



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DOCTOR EN GEOLOGÍA

“Asbestos Argentinos y sustitutos.

Degradación, movilidad y potencial riesgo para la salud”

LIC. LETICIA LESCANO

BAHÍA BLANCA

ARGENTINA

2012

PREFACIO

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor en Geología, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en la cátedra de Geoquímica, dependiente del Departamento de Geología durante el período comprendido entre el 15 de junio de 2010 y el 10 de noviembre de 2012, bajo la dirección de los Dres. Pedro José Maiza (Profesor Consulto del Dpto. de Geología de la UNS) y Silvana Andrea Marfil (Profesor Asociado del Dpto. de Geología de la UNS – Investigador Independiente de la CIC de la Prov. de Bs. As. – INGEOSUR).

A handwritten signature in black ink, consisting of several loops and a long horizontal stroke extending to the left.

10 de noviembre de 2012

Departamento de Geología

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

“Para Juan, mi compañero y el amor de mi vida”

“Nunca consideres el estudio como una obligación, sino como una oportunidad para penetrar en el bello y maravilloso mundo del saber”

Albert Einstein

AGRADECIMIENTOS

A Juan Manuel Rossi quien me acompañó en toda esta etapa.

A mi familia, por sus incansables esfuerzos para que yo estudie y por su apoyo constante.

Al Departamento de Geología de la Universidad Nacional del Sur y al PLAPIQUI por brindarme sus instalaciones y el equipamientos para poder realizar esta tesis.

A la Comisión de Investigaciones Científicas (CIC) de la Prov. de Buenos Aires por el apoyo brindado.

A la Dra. Silvina Marfil, por estar siempre presente, por su apoyo incondicional y por hacerme sentir que todo se puede. Sin su tenacidad este trabajo no hubiera sido posible.

Al Dr. Pedro Maiza, por hacerme crecer, brindarme sus conocimientos abiertamente y confiar en mí día a día.

A mis amigos que durante esta etapa fueron el sostén en muchas mateadas.

A mi amigo José Testa por darme el empujoncito que necesitaba para ingresar en esta hermosa carrera de la investigación.

A Rodolfo Salomón, por ser un excelente compañero.

Al Dr. Aldo Bonalumi y al Dr. Jorge Sfragulla, que dedicaron su tiempo y estuvieron presentes en toda mi tesis.

Al Dr. Ariel Gandini por brindarme conocimientos en un mundo interesante que desconocía.

A la Dra. Luciana Castillo y la Dra. Silvia Barbosa por darme su confianza y compañerismo.

A la Ing. Julia Yañez por la paciencia durante las sesiones de microscopía electrónica.

Al personal del Bioterio del Departamento de Biología de la UNS, Guillermo Lemus, Walter y Miguel, los cuales me brindaron su apoyo durante meses para que yo pueda realizar mis experiencias toxicológicas.

A la Municipalidad de Bahía Blanca por permitirme ingresar a la ex usina de Ingeniero White y tomar muestras con total libertad y a las autoridades del museo Ferro White.

RESUMEN

El amplio espectro de aplicaciones industriales de los asbestos, las restricciones cada vez más rigurosas que llevaron a la prohibición total de su uso y comercialización, condujeron a desarrollar un plan de investigación que culminó con la ejecución de este trabajo de Tesis.

Se trabajó en yacimientos argentinos, en los que la bibliografía citaba la presencia de minerales asbestiformes. Estos constituyen la mena objeto de explotación o bien aparecen como impurezas o son complementarios. Es por ello que se realizó un estudio detallado de asbestos desde el punto de vista mineralógico y morfológico. Se trabajó con minerales del grupo de la serpentina, anfíboles, sepiolita y actuales sustitutos tales como fibra de vidrio y cerámica.

Se identificaron minerales asbestiformes como crisotilo, en yacimientos en explotación, abandonados y en escombreras en cercanías a zonas habitadas. Se evaluó el comportamiento de estos minerales en diferentes condiciones ambientales tales como degradación en medio acuoso o en la atmósfera y se comprobó que pueden modificar su tamaño hasta alcanzar los nocivos para la salud humana.

En la provincia de Mendoza se han explotado yacimientos de talco donde se menciona la presencia de anfíboles aunque no han sido estudiados desde el punto de vista de su contaminación. A partir de los estudios realizados tanto en los frentes activos de las canteras como en las escombreras, se determinó que los anfíboles presentan diferentes morfologías y se reconocieron hábitos asbestiformes nocivos para la salud.

También se evaluó la presencia de anfíboles como impurezas, en minas de vermiculita en explotación. Estos minerales, además de ser movilizados en la etapa extractiva, son sometidos a tratamientos térmicos para provocar su expansión, liberándose de la masa micácea y quedando en el residuo del horno o liberado al aire desde las chimeneas de las plantas que se encuentran en zonas pobladas. Por diferentes métodos analíticos (DRX, microscopía de polarización, SEM y EDS), se confirmó que los anfíboles presentes en las minas de vermiculita estudiadas, corresponden a la serie tremolita-actinolita. Estos se observaron en todas las muestras analizadas, tanto en las obtenidas de las vