sobre la repetibilidad de los valores, o en otras palabras, sobre la precisión de los métodos empleados, no pueden emplearse para estimar la exactitud de los valores obtenidos. Para conocer esta última se emplean de manera rutinaria en el laboratorio muestras especiales con concentración de Au conocida.

En la Tabla 5 se muestran los resultados obtenidos para ambos tipos de muestras, ordenados de manera ascendente según el valor medio de Au en ppm, resultante de promediar las concentraciones de la muestra original y del duplicado $((orig+dup)/2)$.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
	Le-original	Le-dup analítico	Le-dif	Le-%dif	Le-media au	Le-abs. dif	Le-abs. % dif	Lr-original	Lr-dup analítico	Lr-dif	Lr-%dif	Lr-media au	Lr-abs. dif	Lr-abs. % dif
1	0,03	0,02	-0,01	-24,18	0,02	0,01	24,18	0,03	0,02	-0,01	-40,00	0,03	0,01	40,00
2	0,03	0,02	-0,01	-40,00	0,03	0,01	40,00	0,03	0,02	-0,01	-40,00	0,03	0,01	40,00
3	0,02	0,03	0,01	40,00	0,03	0,01	40,00	0,04	0,02	-0,02	-66,67	0,03	0,02	66,67
4	0,03	0,03	0,00	9,06	0,03	0,00	9,06	0,04	0,02	-0,02	-66,67	0,03	0,02	66,67
5	0,03	0,04	0,01	28,57	0,04	0,01	28,57	0,04	0,02	-0,02	-66,67	0,03	0,02	66,67
6	0,03	0,05	0,02	50,00	0,04	0,02	50,00	0,03	0,04	0,01	28,57	0,04	0,01	28,57
7	0,06	0,03	-0,03	-66,67	0,04	0,03	66,67	0,04	0,05	0,01	22,22	0,04	0,01	22,22
8	0,04	0,06	0,02	40,00	0,05	0,02	40,00	0,05	0,04	-0,01	-22,22	0,04	0,01	22,22
9	0,05	0,07	0,02	26,17	0,06	0,02	26,17	0,06	0,03	-0,03	-66,67	0,04	0,03	66,67
10	0,08	0,05	-0,03	-46,15	0,07	0,03	46,15	0,05	0,05	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00
11	0,07	0,06	-0,01	-15,38	0,07	0,01	15,38	0,11	0,04	-0,07	-93,33	0,07	0,07	93,33
12	0,07	0,06	-0,01	-22,09	0,07	0,01	22,09	0,08	0,07	-0,01	-13,33	0,08	0,01	13,33
13	0,07	0,07	0,00	0,00	0,07	0,00	0,00	0,08	0,08	0,00	0,00	0,08	0,00	0,00
14	0,07	0,07	0,00	0,00	0,07	0,00	0,00	0,13	0,16	0,03	20,69	0,15	0,03	20,69
15	0,07	0,08	0,01	14,05	0,07	0,01	14,05	0,17	0,17	0,00	0,00	0,17	0,00	0,00
16	0,08	0,08	0,00	0,00	0,08	0,00	0,00	0,19	0,17	-0,02	-11,11	0,18	0,02	11,11
17	0,07	0,11	0,04	44,44	0,09	0,04	44,44	0,19	0,20	0,01	5,13	0,20	0,01	5,13
18	0,09	0,11	0,02	20,00	0,10	0,02	20,00	0,24	0,18	-0,06	-28,57	0,21	0,06	28,57
19	0,12	0,11	-0,01	-8,20	0,11	0,01	8,20	0,25	0,18	-0,07	-32,56	0,22	0,07	32,56
20	0,13	0,11	-0,02	-16,67	0,12	0,02	16,67	0,22	0,22	0,00	0,00	0,22	0,00	0,00
21	0,13	0,13	0,00	0,00	0,13	0,00	0,00	0,25	0,25	0,00	0,00	0,25	0,00	0,00
22	0,11	0,15	0,04	30,77	0,13	0,04	30,77	0,29	0,22	-0,07	-27,45	0,26	0,07	27,45
23	0,12	0,15	0,03	22,22	0,14	0,03	22,22	0,26	0,29	0,03	10,91	0,28	0,03	10,91
24	0,16	0,15	-0,01	-6,45	0,16	0,01	6,45	0,30	0,33	0,03	9,52	0,32	0,03	9,52
25	0,16	0,15	-0,01	-6,45	0,16	0,01	6,45	0,36	0,40	0,04	10,53	0,38	0,04	10,53
26	0,19	0,17	-0,02	-11,11	0,18	0,02	11,11	0,39	0,45	0,06	14,29	0,42	0,06	14,29
27	0,16	0,20	0,04	22,22	0,18	0,04	22,22	0,57	0,43	-0,14	-28,00	0,50	0,14	28,00
28	0,19	0,20	0,01	5,13	0,20	0,01	5,13	0,56	0,46	-0,10	-19,61	0,51	0,10	19,61
29	0,17	0,22	0,05	25,64	0,20	0,05	25,64	0,82	0,63	-0,19	-26,21	0,72	0,19	26,21
30	0,21	0,19	-0,02	-10,00	0,20	0,02	10,00	1,34	1,64	0,30	20,13	1,49	0,30	20,13
31	0,21	0,21	0,00	0,00	0,21	0,00	0,00	1,52	1,55	0,03	1,95	1,54	0,03	1,95
32	0,25	0,21	-0,04	-17,39	0,23	0,04	17,39	1,61	1,85	0,24	13,87	1,73	0,24	13,87
33	0,28	0,26	-0,02	-7,41	0,27	0,02	7,41	1,94	1,85	-0,09	-4,75	1,90	0,09	4,75
34	0,30	0,33	0,03	9,52	0,32	0,03	9,52	2,27	2,40	0,13	5,57	2,34	0,13	5,57
35	0,32	0,31	-0,01	-4,23	0,32	0,01	4,23	2,51	2,38	-0,13	-5,32	2,44	0,13	5,32
36	0,27	0,39	0,12	36,36	0,33	0,12	36,36	2,94	2,24	-0,70	-27,03	2,59	0,70	27,03
37	0,36	0,34	-0,02	-5,71	0,35	0,02	5,71	2,89	3,11	0,22	7,33	3,00	0,22	7,33
38	0,34	0,37	0,03	9,90	0,35	0,03	9,90	3,06	3,04	-0,02	-0,66	3,05	0,02	0,66
39	0,38	0,34	-0,04	-11,11	0,36	0,04	11,11	3,60	3,32	-0,28	-8,09	3,46	0,28	8,09
40	0,36	0,43	0,07	17,72	0,40	0,07	17,72	3,20	3,80	0,60	17,14	3,50	0,60	17,14
41	0,42	0,38	-0,04	-10,00	0,40	0,04	10,00	4,17	3,71	-0,46	-11,68	3,94	0,46	11,68
42	0,39	0,46	0,07	16,47	0,43	0,07	16,47	5,92	6,42	0,50	8,10	6,17	0,50	8,10
43	0,44	0,44	0,00	0,00	0,44	0,00	0,00	11,77	9,76	-2,01	-18,67	10,77	2,01	18,67
44	0,45	0,47	0,02	4,35	0,46	0,02	4,35							
45	0,59	0,54	-0,05	-8,85	0,56	0,05	8,85							
46	0,56	0,58	0,02	3,51	0,57	0,02	3,51							
47	0,49	0,69	0,20	33,90	0,59	0,20	33,90							
48	0,85	0,84	-0,01	-1,18	0,84	0,01	1,18							
49	0,80	0,93	0,13	15,03	0,86	0,13	15,03							
50	0,94	0,93	-0,01	-0,81	0,93	0,01	0,81							
51	0,97	0,93	-0,04	-4,21	0,95	0,04	4,21							
52	1,04	1,09	0,05	4,69	1,07	0,05	4,69							
53	1,28	1,15	-0,13	-10,70	1,21	0,13	10,70							
54	1,24	1,24	0,00	0,23	1,24	0,00	0,23							
55	1,44	1,38	-0,06	-4,26	1,41	0,06	4,26							
56	1,50	1,65	0,15	9,52	1,58	0,15	9,52							
57	1,68	1,48	-0,20	-13,00	1,58	0,20	13,00							
58	1,60	1,59	-0,01	-0,63	1,60	0,01	0,63							
59	1,52	1,79	0,27	16,31	1,66	0,27	16,31							
60	1,73	1,78	0,05	2,64	1,76	0,05	2,64							
61	1,72	1,81	0,09	5,10	1,77	0,09	5,10							
62	2,05	2,14	0,09	4,30	2,09	0,09	4,30							
63	2,54	2,57	0,03	1,17	2,55	0,03	1,17							
64	2,78	2,38	-0,40	-15,50	2,58	0,40	15,50							
65	2,82	2,90	0,08	2,64	2,86	0,08	2,64							
66	2,98	2,89	-0,09	-3,07	2,94	0,09	3,07							
67	3,41	3,15	-0,26	-7,93	3,28	0,26	7,93							
68	4,33	4,23	-0,10	-2,34	4,28	0,10	2,34							
69	9,80	10,96	1,16	11,18	10,38	1,16	11,18							

Tabla 5. Duplicados analíticos de muestra estándar y total. En celeste se muestran los parámetros correspondientes a las muestras estándar y en gris los de las muestras totales. Para ambos tipos de muestras se presentan: Ley de muestra original; ley de muestra duplicada; diferencia entre ambos valores (original – duplicado); diferencia expresada en porcentaje (considerando la media entre orig y dup como el 100%); ley media entre orig. y dup. ((orig+dup)/2); y el valor absoluto de la diferencia expresada en ppm de Au y en porcentaje. (Le= ley estimada, Lr=ley real; derivan de la muestra estándar y la muestra total respectivamente)

8.2.2 Estudio de valores erráticos (outliers)

Se marcaron con amarillo en la Tabla 5 los valores que se consideraron como outliers para ambos grupos de datos. Debido a que el interés de este estudio son las diferencias entre “original y duplicado”, se calculó la estadística descriptiva de los datos

en la variable "diff" con y sin el valor extremo para observar su influencia (Tabla 6 y 7). Para ambos casos se realizaron gráficos de dispersión y se calcularon los parámetros correspondientes a una regresión lineal (ordenada al origen y pendiente) (Figs.13 a 16).

ORIGINAL VS. DUPLICADO ANALITICO PARA "MUESTRA ESTANDAR" (Ley estimada)

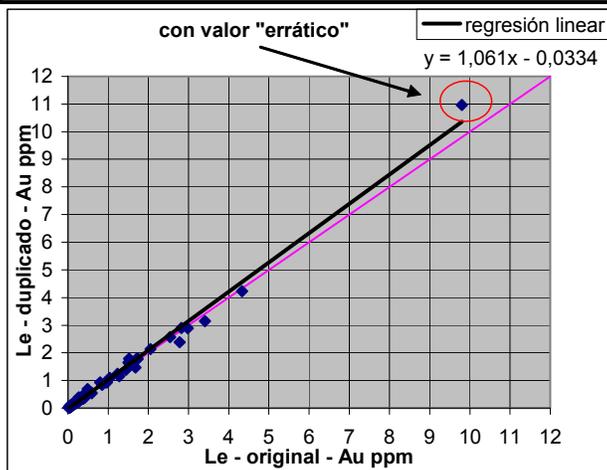


Figura 13 diagrama de dispersión para duplicados analíticos de muestra estándar. CON valor errático.

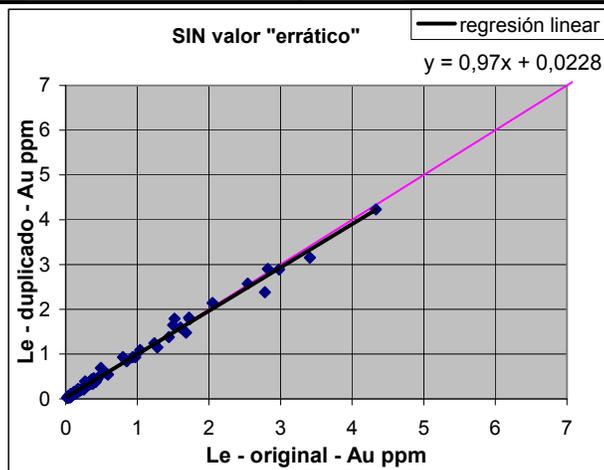


Figura 14 diagrama de dispersión para duplicados analíticos de muestra estándar. SIN valor errático.

Variable	Estadística Descriptiva - Diferencias entre duplicados analíticos para M. ESTANDAR								
	N	Media	Mediana	Suma	Mínimo	Máximo	Desv. Est.	Skewness	Kurtosis
diff "M. estándar"	69	0,02	0,00	1,25	-0,40	1,16	0,17	4,69	34,26
diff "M. estándar" CUT	68	0,00	0,00	0,09	-0,40	0,27	0,09	-1,25	7,18

Tabla 6. Estadística Descriptiva - Diferencias entre duplicados analíticos, para muestra estándar, con y sin valor errático. (CUT: sin outlier; M.: Muestra)

ORIGINAL VS. DUPLICADO ANALITICO PARA "MUESTRA TOTAL" (Ley "real")

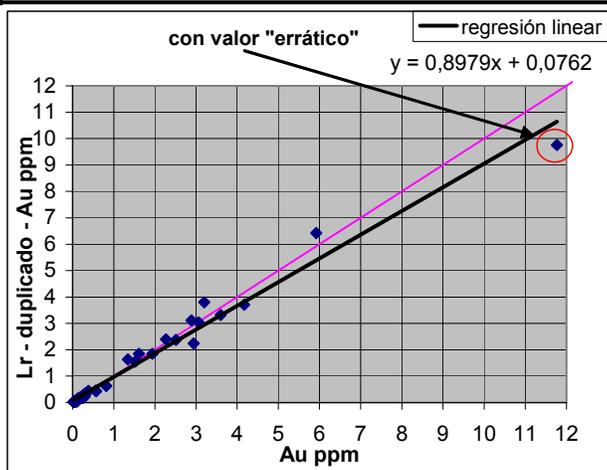


Figura 15 diagrama de dispersión para duplicados analíticos de muestra total. CON valor errático.

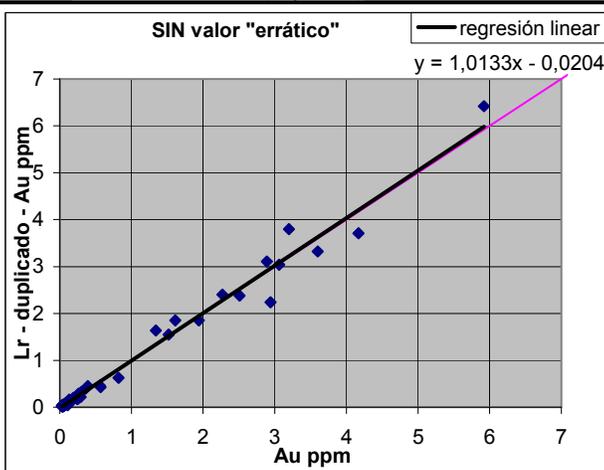


Figura 16 diagrama de dispersión para duplicados analíticos de muestra total. SIN valor errático.

Variable	Estadística Descriptiva - Diferencias entre duplicados analíticos para M. TOTAL								
	N	Media	Mediana	Suma	Mínimo	Máximo	Desv. Est.	Skewness	Kurtosis
diff "M. tota l"	43	-0,05	-0,01	-2,30	-2,01	0,60	0,37	-3,70	19,86
diff "M. tota l" CUT	42	-0,01	-0,01	-0,29	-0,70	0,60	0,20	-0,14	4,73

Tabla 7. Estadística Descriptiva - Diferencias entre duplicados analíticos, para muestra total., con y sin valor errático. (CUT: sin outlier; M.: Muestra)

Tanto para las muestras total como para las estándar, puede verse claramente como cambian ciertos estadísticos de la distribución de diferencias entre originales y duplicados cuando no se consideran los *outliers*. Por ejemplo, en ambos casos la media se acerca a cero y la asimetría (*skewness*) y la curtosis disminuyen cuando no se consideran los valores extremos en los cálculos (variables “CUT” en Tablas 6 y 7). El cambio en los parámetros de la regresión lineal, también es importante, variando las pendientes y disminuyendo los valores absolutos de ordenada al origen. Considerando lo anteriormente expuesto para comparar los resultados de ambos grupos de datos se decidió quitar aquellos valores que por estar numéricamente muy alejados del conjunto de los datos se consideran *outliers*.

8.2.3 Precisión analítica muestra estándar Vs. precisión analítica muestra total

Como puede verse en las Tablas 6 y 7, luego de quitar los datos anómalos las medias y las medianas de la variable “diferencia”, son 0,00 para las muestras estándar y -0,01 para las muestras total. No obstante, los gráficos de dispersión (Figuras 14 y 16), dejan ver que, a pesar de que ambos tipos de muestras arrojen una regresión lineal muy similar a la línea $y=x$, los pares correspondientes a la ley “real” (Lr) están más dispersos que los de la ley estimada (Le). Esta observación es corroborada al comparar los datos mostrados en la Tabla 8, pudiéndose observar que las desviaciones estándar de las tres variables mostradas son mayores para los datos de la ley “real”. Sin embargo, es importante notar la diferencia en la cantidad de datos analizados, ya que se emplearon 42 pares de la muestra total y 68 pares de la muestra estándar.

Dado que la selección del duplicado analítico es aleatoria, no es importante si el valor mayor es el original o el duplicado a los efectos de esta comparación, sino que lo importante es el valor absoluto de la diferencia. Los valores de las diferencias absolutas (variable abs. dif) se presentan en la Tabla 8. La estadística descriptiva de esta variable muestra que a pesar de que las medias difieran notablemente para ambos tipos de muestra (0,05 para Le y 0,11 para Lr), las medianas son muy similares entre sí, siendo 0,02 para Le y 0,03 para Lr. A su vez puede verse que la asimetría es mayor para los datos de Lr, lo que impacta mucho sobre el valor de la media.

Variables	N	Media	Mediana	Suma	Mínimo	Máximo	Cuartil inferior	Cuartil superior	Desviación estándar
Le-original	68	0,71	0,29	48,47	0,02	4,33	0,09	1,01	0,94
Le-dup analítico	68	0,71	0,32	48,57	0,02	4,23	0,11	1,01	0,92
Le-abs. dif	68	0,05	0,02	3,54	0,00	0,40	0,01	0,06	0,07
Lr-original	42	1,02	0,26	42,84	0,03	5,92	0,08	1,61	1,42
Lr-dup analítico	42	1,01	0,24	42,55	0,02	6,42	0,05	1,85	1,45
Lr-abs. dif	42	0,11	0,03	4,77	0,00	0,70	0,01	0,13	0,17

Tabla 8. Estadística descriptiva comparada (Le = ley estimada; Lr = ley “real”)

Analizando los datos se encontró que al aumentar la concentración media de Au, aumenta también el valor absoluto y la variabilidad de la diferencia entre pares (Tabla 5). A su vez se observó que los valores medios analizados para cada tipo de muestra son diferentes (Tabla 8). Esto sumado a la diferencia en la cantidad de pares analizados (68 pares para la muestra estándar y 42 pares para la muestra total), dio lugar a considerar inapropiada la comparación directa de las diferencias encontradas en los distintos tipos de muestreo.

En base a lo anteriormente expuesto, se decidió emplear un test estadístico para estudiar las diferencias por separado. Para elegir un test de comparación sobre si existen diferencias significativas entre los datos, primero debemos saber si los mismos provienen de poblaciones con distribución normal. A estos efectos se realizaron los test de Kolmogorov-Smirnov y Shapiro-Wilk. Ambos estudian la probabilidad de que las muestras pertenezcan, o no, a una población con distribución normal. Los resultados de estos tests indican que ninguna de las seis variables provendría de poblaciones con distribución normal (Tabla 9).

Tipo de muestra	Variable	Test K-S, Lilliefors		Test Shapiro-Wilk	
		D	p	W	p
Muestra estándar	Le original	0,25696	p<0,01	0,73142	p=0,00000
	Le dup analítico	0,25199	p<0,01	0,7459	p=0,00000
	Le-dif	0,20465	p<0,01	0,82784	p=0,00000
Muestra total	Lr original	0,29118	p<0,01	0,72735	p=0,00000
	Lr dup analítico	0,31511	p<0,01	0,71507	p=0,00000
	Lr-dif	0,24283	p<0,01	0,82398	p=0,00001

Tabla 9. Tests de ajuste a la distribución normal para muestras original, duplicado y diferencia, para cada tipo de muestra. Media y desviación estándar calculada de los datos, por lo que se considera el valor p de Lilliefors en el test de Kolmogorov-Smirnov (K-S) (Le = ley estimada; Lr = ley “real”; dup= duplicado)

Basados en los resultados de la Tabla 9, se decidió emplear el test de “Wilcoxon para datos pareados”. Este test, que pone a prueba la hipótesis de que los registros de dos variables fueron obtenidos de la misma distribución, representa la alternativa no paramétrica al t -test para datos pareados con distribución normal. Los resultados del test (Tabla 10) para ambos tipos de muestras, dan valores de p que

sugieren que no hay evidencias para pensar que los datos pareados de cada tipo de muestra provienen de distribuciones diferentes. A su vez la similitud en los valores de p en ambos grupos sugiere que no hay diferencias de precisión en la etapa analítica.

Tipo de muestra	Variables pareadas	Test de Wilcoxon para muestras pareadas			
		N	T	Z	p
Muestra estándar:	Le-original & Le-dup analítico	68	864	0,788746	0,430261
Muestra total:	Lr-original & Lr-dup analítico	42	306	0,686426	0,492445

Tabla 10. Resultados del test de “Wilcoxon para datos pareados”, para los pares de muestras original-duplicado, de las muestras estándar y total. (Le = ley estimada; Lr = ley “real”; dup= duplicado)

8.3 Análisis de relación entre Ley Estimada y Ley “Real”

8.3.1 Introducción

De acuerdo a la metodología de campo explicada en la sección 6.2.3, se tomaron un total de 168 pares de muestras “estándar – total”, de las cuales se descartaron 38 por resultar ambas leyes debajo del límite de detección analítico del laboratorio (0,02 ppm). De esta manera el análisis se realizó sobre 130 muestras pareadas (ver Tabla 4).

Este análisis presenta diferencias con el análisis de las muestras duplicadas ya que en este caso cobra importancia el signo de las diferencias entre las leyes de las muestras estándar y total. Esto se debe a que éstas fueron tomadas en condiciones totalmente diferentes y a considerar el resultado del análisis de la muestra total como la ley “real” del cono. Por lo tanto es importante saber si la estimación de ley que se realizó mediante el muestreo estándar está sub-estimando o sobre-estimando el valor “real” del cono de detritos. También a diferencia del análisis de duplicados, donde al momento de calcular la diferencia porcentual se consideró el promedio entre original-duplicado como el 100%, en este caso se consideró la ley “real” como el 100%. De esta manera el valor obtenido indica la diferencia porcentual de la ley estimada respecto al valor “verdadero”.

En la Tabla 11 se presentan los datos pareados de ley estimada y “real”, correspondientes a las muestras estándar y total respectivamente, ordenados de manera ascendente según la ley “real”.

Ley estimada	Ley "real"	dif	%dif	media Au	Ley estimada	Ley "real"	dif	%dif	media Au
0.03	0.02	0.01	50.00	0.03	1.04	0.70	0.34	48.57	0.87
0.06	0.02	0.04	200.00	0.04	1.25	0.77	0.48	62.34	1.01
0.07	0.02	0.05	250.00	0.05	0.46	0.82	-0.36	-43.90	0.64
0.02	0.03	-0.01	-33.33	0.03	0.85	0.85	0.00	0.00	0.85
0.02	0.03	-0.01	-33.33	0.03	0.49	0.87	-0.38	-43.68	0.68
0.02	0.03	-0.01	-33.33	0.03	0.71	0.88	-0.17	-19.32	0.80
0.03	0.03	0.00	0.00	0.03	0.94	0.90	0.04	4.44	0.92
0.02	0.04	-0.02	-50.00	0.03	1.41	0.92	0.49	53.26	1.17
0.02	0.04	-0.02	-50.00	0.03	0.28	0.96	-0.68	-70.83	0.62
0.02	0.04	-0.02	-50.00	0.03	0.8	0.97	-0.17	-17.53	0.89
0.07	0.04	0.03	75.00	0.06	0.09	0.98	-0.89	-90.82	0.54
0.16	0.04	0.12	300.00	0.10	1.68	0.98	0.70	71.43	1.33
0.02	0.05	-0.03	-60.00	0.04	1.1	1.14	-0.04	-3.51	1.12
0.02	0.05	-0.03	-60.00	0.04	0.6	1.22	-0.62	-50.82	0.91
0.02	0.05	-0.03	-60.00	0.04	1.52	1.27	0.25	19.69	1.40
0.03	0.05	-0.02	-40.00	0.04	1.24	1.29	-0.05	-3.88	1.27
0.04	0.05	-0.01	-20.00	0.05	1.44	1.32	0.12	9.09	1.38
0.08	0.05	0.03	60.00	0.07	3.61	1.34	2.27	169.40	2.48
0.03	0.06	-0.03	-50.00	0.05	1.73	1.37	0.36	26.28	1.55
0.04	0.06	-0.02	-33.33	0.05	1.54	1.40	0.14	10.00	1.47
0.05	0.06	-0.01	-16.67	0.06	1.44	1.46	-0.02	-1.37	1.45
0.07	0.06	0.01	16.67	0.07	0.59	1.52	-0.93	-61.18	1.06
0.38	0.06	0.32	533.33	0.22	1.6	1.52	0.08	5.26	1.56
0.08	0.07	0.01	14.29	0.08	1.68	1.52	0.16	10.53	1.60
0.12	0.07	0.05	71.43	0.10	1.89	1.58	0.31	19.62	1.74
0.07	0.08	-0.01	-12.50	0.08	0.97	1.61	-0.64	-39.75	1.29
0.08	0.08	0.00	0.00	0.08	2.15	1.61	0.54	33.54	1.88
0.07	0.10	-0.03	-30.00	0.09	1.50	1.80	-0.30	-16.67	1.65
0.11	0.10	0.01	10.00	0.11	1.12	1.94	-0.82	-42.27	1.53
0.12	0.10	0.02	20.00	0.11	3.94	1.94	2.00	103.09	2.94
0.03	0.11	-0.08	-72.73	0.07	2.73	2.02	0.71	35.15	2.38
0.17	0.13	0.04	30.77	0.15	2.54	2.03	0.51	25.12	2.29
0.27	0.15	0.12	80.00	0.21	4.07	2.03	2.04	100.49	3.05
0.13	0.16	-0.03	-18.75	0.15	5.12	2.10	3.02	143.81	3.61
0.13	0.17	-0.04	-23.53	0.15	4.33	2.27	2.06	90.75	3.30
0.18	0.18	0.00	0.00	0.18	2.87	2.35	0.52	22.13	2.61
0.16	0.19	-0.03	-15.79	0.18	3.53	2.41	1.12	46.47	2.97
0.19	0.19	0.00	0.00	0.19	2.74	2.45	0.29	11.84	2.60
0.21	0.19	0.02	10.53	0.20	1.72	2.48	-0.76	-30.65	2.10
0.36	0.22	0.14	63.64	0.29	2.19	2.60	-0.41	-15.77	2.40
0.16	0.24	-0.08	-33.33	0.20	2.05	2.69	-0.64	-23.79	2.37
0.28	0.25	0.03	12.00	0.27	4.19	2.81	1.38	49.11	3.50
0.34	0.25	0.09	36.00	0.30	2.98	2.88	0.10	3.47	2.93
1.28	0.25	1.03	412.00	0.77	4.83	2.89	1.94	67.13	3.86
0.21	0.26	-0.05	-19.23	0.24	3.35	2.94	0.41	13.95	3.15
0.19	0.27	-0.08	-29.63	0.23	3.81	2.97	0.84	28.28	3.39
0.25	0.29	-0.04	-13.79	0.27	2.25	3.01	-0.76	-25.25	2.63
0.42	0.30	0.12	40.00	0.36	3.64	3.06	0.58	18.95	3.35
0.32	0.31	0.01	3.23	0.32	3.22	3.20	0.02	0.63	3.21
0.3	0.34	-0.04	-11.76	0.32	4.15	3.35	0.80	23.88	3.75
0.39	0.36	0.03	8.33	0.38	4.72	3.39	1.33	39.23	4.06
0.49	0.36	0.13	36.11	0.43	1.92	3.45	-1.53	-44.35	2.69
0.34	0.37	-0.03	-8.11	0.36	5.09	3.47	1.62	46.69	4.28
0.35	0.37	-0.02	-5.41	0.36	3.41	3.60	-0.19	-5.28	3.51
0.27	0.38	-0.11	-28.95	0.33	4.98	4.08	0.90	22.06	4.53
0.07	0.39	-0.32	-82.05	0.23	2.78	4.17	-1.39	-33.33	3.48
0.42	0.41	0.01	2.44	0.42	2.82	4.19	-1.37	-32.70	3.51
0.05	0.48	-0.43	-89.58	0.27	9.23	4.77	4.46	93.50	7.00
0.52	0.49	0.03	6.12	0.51	2.78	4.95	-2.17	-43.84	3.87
0.48	0.52	-0.04	-7.69	0.50	5.36	5.09	0.27	5.30	5.23
0.50	0.53	-0.03	-5.66	0.52	9.80	5.67	4.13	72.84	7.74
0.45	0.56	-0.11	-19.64	0.51	5.14	5.77	-0.63	-10.92	5.46
0.56	0.56	0.00	0.00	0.56	5.71	5.92	-0.21	-3.55	5.82
0.36	0.57	-0.21	-36.84	0.47	10.09	11.77	-1.68	-14.27	10.93
0.16	0.59	-0.43	-72.88	0.38					
0.44	0.60	-0.16	-26.67	0.52					

Tabla 11. Datos pareados de leyes estimadas y "reales", correspondientes a las muestras estándar y total respectivamente. Ordenados de manera ascendente según ley "real", se presentan: ley estimada en ppm de Au; ley "real" en ppm de Au; diferencia entre ambos valores en ppm de Au (variable dif: estimada - "real"); diferencia expresada en porcentaje (variable % dif: considerando la ley "real" como el 100%); ley media entre estimada y "real" en ppm de Au (variable media Au)

8.3.2 Análisis sobre la clasificación primaria del material

Como se explicó en la introducción, el Departamento de Control Mineral, basado en la ley estimada del muestreo estándar de mina, toma la primera y más

importante decisión sobre la clasificación del material. Esta consiste en separar el material extraído económicamente estéril de aquel con contenido en oro de importancia económica. Esta decisión se toma en base a la llamada “ley de corte inferior” (*cut-off grade*) y a criterios geológicos de campo como observación de planos de falla, contactos litológicos, presencia de pirita, venillas de cuarzo, etc. En este momento la ley de corte inferior es 0,40 ppm de Au. Todo material representado por un cono cuya ley se estime como menor al *cut-off grade*, debe llevarse al botadero de estéril (*waste dump*), mientras que el material representado por conos de ley estimada mayor a este *cut-off grade* debe ser llevado a la planta de proceso, o a los acopios de baja ley, según sea el caso.

En este estudio se hicieron comparaciones de la ley “real” con la estimada, a efectos de estimar el porcentaje de material mal clasificado. En la Figura 17 se muestra un gráfico parcial de dispersión de las muestras analizadas, para el intervalo 0,00-3,00 ppm. Las dos líneas amarillas marcan los límites del *cut-off grade* para ambos tipos de leyes (0,40 ppm); estas líneas dividen el gráfico en cuatro sectores con significados diferentes.

El cuadrante superior derecho, donde ambas leyes resultaron por encima del *cut-off grade*, concentra el 53,07% de los pares analizados. Este sector agrupa al material que, operacionalmente, habría sido llevado correctamente a la planta de proceso. El cuadrante inferior izquierdo, donde ambas leyes resultaron por debajo del *cut-off grade*, concentra el 40,77% de los pares analizados. En este sector se ubica el material que habría sido llevado correctamente al botadero de estéril.

Los otros dos cuadrantes concentran los pares que evidencian una mala clasificación del material (6,16% del total de pares analizados), debido a una mala estimación de la ley del cono. En pares donde la ley “real” es mayor a 0,40 ppm y la ley estimada es menor (3,85%), ocurre el fenómeno llamado “perdida de mineral” (*ore loss*) lo que significa que material con contenido mineral de importancia económica fue llevado al botadero de estéril. Mientras que en pares donde ocurre lo contrario, (2,31%), el fenómeno producido es llamado “dilución” y significa que material económicamente estéril fue llevado a la planta de proceso o a los acopios de baja ley. Cualquiera de estos dos últimos fenómenos son hechos normales en cualquier actividad minera debido, entre otras cosas, a que las leyes reales nunca son conocidas.

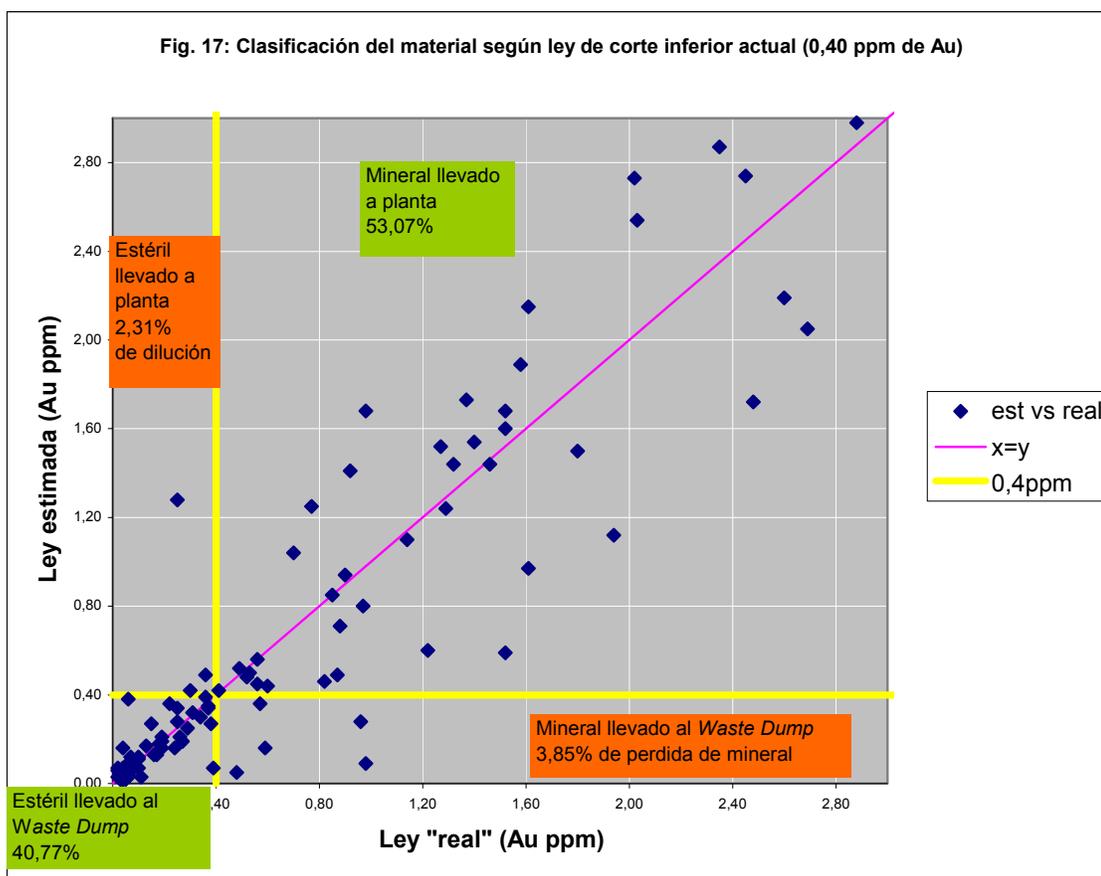


Figura 17. Gráfico de dispersión de ley estimada vs. ley “real”. Se marca con líneas amarillas el límite establecido actualmente para la ley de corte inferior (*cut-off grade*), los textos con recuadro verde se marcan las zonas que muestran una clasificación correcta del material y los marcados con recuadro naranja las zonas que muestran que el material fue mal clasificado. (En lenguaje minero se le llama “mineral” al material con valor económico)

8.3.3 Análisis de datos según distintos rangos de ley

Observando la distribución del total de los datos en el gráfico de dispersión mostrado en la Figura 18, se aprecia la existencia de tres datos cuyos valores están muy alejados de la nube de dispersión principal (marcados en la figura con una elipse amarilla). Dado lo atípico de estos valores se decidió no emplearlos al analizar el patrón de distribución de datos.

El gráfico obtenido luego de quitar los datos considerados *outliers*, se muestra en la Figura 19. Lo primero que se observa en este gráfico es el aumento de la dispersión de los puntos alrededor de la línea $y=x$ a medida que aumenta la concentración de Au. En base a este análisis visual se decidió separar y estudiar los valores en tres subconjuntos o poblaciones, definidas de la siguiente manera:

- población 1: pares donde la ley “real” sea menor a 0,40 ppm. ($L_r < 0,40$ ppm)
- población 2: pares donde la ley “real” sea mayor o igual a 0,40 ppm y menor a 2,00 ppm. ($0,40 \leq L_r < 2,00$ ppm)
- población 3: pares donde la ley “real” sea mayor o igual a 2,00 ppm ($L_r \geq 2,00$ ppm)

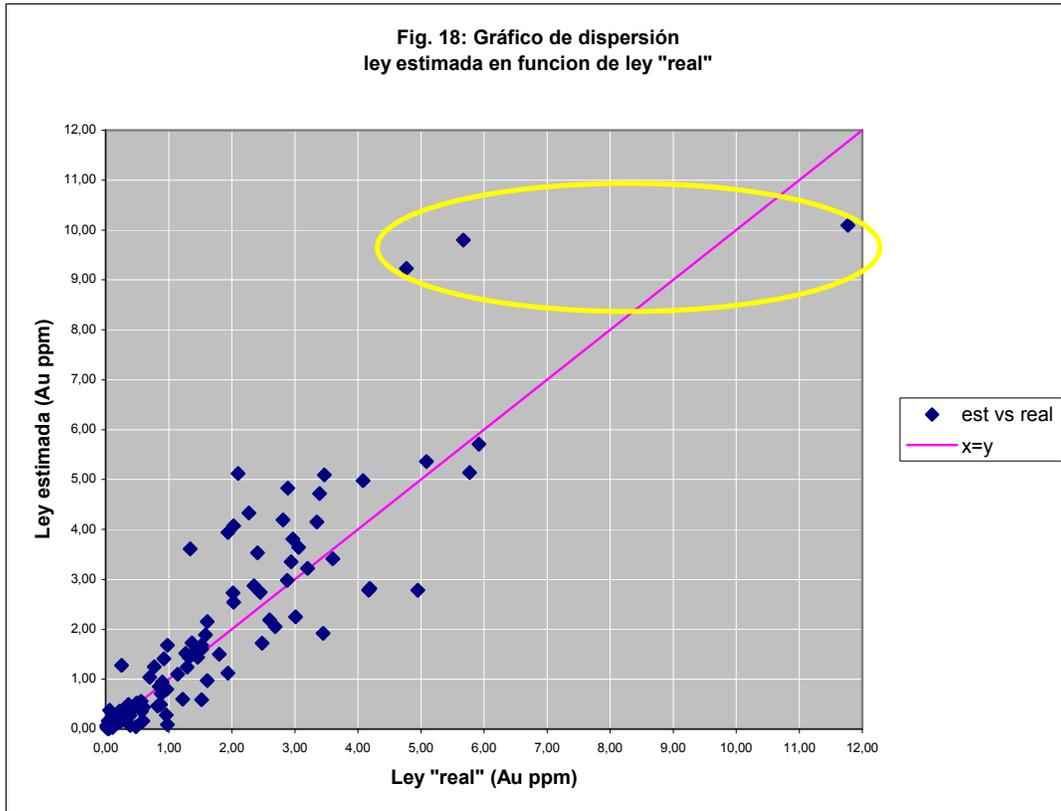


Figura 18. Gráfico de dispersión de ley estimada vs. ley “real”. Con una elipse amarilla se marcan los datos considerados *outliers*.

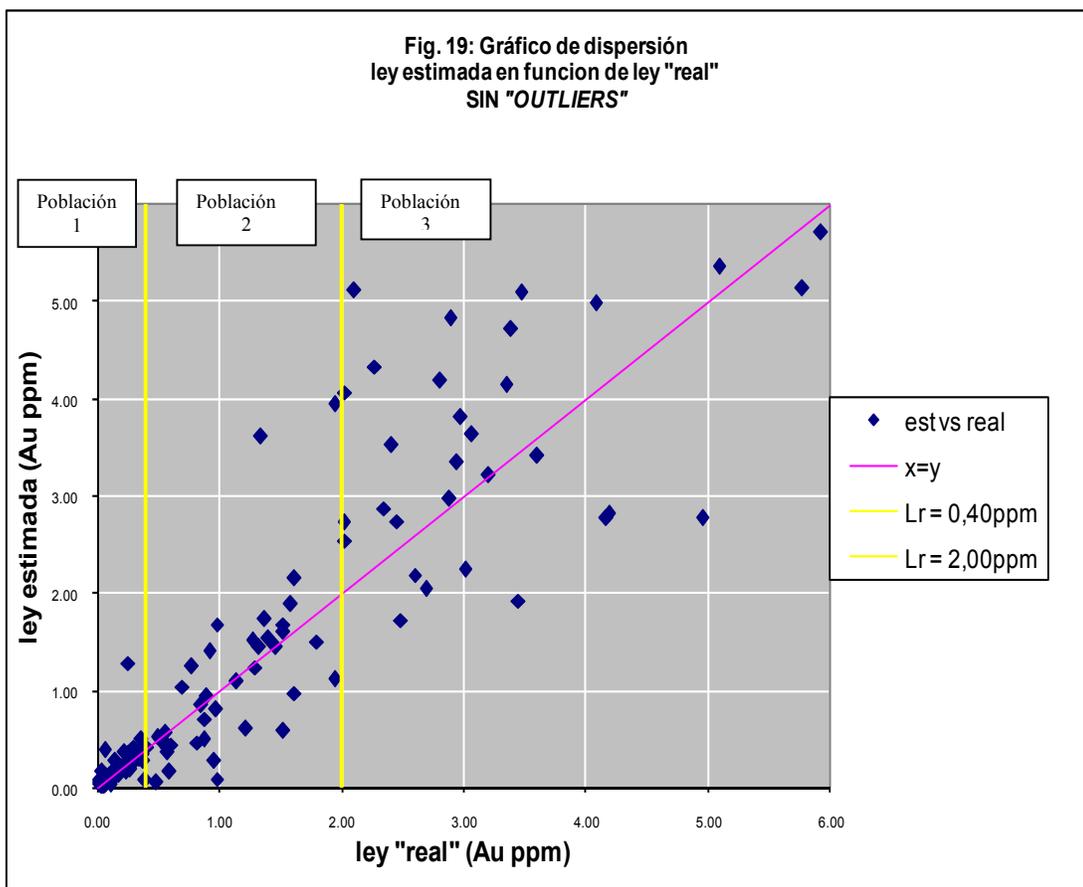


Figura 19. Gráfico de dispersión de ley estimada vs. ley “real”. Las líneas verticales amarillas separan los datos en tres subconjuntos o poblaciones, según si la ley “real” de los pares es menor a 0,40 ppm; está entre 0,40 y 2,00 ppm, o es mayor o igual a 2,00 ppm.

A los efectos de identificar la presencia de “*outliers* y extremos” dentro de las poblaciones seleccionadas, se efectuaron gráficos de *Box & Whiskers* (Figura 20) con los datos de las diferencias entre ley estimada y “real” (columna “dif” en Tabla 11). Los mismos muestran con un rectángulo (caja) la desviación intercuartílica ya que los límites inferior y superior de las cajas representan el primer cuartil (Q1) y el tercer cuartil (Q3) respectivamente. Dentro de las cajas se indica el valor de la mediana (Q2) con un cuadrado pequeño. Los segmentos ubicados fuera de las cajas (*whiskers*) marcan el rango de datos sin *outliers* (*non-outliers range*), se consideraron *outliers* a aquellos datos que estén por encima de $Q3 + 1,5(Q3-Q1)$, o por debajo de $Q1 - 1,5(Q3-Q1)$. A su vez, aquellos datos que superen el límite $Q3 + 3(Q3-Q1)$ o sean inferiores a $Q1 - 3(Q3-Q1)$, son considerados extremos (Método de Tukey, sección 6.3.3).

La población 1 presenta tres datos extremos y algunos *outliers* muy cercanos al límite que los define. La población 2 presenta dos datos extremos, mientras que la población 3, la de mayor rango intercuartílico, no presenta ni *outliers* ni extremos (en este caso en particular, los whiskers coinciden con el valor máximo y mínimo de esta

población). Sobre la base de estas observaciones, para el análisis de cada población se decidió quitar únicamente los datos considerados como extremos.

Para conocer mejor el comportamiento de los datos de las tres poblaciones, se efectuaron gráficos de *Box & Whiskers* con los datos de ley estimada y ley “real” de cada una de ellas, sin los valores extremos identificados en el párrafo anterior (Figura 21). En este caso los *whiskers* muestran el valor mínimo y máximo de cada distribución. También se presenta en la Tabla 12 la estadística descriptiva de las variables de ley estimada, ley “real” y de las diferencias (estimada menos “real”) para las tres poblaciones. Los gráficos de *Box & Whiskers* evidencian que en las tres poblaciones, los rangos que quedan marcados por los *whiskers*, son mayores para ley estimada que para ley “real”. Además, excepto en la población 1, los rangos intercuartílicos, marcados por los límites de las cajas, también son mayores en la ley estimada. Las desviaciones estándar de cada población son mayores para las leyes estimadas (Tabla 12). Esto es lógico si se piensa en la diferencia de volumen entre ambos tipos de muestra y sugiere que a menor volumen del tamaño de muestra es mayor la variabilidad en los datos.

En la Tabla 13 se muestran los resultados de los tests de ajuste a la distribución normal realizados sobre los datos de ley estimada, ley “real” y diferencia, de cada población por separado. Se realizaron los test de Kolmogorov-Smirnov (K-S) y el de Shapiro-Wilk. Para la población 1 se observa que no hay evidencias que sugieran que ninguna de las tres variables pertenecen a una población normal. Para la población 2, en cambio, ninguna de las tres variables aporta suficiente evidencia como rechazar la hipótesis de que provengan de poblaciones con distribución normal. Los resultados de la población 3 muestran lo mismo que para la población 2, excepto en el test de Shapiro-Wilks efectuado sobre la variable ley “real”, donde se rechaza la hipótesis de normalidad.

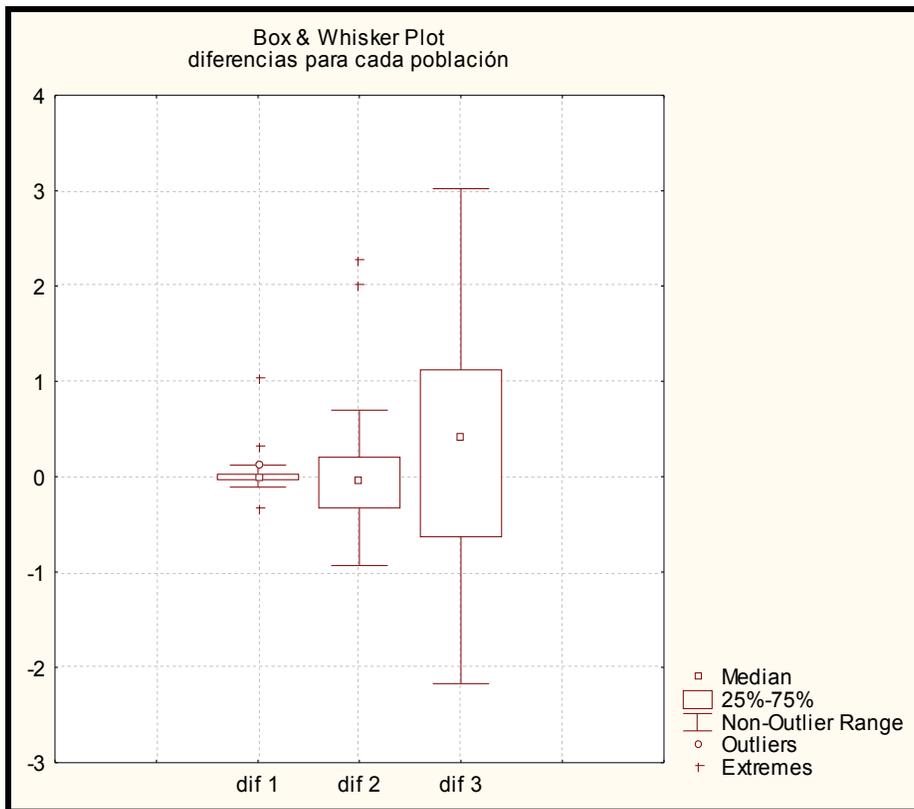


Figura20. Gráficos de *Box & Whiskers* para las diferencias entre ley estimada y “real”. Au ppm en el eje de ordenadas (dif 1 - población 1; dif 2 - población 2; dif 3 - población 3; de la columna “dif” en Tabla 11).

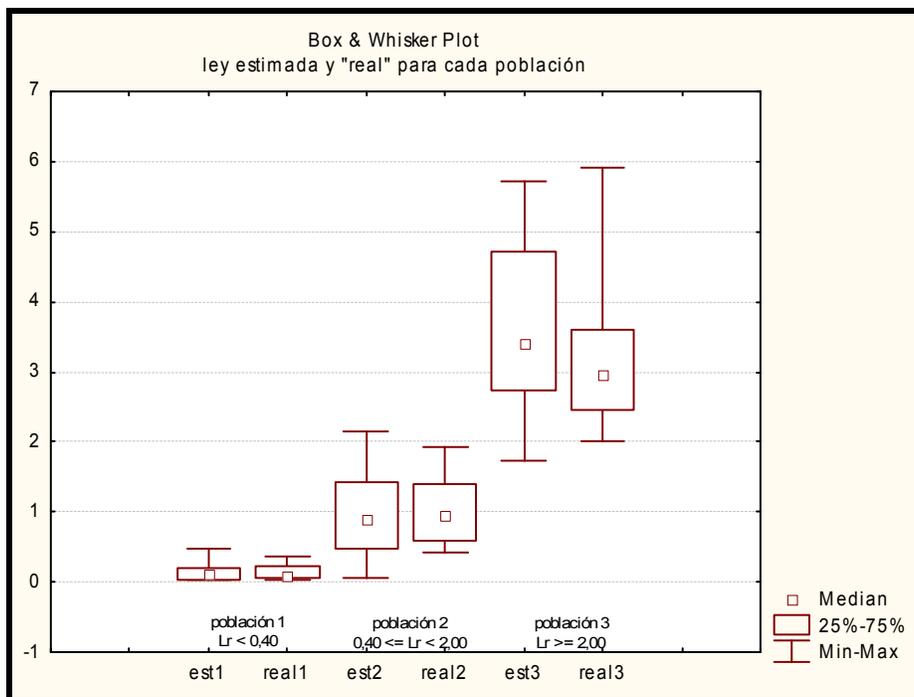


Figura 21. Gráficos de *Box & Whiskers* para la ley estimada y la “real” para cada población. Au ppm en el eje de ordenadas. En este caso los whiskers marcan los valores mínimos y máximos de cada distribución (Lr = ley real).

Variables		N	Media	Mediana	Suma	Mínimo	Máximo	Cuartil inferior	Cuartil superior	Rango	Desv. estándar	Skewness	Kurtosis
Población 1	Ley estimada	53	0,15	0,11	7,73	0,02	0,49	0,03	0,21	0,47	0,13	0,91	-0,18
	Ley "real"	53	0,14	0,10	7,56	0,02	0,38	0,05	0,24	0,36	0,12	0,77	-0,80
	dif	53	0,00	-0,01	0,17	-0,11	0,14	-0,03	0,03	0,25	0,05	0,84	0,96
Población 2	Ley estimada	38	0,95	0,90	36,05	0,05	2,15	0,48	1,44	2,10	0,56	0,27	-1,05
	Ley "real"	38	1,04	0,97	39,48	0,41	1,94	0,60	1,40	1,53	0,42	0,30	-1,04
	dif	38	-0,09	-0,03	-3,43	-0,93	0,70	-0,36	0,14	1,63	0,40	-0,31	-0,22
Población 3	Ley estimada	31	3,58	3,41	111,02	1,72	5,71	2,74	4,72	3,99	1,14	0,22	-1,10
	Ley "real"	31	3,25	2,97	100,62	2,02	5,92	2,45	3,60	3,90	1,06	1,15	0,79
	dif	31	0,34	0,41	10,40	-2,17	3,02	-0,63	1,12	5,19	1,19	0,03	-0,14

Tabla 12. Estadística descriptiva de las variables ley estimada, ley “real” y diferencia entre estimada y “real”, para cada una de las tres poblaciones.

Variables		Test K-S, Lilliefors		Test Shapiro-Wilk	
		D	p	W	p
población 1	Ley estimada 1	0,1886	p<0,01	0,87352	p=0,00005
	Ley "real" 1	0,19622	p<0,01	0,85641	p=0,00001
	dif 1	0,14765	p<0,01	0,91707	p=0,00130
población 2	Ley estimada 2	0,15399	p<0,05	0,95003	p=0,08927
	Ley "real" 2	0,13415	p<0,10	0,94344	p=0,05423
	dif 2	0,11917	p>0,20	0,97315	p=0,48327
población 3	Ley estimada 3	0,12107	p>0,20	0,95338	p=0,19333
	Ley "real" 3	0,15781	p<0,10	0,88705	p=0,00348
	dif 3	0,05915	p>0,20	0,99179	p=0,99686

Tabla 13. Tests de ajuste a la distribución normal para datos de ley estimada, ley “real” y diferencia, en las tres poblaciones. Media y desviación estándar calculada de los datos, por lo que se consideró el valor p de Lilliefors en el test de Kolmogorov-Smirnov (K-S). Se marcan en negrita los resultados con un valor de p mayor a 0,05 (nivel de confianza del 95%)

8.3.3.1 Población 1 (Ley “real” < 0,40 ppm)

Se confeccionó un gráfico de dispersión para los datos de ley real y ley estimada para esta población (Fig. 22) y se calculó la regresión lineal y la estadística descriptiva (Tabla 12). La ecuación de regresión lineal de mejor ajuste por mínimos cuadrados, definida para esta población tiene una pendiente de 0,9935 y un valor de ordenada al origen de 0,0041. El valor del coeficiente de determinación R^2 es 0,822. Se calcularon además coeficientes de correlación. El coeficiente de correlación de Pearson es 0,91 y el de Spearman es 0,87. Ambos coeficientes resultan significativos a un 99% de confianza ($p < 0,01$).

Para analizar la distribución del error porcentual relativo de la ley estimada referido a la ley “real” se analizaron las curvas de frecuencia relativa acumulada. En la

Figura 23a se graficó en el eje de ordenadas el error relativo en valor absoluto de la ley estimada respecto de la ley “real” y en el eje de abscisas el porcentaje acumulado de datos. En la Figura 23b se realizó una gráfica similar pero empleando además en este caso los signos de las diferencias entre ley estimada y ley real. La Figura 23a indica que cerca del 44% de los datos presenta un error menor al 25% y el 78% presenta un error menor al 50%. La Figura 23b indica que, sin considerar los pares donde no existe diferencia entre las leyes, en el 58% de ellos, la ley estimada resultó menor que la “real”. Esto indica la existencia de un sesgo hacia una sub-estimación de la ley “real”, evidenciado también por el valor negativo de la mediana en la variable “diferencia” (Tabla 12). A pesar de que la media y la mediana de la variable “diferencia” sean 0 y -0,01 respectivamente, el error porcentual es grande. Este fenómeno puede estar relacionado con el hecho de que las leyes de esta población son muy cercanas al límite de detección analítico de 0,02 ppm de Au.

Debido a que los datos de esta población no se ajustan a una distribución normal (Tabla 13), a los efectos de conocer la significación estadística de las diferencias, se realizó el test de Wilcoxon para datos pareados cuyos resultados se muestran a continuación (Tabla 14). En ellos puede verse que las diferencias no son significativas, con una probabilidad del 85% de que las mismas se deban al azar.

Wilcoxon test para muestras pareadas				
	N	T	Z	p
real1 & est1	53	593	0,193972	0,846198

Tabla 14. Resultados del test de “Wilcoxon para datos pareados”, para los pares de ley “real” – estimada correspondientes a la población 1 (Ley “real” < 0,40 ppm)

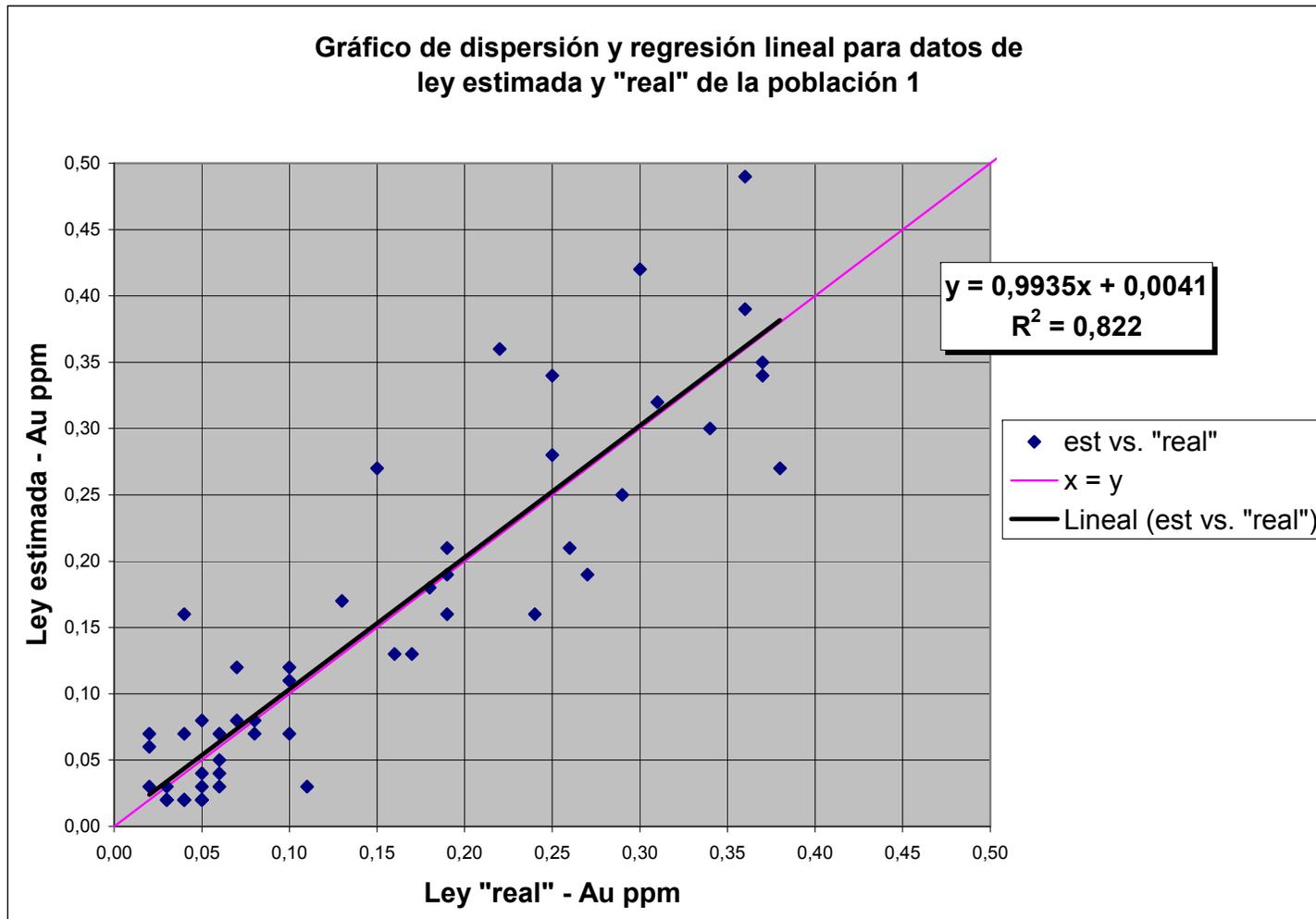


Figura 22. Gráfico de dispersión y regresión lineal para datos de ley estimada y "real" de la población 1, reúne los pares de datos donde la ley "real" es menor a 0,40 ppm de Au.

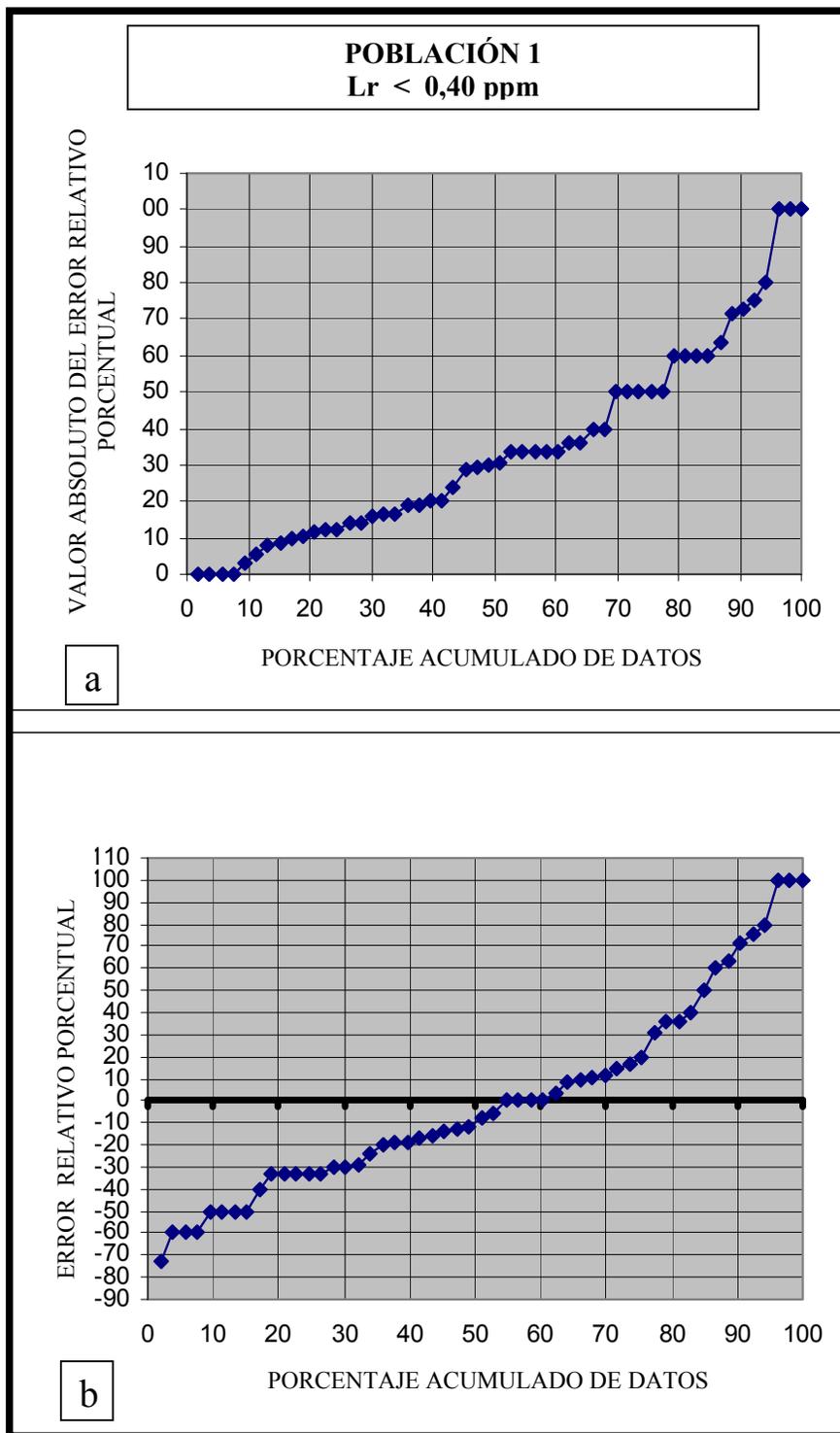


Figura 23. Gráficos de dispersión mostrando en el eje de ordenadas el error porcentual (b) de la ley estimada relativo a la ley “real” y en el eje de abscisas el porcentaje acumulado de datos de la población 1. El gráfico superior (a) muestra el valor absoluto del error relativo porcentual.

8.3.3.2 Población 2 ($0,40 \leq Lr < 2,00$ ppm)

Para analizar esta población se confeccionó un gráfico de dispersión y se estimó la ecuación de regresión lineal para esta población (Figura 24), calculándose además su estadística descriptiva (Tabla 12). La ecuación lineal calculada tiene una pendiente de 0,9314 y un valor de ordenada al origen de 0,0189. El valor de R^2 es 0,4973. El coeficiente de correlación de Pearson es 0,71 y el de Spearman es 0,73. Ambos coeficientes resultan significativos a un 99% de confianza ($p < 0,01$).

Los gráficos de distribución acumulada de los errores relativos porcentuales de ley estimada respecto a la ley “real” se presentan en la Figura 25, tanto en valores absolutos como con su signo. Empleando el valor absoluto del error, se encontró que cerca del 54% de los datos presenta un error menor al 25% y el 78% presenta un error menor al 50% (Fig.25a). Cuando se considera también el signo, en el 60% de los pares la ley estimada resulto menor que la “real”, cuando no se consideran los pares donde no existe diferencia (Fig. 25b). Todo esto indica la existencia de un sesgo hacia una sub-estimación de la ley “real”.

La Tabla 13, sobre el ajuste de datos a una distribución normal, muestra que para los datos de esta población no hay motivos suficientes para rechazar la hipótesis de que provengan del muestreo de una población con distribución normal. Debido a esto, para medir el nivel de significación estadística de las diferencias se realizó el “t – test para muestras pareadas”, cuyos resultados se muestran a continuación (Tabla 15). En ellos puede verse que estadísticamente las diferencias no son significativas, con una probabilidad del 17% de que las mismas se deban al azar.

t-test para muestras pareadas								
	Media	Desv. estándar	N	Diff.	Desv. estándar Diff.	t	*df	p
real2	1,038947	0,424664						
est2	0,948684	0,560830	38	0,090263	0,398684	1,395642	37	0,171142

Tabla 15. Resultados del “T-test para muestras pareadas”, para los pares de ley “real” – estimada correspondientes a la población 2 ($0,40 \leq Lr < 2,00$ ppm)
(*df = degrees of freedom – grados de libertad)

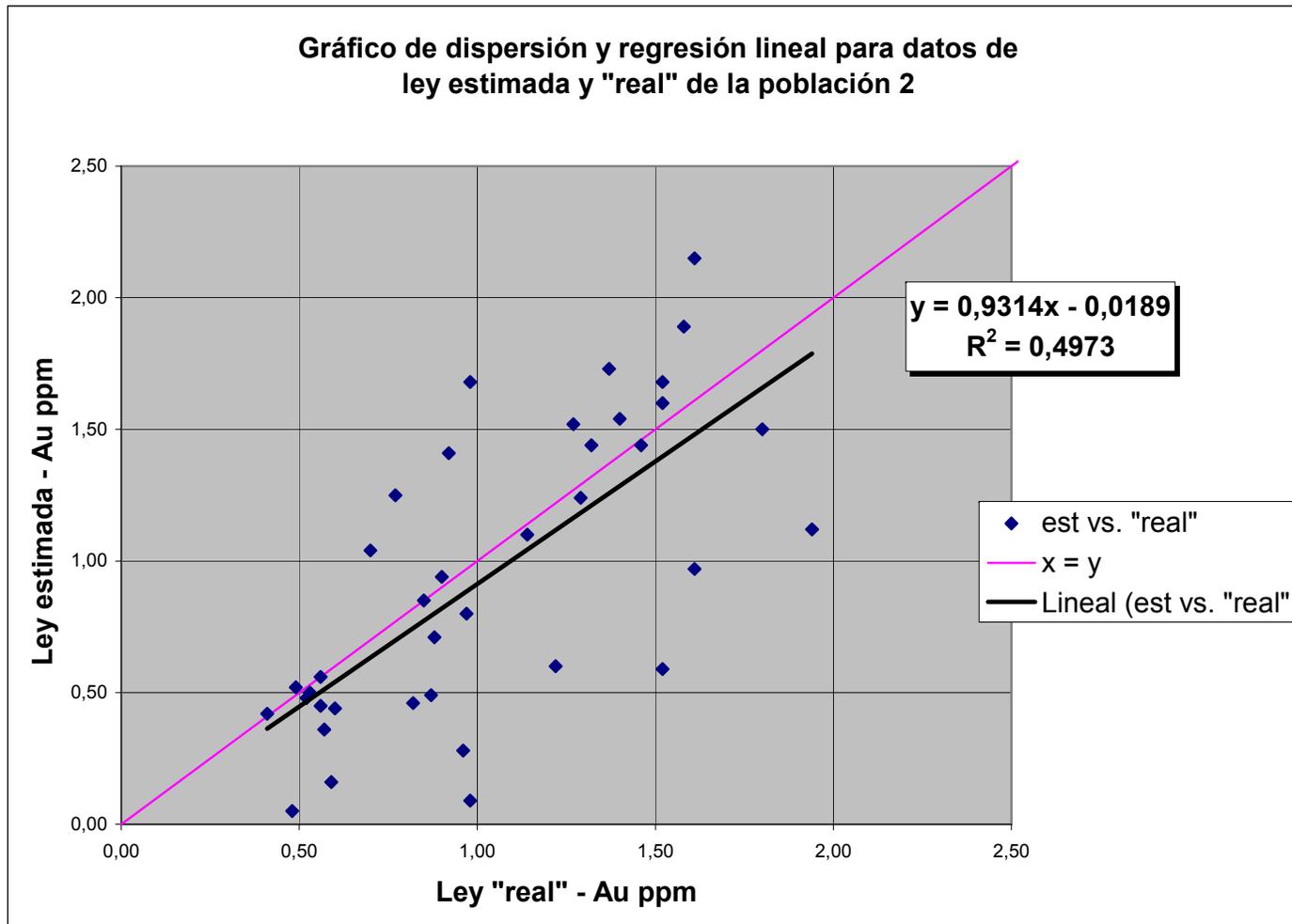


Figura 24. Gráfico de dispersión y regresión lineal para datos de ley estimada y "real" de la población 2, que reúne los pares de datos donde la ley "real" es mayor o igual a 0,40 ppm y menor a 2,00 ppm de Au.

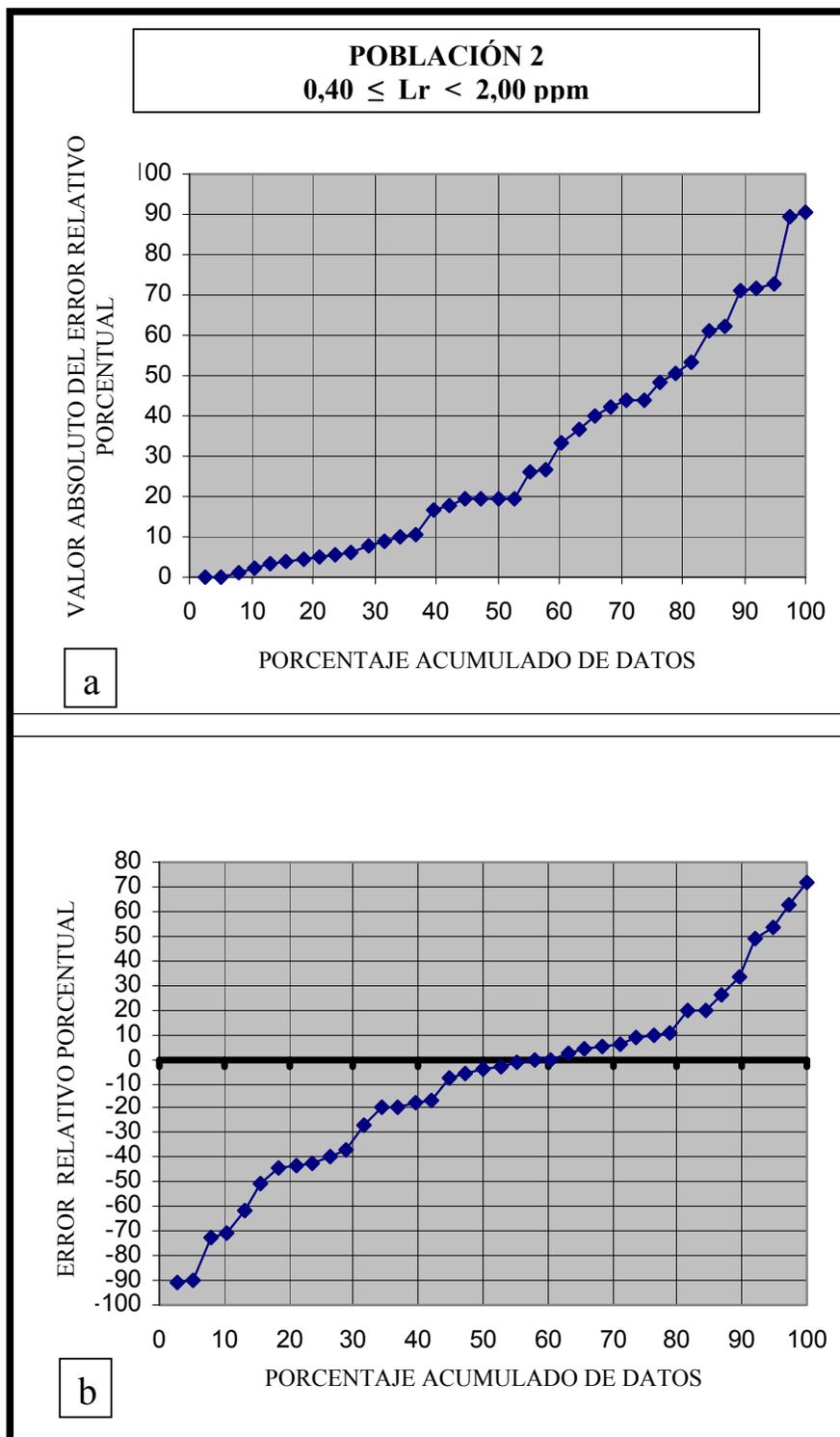


Figura 25. Gráficos de dispersión mostrando en el eje de ordenadas el error porcentual (b) de la ley estimada relativo a la ley “real” y en el eje de abscisas el porcentaje acumulado de datos de la población 2. El gráfico superior (a) muestra el valor absoluto del error relativo porcentual.

8.3.3.3 Población 3 ($Lr \geq 2,00$ ppm)

Se confeccionó el gráfico de dispersión donde además se representa la regresión lineal para esta población (Fig. 26) y se calculó la estadística descriptiva (Tabla 12). La ecuación lineal estimada para esta población tiene una pendiente de 0,4489 y un valor de ordenada al origen de 2,1242. El valor de R^2 es 0,1732. El coeficiente de correlación de Pearson es 0,42 y el de Spearman es 0,33. Ninguno de los dos coeficientes resulta significativo a un 99% de confianza ($p < 0,01$). Se eligió este nivel de confianza debido a que estamos correlacionando la misma variable, lo que hace necesario ser más estricto para determinar la significación. El resultado obtenido significa que estadísticamente, a un nivel de confianza del 99%, la ley estimada no está linealmente correlacionada con la ley “real”. Esta observación junto con la ecuación de la regresión lineal obtenida, sugieren que la estimación de leyes para los rangos comprendidos en esta población, es muy imprecisa y diferente a las estimaciones de la población 1 y 2.

Del análisis de los gráficos de las distribuciones de frecuencia acumulada de los errores relativos porcentuales entre ley estimada y ley “real” surge que, cuando se considera el valor absoluto del error (Fig. 27a), cerca del 48% de los datos presenta un error menor al 25% y el 88% presenta un error menor al 50%. Por otra parte cuando además se tienen en cuenta los signos (Fig. 27b) se encuentra que en el 36% de los pares, la ley estimada resultó menor que la “real”, lo que indica un sesgo hacia una sobreestimación de la ley “real”. Es de notar que, como muestran los gráficos de *Box & Whiskers* (Figura 21), el sesgo en esta población es marcadamente mayor que en las primeras dos, evidenciado por la posición hacia valores más altos que ocupan los valores del primer, segundo (mediana) y tercer cuartil de la ley estimada en contraste a la ley real.

La Tabla 13, sobre el ajuste de datos a una distribución normal, muestra que para los datos de ley estimada de esta población, no hay motivos suficientes para descartar que provengan del muestreo de una población con distribución normal, mientras que para los datos de ley “real” el test de Shapiro-Wilk indica que no existe ajuste a la distribución normal. Por otro lado los resultados de ambos test para la variable “dif3”, sugieren ampliamente no descartar el ajuste normal para esta variable. El requisito para la validez del “t-test para muestras pareadas” es que esta variable “diferencia” se ajuste a la distribución normal y no necesariamente los datos pareados en sí (ya que efectuar el t-test para datos pareados, es equivalente a aplicar el t-test para una sola muestra sobre la variable diferencia). Debido a esto, para medir el nivel de significación estadística de las diferencias, se realizó el “t – test para muestras pareadas” asumiendo una

distribución normal de la variable diferencia. Se realizó también, a modo complementario, el test de “Wilcoxon para muestras pareadas”, la alternativa no paramétrica al “t-test”. Los resultados de ambos test se muestran a continuación en las Tablas 16 y 17, donde puede verse que estadísticamente las diferencias no son significativas, con una probabilidad del 13% de que las mismas se deban al azar, para ambos tests. Estos test sugieren que no existiría un error sistemático en el muestreo. No obstante esto, cabe recordar que estos test realizan comparaciones sobre la media o la mediana de dos conjuntos de datos, lo que cobra relevancia en esta investigación cuando los datos pareados presentan una correlación significativa entre ellos y su regresión lineal se asemeja a $y=x$ (ver marco teórico, sección 6.2).

En este caso debe prestarse atención a lo errático del gráfico de dispersión (Fig. 26), a la falta de correlación existente y a que en el 64% de los pares analizados la ley estimada sobre-estima la ley “real” (Fig. 27b). En la sección 8.2 se mencionó que al aumentar la ley de Au aumentaba también la dispersión de los pares de datos duplicados analíticos y ahora vemos que lo mismo ocurre en los pares de ley estimada-“real”. Esto puede deberse al fenómeno conocido como “*nugget effect*” o efecto pepita, donde la presencia de oro grueso dificulta la capacidad de repetición de los datos geoquímicos aún en muestras tomadas a distancias cercanas a cero. El oro es un metal dúctil, por lo tanto no importa cuanto lo trituramos o pulvericemos, no se puede disgregarlo en partes sino únicamente estirarlo o aplastarlo. Una solución para este problema consiste en realizar el método de ensayo a fuego con tamices (*Screen Fire Assay*), calcular la ley de acuerdo a la granulometría y luego ponderarlas de acuerdo al peso de cada tamiz (Wellmer, 1998). Este método, debido al tiempo que insume, no es aplicable a las operaciones mineras normales.

t-test para muestras pareadas								
	Media	Desv. estándar	N	Diff.	Desv. estándar Diff.	t	*df	p
real3	3,245806	1,055174						
est3	3,581290	1,138290	31	-0,335484	1,187198	-1,57336	30	0,126123

Tabla 16. Resultados del “T-test para muestras pareadas”, para los pares de ley “real” – estimada correspondientes a la población 3 ($Lr \geq 2,00$ ppm) (*df = degrees of freedom – grados de libertad)

Wilcoxon test para muestras pareadas				
	N	T	Z	p
real3 & est3	31	171,5000	1,499136	0,133839

Tabla 17. Resultados del test de “Wilcoxon para muestras pareadas”, para los pares de ley “real” – estimada correspondientes a la población 3.

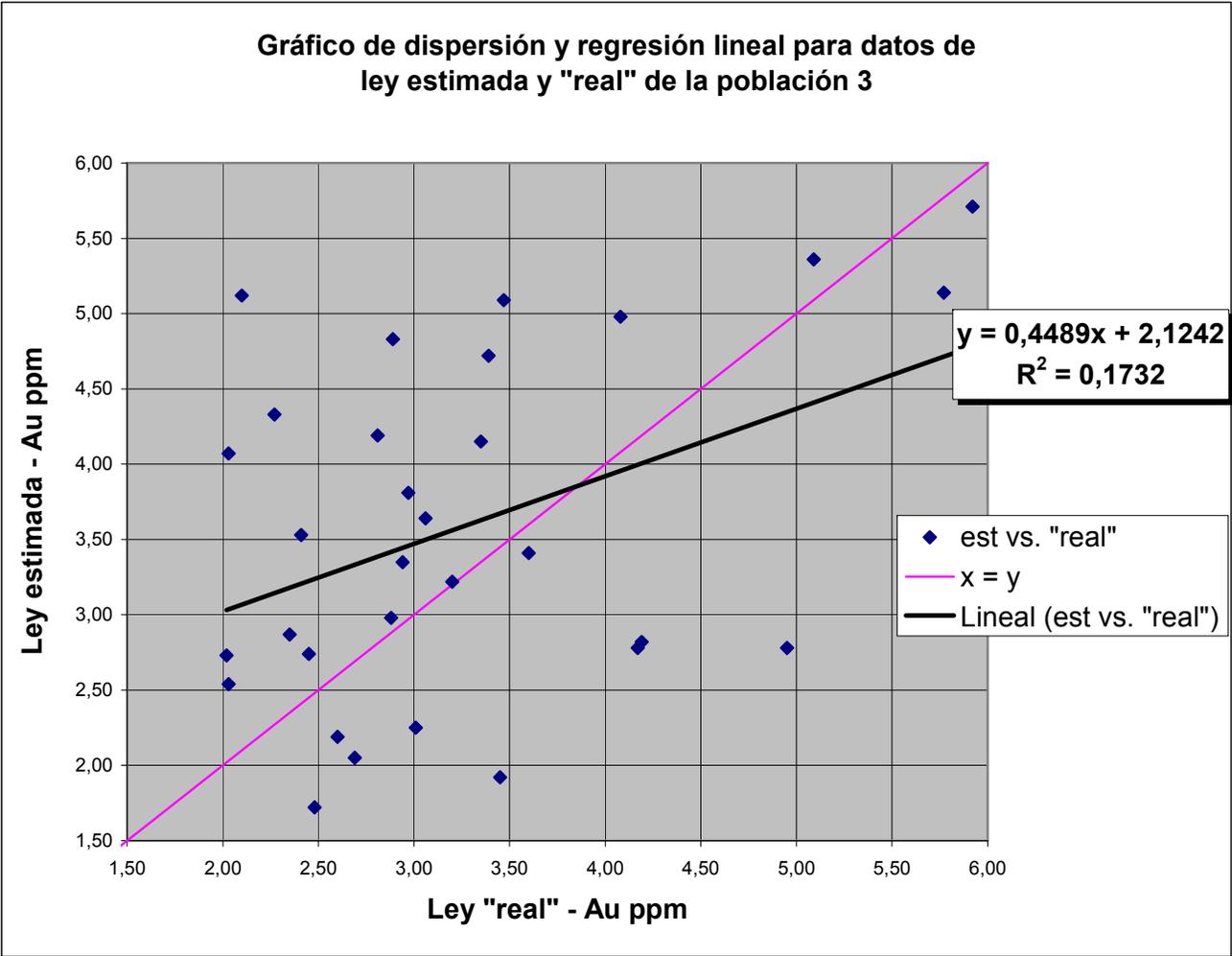


Figura 26. Gráfico de dispersión y regresión lineal para datos de ley estimada y "real" de la población 3, que reúne los pares de datos donde la ley "real" es mayor a 2,00 ppm de Au.

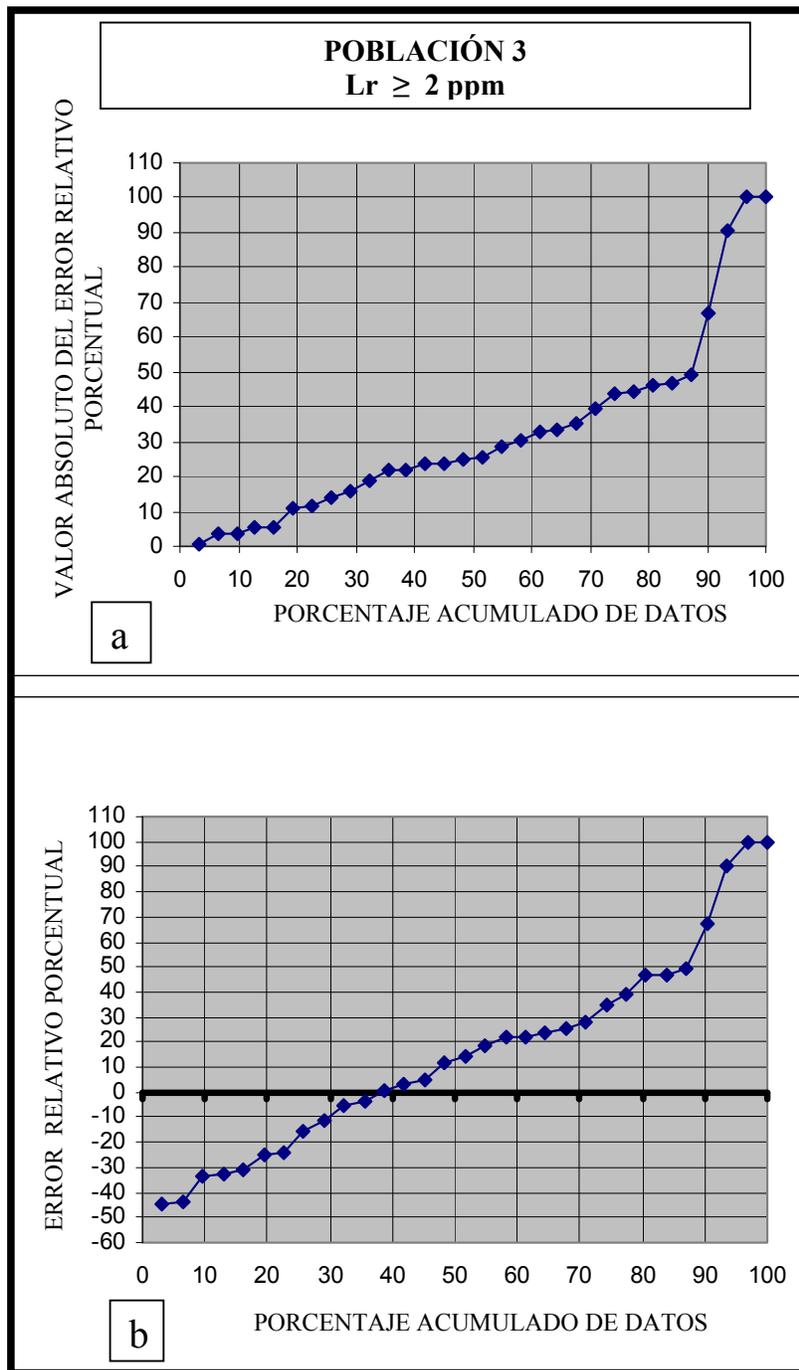


Figura 27. Gráficos de dispersión mostrando en el eje de ordenadas el error porcentual (b) de la ley estimada relativo a la ley “real” y en el eje de abscisas el porcentaje acumulado de datos de la población 3. El gráfico superior (a) muestra el valor absoluto del error relativo porcentual.

8.4 Variación interna de los conos de detritos según el cuarteador tipo “riffle”

El propósito de este capítulo fue estudiar la variabilidad de leyes en el cono, resultantes de este método de cuarteo de reconocimiento mundial. De este modo, se empleó esta variación como una referencia para evaluar el método empleado actualmente en el cuarteo de mina.

La disminución del volumen de la muestra empleando el cuarteador tipo “riffle”, es un método empleado mundialmente que, cuando es aplicado de manera correcta, permite obtener resultados con buena precisión. Es el método empleado en los laboratorios, en la primera etapa de disminución de volumen. Consiste en emplear una pequeña tolva que deriva el material a una serie de aberturas o ductos, todas del mismo tamaño, las cuales separan el material en dos partes iguales. La tolva debe tener el mismo número de ductos hacia cada lado, intercalados entre sí (Fig. 28).



Figura 28. Cuarteador tipo “riffle” (*Jones type riffle splitter*)

En las operaciones mineras normales, emplear este método es poco práctico ya que la necesidad de manipular aproximadamente 80 kg de material lo vuelve un método no apropiado.

Para analizar la variación, se eligieron tres conos de zonas con distintos valores esperados de ley y empleando un cuarteador tipo “riffle”, se tomaron treinta muestras de cada uno, de aproximadamente 3 kg. El proceso consistió en pasar el cono entero por el cuarteador, obteniendo así dos mitades iguales. Luego, cada una de las mitades se volvió a pasar por el cuarteador obteniendo cuatro partes iguales. Se operó así sucesivamente hasta obtener las 30 muestras. Éstas fueron enviadas al laboratorio para su procesamiento y análisis. Los resultados de los análisis se resumen en la Tabla 18. Se calculó la estadística descriptiva de estos datos (Tabla 19).

Dado que los datos del cono 3 presentan un valor de ley atípico, anormalmente alto (marcado con amarillo en Tabla 18), se calculó la estadística descriptiva para este cono considerando las 30 muestras (variable “Cono3”, Tabla 19) y descartando este valor (columna “Cono3_cut” Tabla 19).

Au ppm		
Cono 1	Cono 2	Cono 3
0,47	1,28	2,08
0,49	1,33	2,12
0,52	1,36	2,21
0,54	1,37	2,26
0,56	1,39	2,29
0,58	1,40	2,34
0,58	1,45	2,35
0,58	1,45	2,37
0,60	1,46	2,37
0,61	1,48	2,40
0,61	1,48	2,43
0,62	1,52	2,45
0,62	1,56	2,45
0,63	1,58	2,48
0,63	1,60	2,48
0,63	1,61	2,52
0,66	1,64	2,52
0,66	1,64	2,57
0,69	1,65	2,58
0,70	1,70	2,58
0,71	1,72	2,62
0,71	1,74	2,62
0,73	1,74	2,73
0,77	1,78	2,75
0,78	1,80	2,78
0,78	1,94	2,80
0,89	1,94	2,81
0,92	1,99	2,88
1,18	2,10	2,92
1,21	2,20	5,09

Tabla 18. Resultados analíticos de contenido de Au de las 30 muestras de cada cono, ordenados de manera ascendente. Se marca con amarillo el valor considerado como *outlier*.

	<i>Cono 1</i>	<i>Cono 2</i>	<i>Cono 3</i>	<i>Cono 3 cut</i>
Media	0,69	1,63	2,60	2,51
Error estándar	0,03	0,04	0,09	0,04
Mediana	0,63	1,61	2,50	2,48
Desviación estándar	0,17	0,23	0,52	0,22
Varianza	0,03	0,05	0,27	0,05
Kurtosis	3,58	0,02	19,64	-0,55
Skewness	1,81	0,73	4,04	0,05
Rango	0,74	0,92	3,01	0,84
Mínimo	0,47	1,28	2,08	2,08
Máximo	1,21	2,20	5,09	2,92
Suma	20,65	48,90	77,86	72,76
N	30	30	30	29
Coeff. de variación%	25,19	14,33	19,99	8,72

Tabla 19. Estadística descriptiva para los valores de Au de cada cono, la variable “cono3_cut”, corresponde a los datos del cono3 luego de quitar el valor errático marcado en amarillo en la Tabla 18.

Los datos de estadísticos descriptivos mostrados en la Tabla 19, muestran que la desviación de los valores respecto a la media es mayor en los conos 2 y 3 donde la ley de Au media es mayor. También son mayores los rangos de los conos de ley mayor. Vemos otra vez que a medida que aumenta la ley aumenta la dispersión de los datos. Esta observación es consistente con las mayores dispersiones observadas en rangos de leyes más altas en los capítulos anteriores. Es importante destacar la presencia del valor anormalmente alto en los datos del cono 3, el de mayor ley (mas de 2,00 ppm de Au), ya que es otra posible evidencia sobre la presencia de un efecto pepita (*nugget effect*) en los rangos de alta ley.

Se observa aquí, que a pesar de que se realice el muestreo en campo con un método ampliamente empleado y conocido, existe una variación natural de la distribución de leyes dentro del cono, que obviando el valor extremo en el cono tres, es de aproximadamente 0,20 ppm (desviación estándar, Tabla 19) para todos los conos.

8.5 Análisis del contenido en plata (Ag ppm)

En el yacimiento estudiado la plata es un elemento de concentración elevada. En muchos casos las leyes de Ag observadas superan el doble de las leyes de Au. El propósito de este capítulo fue evaluar la posible existencia de correlaciones entre el contenido en plata y el contenido en oro, y analizar si existe asociación entre el contenido de plata y las diferencias observadas entre las leyes “real” y estimada de Au. Para ello se realizaron análisis de Ag al azar en 70 de las muestras “totales”. De los 70 datos obtenidos se eliminaron 24 debido a que el correspondiente par de leyes de Au

“real” – estimada resultó debajo del límite de detección analítico. De esta manera se emplearon 46 datos para el análisis estadístico (Tabla 4 y Tabla 20).

Se calcularon los coeficientes de correlación de Pearson y de Spearman para los datos pareados de ley de Ag y ley “real” de Au, ley de Ag y diferencia absoluta entre leyes “real” y estimada de Au y ley “real” de Au y diferencia absoluta entre leyes “real” y estimada de Au (Au “real” Vs Ag; Au abs dif Vs Ag; Au abs dif Vs Au “real”, respectivamente, Tabla 21). Todos los coeficientes estimados resultaron significativos a un $p < 0,01$. Estas correlaciones, de signo positivo, quedan evidenciadas en los respectivos diagramas de dispersión (Figuras 29 y 30). Las regresiones lineales de Au “real” en Ag y de diferencia absoluta de Au “real”-estimada están caracterizadas por coeficientes de determinación $R^2=0.621$ y $R^2=0.1892$ respectivamente (Figuras 29 y 30).

El hecho de que las correlaciones resulten significativas a un 99% de confianza para los tres pares analizados y para ambos métodos de análisis de correlación, nos permite hacer ciertas inferencias. Sin embargo, que exista correlación entre dos propiedades no significa que exista una relación causa-efecto entre ellas, sino que esta asociación puede ser el resultado de una tercera variable que actúa en forma común sobre las propiedades consideradas. Este caso en particular parece ser un ejemplo de ello. Si se consideran los valores de los coeficientes de Pearson y Spearman junto a sus “*p-valores*” (Tabla 21), vemos que efectivamente la concentración de plata está correlacionada tanto con el valor absoluto de la diferencia entre los pares de Au “real”-estimada como con la ley Au “real”.

Que la diferencia entre Au real y estimado esté correlacionada con la ley Au real ($r=0.5$) indica que, a mayores leyes mayores son los errores posibles al hacer estimaciones basadas en el muestreo.

La alta correlación encontrada entre las leyes de Au y Ag, con una regresión significativa, sugiere que estas dos mineralizaciones están fuertemente asociadas, de manera que, conociendo los valores de una ellas se podrían predecir con cierto margen de error los valores de la otra.

El valor de la correlación entre la diferencia de leyes real-estimada de Au y los valores de plata ($r=0.44$), algo menor aún que la correlación entre diferencia real-estimada y ley real ($r=0.5$) surge justamente de esta correlación y es de notar que es menor la relación de Ag con este “error” en las estimaciones de Au, que la relación existente entre Ag y las leyes “reales”, con $r=0.79$.

Au_estimada	Au_"real"	Au abs dif ("real" - estimada)	Ag
0.03	0.03	0.00	0.7
0.08	0.08	0.00	1.7
0.19	0.19	0.00	1.5
0.02	0.03	0.01	0.4
0.07	0.08	0.01	2.7
0.02	0.04	0.02	1.0
0.02	0.04	0.02	1.0
0.04	0.06	0.02	1.4
0.21	0.19	0.02	2.2
3.22	3.20	0.02	6.6
0.07	0.04	0.03	0.9
0.02	0.05	0.03	1.4
0.08	0.05	0.03	1.1
0.02	0.05	0.03	0.5
0.28	0.25	0.03	2.7
0.17	0.13	0.04	1.8
0.13	0.17	0.04	1.1
0.25	0.29	0.04	1.2
0.48	0.52	0.04	1.4
0.07	0.02	0.05	0.6
0.21	0.26	0.05	1.2
0.03	0.11	0.08	1.5
0.16	0.24	0.08	0.9
0.45	0.56	0.11	4.8
0.16	0.04	0.12	1.0
0.42	0.30	0.12	1.7
0.36	0.22	0.14	1.4
0.71	0.88	0.17	10.7
3.41	3.60	0.19	17.7
0.36	0.57	0.21	4.9
5.71	5.92	0.21	7.0
0.38	0.06	0.32	0.3
0.07	0.39	0.32	1.6
2.19	2.60	0.41	4.3
3.35	2.94	0.41	7.8
0.16	0.59	0.43	0.3
0.05	0.48	0.43	1.0
0.97	1.61	0.64	1.7
1.12	1.94	0.82	6.3
1.28	0.25	1.03	2.8
2.78	4.17	1.39	16.3
10.09	11.77	1.68	16.7
4.83	2.89	1.94	8.9
3.94	1.94	2.00	3.9
4.33	2.27	2.06	6.7
3.61	1.34	2.27	1.9

Tabla 20. Resultados de las 46 muestras con datos de Ag en ppm. Se muestran ordenados de manera ascendente según el valor absoluto de la diferencia entre Au estimada y "real". (el límite de detección analítico de plata que reporta el laboratorio es de 0,1 ppm)

Coef. de correlación de PEARSON			Coef. de correlación de SPEARMAN		
	r	p-level		R	p-level
Au "real" Vs Ag	0.79	0.000000	Au "real" Vs Ag	0.79	0.000000
Au abs dif Vs Ag	0.44	0.002517	Au abs dif Vs Ag	0.45	0.001704
Au abs dif Vs Au "real"	0.50	0.000358	Au abs dif Vs Au "real"	0.71	0.000000

Tabla 21. Coeficientes de correlación de Pearson y Spearman y sus p-valores, para datos de Ag, Au "real" y Au abs dif.

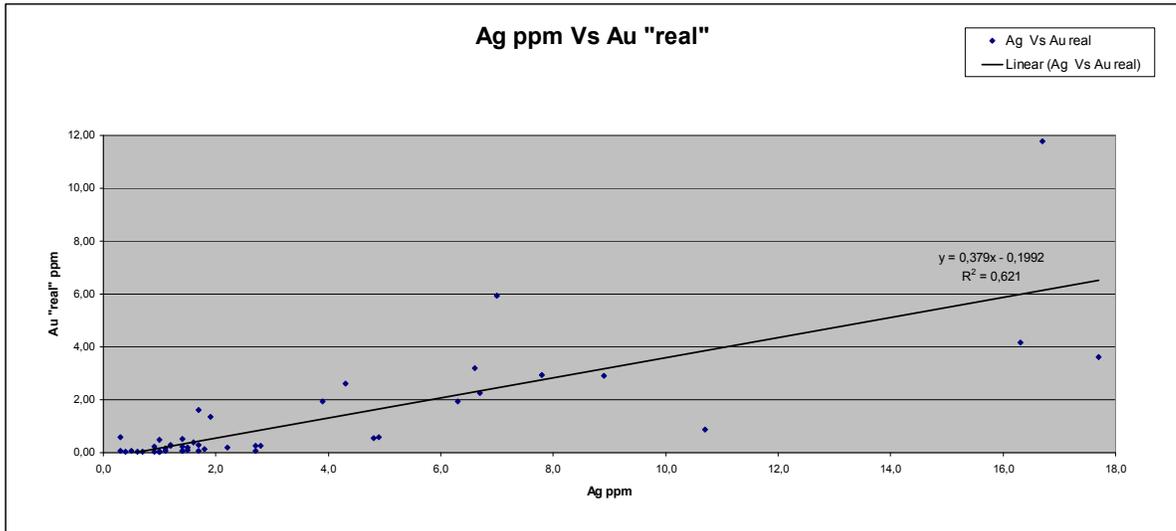


Figura 29. Gráfico de dispersión y regresión lineal para Au "real" en función de Ag.

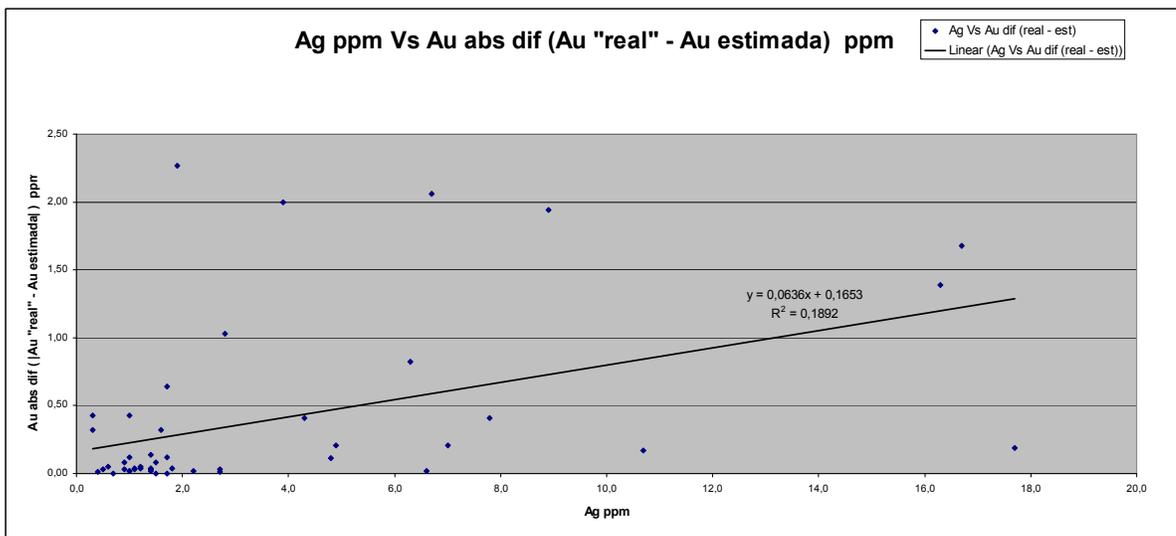


Figura 30. Gráfico de dispersión y regresión lineal para Au abs dif en función de Ag.

9. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

9.1 Sobre la metodología

La metodología de campo aquí desarrollada resultó práctica y de fácil aplicación. Los materiales necesarios para su aplicación pueden conseguirse fácilmente y no representan un gasto importante. Mostró ser un método de validación útil para la minería de pequeña-mediana escala. Cabe señalar, que en la mayoría de minas del mundo el material expulsado por las perforadoras tiene un peso que ronda los 1000 kg, en cuyo caso resulta un método poco práctico. De cualquier manera se podría trabajar empleando una muestra de referencia con un volumen considerablemente mayor a la empleada normalmente y emplear su valor geoquímico como referencia.

Se recomienda emplear un muestreo aleatorio estratificado en zonas de distintos rangos de ley esperada, ya que el muestreo aleatorio simple empleado en esta investigación resulta en una cantidad importante de muestras por debajo del límite de detección analítico del laboratorio, lo que se traduce en una pérdida de tiempo, esfuerzo y dinero (ver sección 8.1).

9.2 Sobre los resultados estadísticos

Los duplicados realizados sobre las pulpas mostraron que no hubo diferencia significativa en la precisión analítica del laboratorio al momento de analizar los datos de muestra total y muestra estándar. A su vez se observó que en ambos tipos de muestras, la diferencia entre original y duplicado aumentó directamente proporcional al contenido medio de Au.

El muestreo estándar de mina, se concluye que es válido como herramienta para tomar la primera decisión sobre el destino del material, ya sea al botadero de estéril, a la planta de proceso o a los acopios de baja ley. Se detectó cerca de un 6% de material mal clasificado según el muestreo estándar, donde 2,31% significó el acarreo de estéril hacia la planta de proceso o los acopios de baja ley (dilución), mientras que 3,85% de mineral de baja ley habría sido llevado a botaderos de estéril (pérdida mineral). Hay que recordar sin embargo, que la decisión sobre el destino del material no se realiza únicamente con el valor geoquímico estimado, sino que se aplican criterios geológicos de campo observados en el frente de carga de la mina, lo que contribuye a disminuir la dilución y la pérdida mineral (observación de planos de falla, contactos litológicos, presencia de pirita, venillas de cuarzo, etc.).

En prácticamente todos los análisis estadísticos de datos realizados, se observó que el error (ya sea de muestreo o de análisis de laboratorio) aumenta conjuntamente con la concentración de oro en la muestra.

Con respecto al error de muestreo por rangos de ley, se observó que para los rangos bajos de ley del cono (ley “real” < 2,00 ppm, poblaciones 1 y 2), el muestreo estándar de mina generó errores considerablemente menores que para los rangos altos de ley del cono (ley “real” > 2,00 ppm).

La población 1 ($L_r < 0,40$ ppm) mostró una excelente correlación y una regresión lineal muy cercana a $y=x$. A pesar de esos buenos resultados, se observó que el 56% de los datos poseen un error mayor al 25%, lo que se explica por la cercanía de las leyes de esta población al nivel de detección analítico del laboratorio (0,02 ppm).

La población 2 ($0,40 \leq L_r < 2,00$ ppm), aunque con una dispersión mayor que la población 1, mostró también una buena correlación y una regresión lineal muy cercana a $y=x$. Se observó un pequeño sesgo hacia una subestimación de la ley “real”, pero sin significación estadística. Por otro lado, la media de las diferencias fue -0,09 ppm, con una desviación estándar de 0,40 ppm, mientras que los datos derivados del cuarteo con el método *riffle* en los conos 1 y 2 (de baja ley, sección 8.4, Tabla 18) muestran una desviación estándar respecto a la media de 0,17 y 0,23 respectivamente.

La estimación de ley en datos de la población 3, donde la ley “real” del cono es mayor o igual a 2.00 ppm, mostró resultados que no son aceptables desde el punto de vista de una asignación de ley cuantitativa al cono. Los resultados se mostraron sumamente aleatorios, al punto de no existir correlación entre la ley “real” del cono y la ley estimada. El problema operacional de esta conclusión radica en que las operaciones mineras trabajan con planes mensuales de producción específicos, por los cuales el material de interés económico se acopia en distintos grupos de acuerdo al rango de ley contenida, con el objetivo de alimentar a la planta de proceso con leyes de Au conocidas para así alcanzar los objetivos planteados. Resulta entonces evidente que si no conocemos con certeza la ley del material que disponemos, resulta difícil organizar los planes de alimentación.

Por otro lado, parece existir una sobrestimación de la ley “real” en la población 3. A pesar que los test empleados sugieran que no existe un error sistemático, existen evidencias suficientes que dan mérito a la realización de más estudios en este aspecto. Un estudio interesante sería realizar el procedimiento de muestra total específicamente en zonas de alta ley esperada, para así obtener un número grande de pares estimada-

“real” y estudiar si existe un error sistemático de muestreo en rangos de alta ley o se trata únicamente de error aleatorio.

La explicación propuesta en esta investigación para este error encontrado en la estimación en conos de alta ley, es la existencia de oro grueso (ya sea en estado nativo o formando electrum junto con la plata), lo que produce el llamado efecto pepita (*nugget effect*). El problema de la existencia de oro nativo o electrum de tamaño grueso radica en que una gran parte de la ley contenida en el material a muestrear, está concentrada únicamente en pocos granos portadores de la mineralización (pirita por ejemplo), mientras que el oro o electrum de tamaño fino tiene la posibilidad de estar repartido en numerosos granos portadores, lo que facilita el muestreo representativo en la etapa de campo y en el laboratorio.

La correcta estimación observada en conos de baja ley, hace pensar en la existencia de por lo menos dos grupos de tamaño de oro nativo o electrum (Figura 31), uno fino y uno grueso, o mas factiblemente un gradiente entre ambos tamaños extremos, donde a mayor ley mayor tamaño. Si se tratara únicamente de oro o electrum grueso la estimación en rangos de baja ley sería notablemente más difícil que en los rangos de alta ley, debido a que existirían unos pocos granos portadores de la mineralización donde la probabilidad de muestrearlos sería baja y aleatoria (Figura 32). Por otra parte, si se tratara únicamente de oro o electrum fino la mineralización podría estar distribuida en muchos granos portadores, diferenciándose los conos de baja ley de los de alta en que estos últimos tendrían mucha mas cantidad de granos portadores, facilitando así la estimación de ley (Figura 33), contrariamente a lo observado en esta investigación (Wellmer, 1998).

En el marco geológico local (sección 5.2) se hizo referencia a la existencia de oro nativo con un tamaño de grano pequeño (2,5 μm) y electrum con tamaño que varia entre 5 μm y 100 μm . Además el contenido en plata aumenta conforme con el oro, haciendo posible la formación de electrum en todos los rangos de ley. Esta suposición, de que a mayor ley mayor tamaño de grano de electrum u oro nativo, se podría comprobar con un estudio petrográfico detallado, que tenga en cuenta la ley promedio de la muestra. La explicación propuesta se ilustra en la Figura 31, donde se pinta de naranja la mineralización aurífera contenida en los granos portadores. Una posible solución para disminuir el error en la estimación de ley sobre conos de alta ley sería aumentar el volumen de la muestra en el campo, en las zonas donde se espera obtener alta ley.

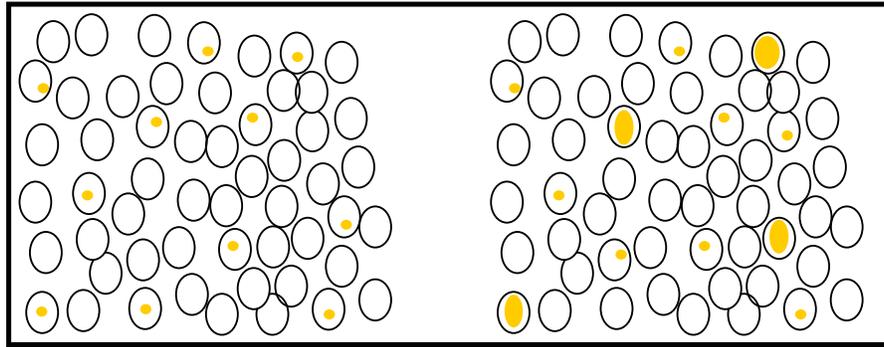


Figura 31. Posible modelo de mineralización propuesto. Se pinta de naranja la mineralización aurífera contenida en los granos portadores (pirita por ejemplo), siendo la cantidad de color proporcional al tamaño del oro nativo o electrum. A la izquierda se muestra lo que sería el material de baja ley (< a 2,00 ppm) y a la derecha el material de alta ley con granos portadores conteniendo electrum u oro nativo de tamaño grueso además de fino.

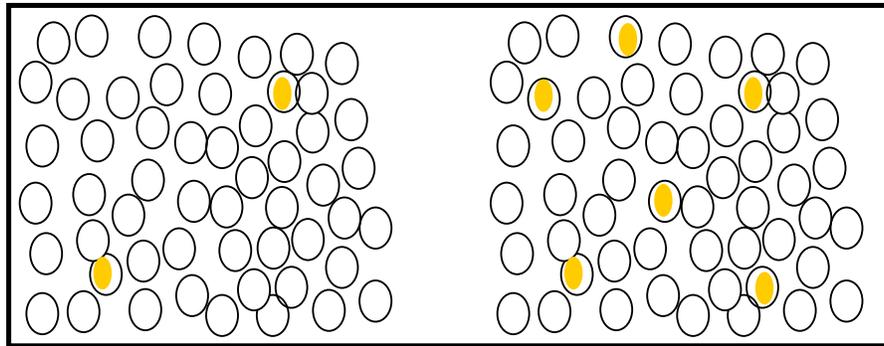


Figura 32. Modelo de mineralización improbable, con la existencia únicamente de oro nativo o electrum de tamaño grueso. Se pinta de naranja la mineralización aurífera contenida en los granos portadores (pirita por ejemplo), siendo la cantidad de color proporcional al tamaño del oro nativo o electrum. A la izquierda se muestra lo que sería el material de baja ley (< a 2,00 ppm) y a la derecha el material de alta ley.

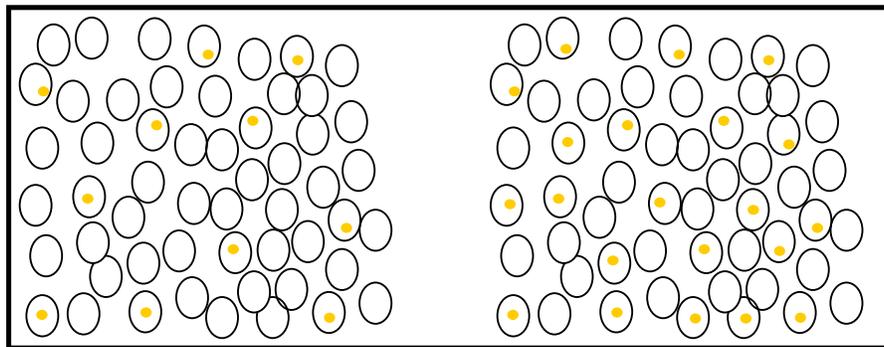


Figura 33. Modelo de mineralización improbable con la existencia únicamente de oro nativo o electrum de tamaño fino. Se pinta de naranja la mineralización aurífera contenida en los granos portadores (pirita por ejemplo), siendo la cantidad de color proporcional al tamaño del oro nativo o electrum. A la izquierda se muestra lo que sería el material de baja ley (< a 2,00 ppm) y a la derecha el material de alta ley.

10. BIBLIOGRAFIA

- Bossi, J. y Ferrando, L. (2001), **Carta Geológica del Uruguay a Escala 1/500.000**. Versión 2.0, Montevideo, Facultad de Agronomía, Universidad de la República. [CD-ROM]
- Byron, H.G.R. (2006), **La prueba de Shapiro & Wilk para verificar la normalidad de un conjunto de datos proveniente de muestras pequeñas**. [Internet]. Disponible desde <http://byrong.50g.com/estadistica/estadap/shapiro_wilks_byrong.pdf> [Acceso 14 de febrero 2009]
- Fernández de Lima, E. (2005), Análise Petrográfica. **Uruguay Mineral Exploration Inc. – reporte interno**.
- Hanisch, T. (2008), **Strukturgeologische Untersuchungen an hydrothermalen Goldmineralisationen bei Minas de Corrales (Mine Arenal, N-Uruguay)**. Tesis de grado inédita, Universidad de Goettingen, Alemania.
- Hartmann, L.A.; Campal, N.; Santos, J. O. S.; McNaughton, N.J.; Bossi, J.; Schipilov, A.; Lafon, J.M. (2001), Archean crust in the Rio de la Plata Craton, Uruguay – SHRIMP U-Pb zircon reconnaissance geochronology. **Journal of South American Earth Sciences**, Vol. 14, pp. 557-570.
- Hoaglin, D.C. (2003), John W. Tukey and Data Analysis. **Statistical Science** Vol. 18, No. 3, pp. 311–318 © Institute of Mathematical Statistics.
- Holcombe, R. (2007), Minas de Corrales, Isla Cristalina, Structural Appraisal. **Uruguay Mineral Exploration Inc. – reporte interno**.
- Isaaks, E.H.; Srivastava, R.M. (1989), **Applied Geostatistics**. New York, Oxford University Press, Inc.
- McGill, R.; Tukey, J.W.; Larsen, W.A. (1978), Variations of Box Plots. **The American Statistician**, Vol. 32, No. 1, pp. 12-16.
- Minnitt, R.C.A.; Rice, P.M.; Spangenberg, C. (2007), Part 1: Understanding the components of the fundamental sampling error: a key to good sampling practice. **The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy**, Vol. 107, pp. 505-511.
- Oyhantçabal, P. (2004), **Elementos potencialmente tóxicos en los suelos de la Hoja “Fuente del Puma”**. Tesis de maestría inédita, Facultad de Ciencias, Universidad de la República, Uruguay.
- Oyhantçabal, P. (2008), Estudio geoquímico comparativo de 10 prospectos. **Uruguay Mineral Exploration Inc. – reporte interno**.

- Ross, S.M. (2007), **Introducción a la Estadística**. Edición en español, traducido por Sánchez, T.V., Barcelona, Editorial Reverté, S.A.
- Santos, J. O. S.; Hartmann, L.A.; Bossi, J.; Campal, N.; Schipilov, A.; Piñeyro, D. (2003), Duration of the Trans-Amazonian Cycle and Its Correlation within South America Based on U-Pb SHRIMP Geochronology of the La Plata Craton, Uruguay. **International Geology Review**, Vol. 45, pp. 27–48.
- Seo, S. (2006), **A Review and Comparison of Methods for Detecting Outliers in Univariate Data Sets**. Tesis de Maestría, Universidad de Pittsburg, Estados Unidos. Disponible desde:
<<http://etd.library.pitt.edu/ETD/available/etd-05252006-081925/unrestricted/Seo.pdf>>
[Acceso 14 de febrero 2009]
- Stigler, S. M. (2008), Karl Pearson's Theoretical Errors and the Advances They Inspired. **Statistical Science**, Vol. 23, No. 2, pp. 261–271.
- Viollaz, A.J.; Bru De Labanda, E. (1992), Una paradoja en el test de bondad de ajuste. **Estadística Española**, Vol. 34, Núm. 130, pp. 247-260.
- Wellmer, F-W. (1998), **Statistical Evaluations in Exploration for Mineral Deposits**. Traducido por Large D., Berlin, Springer.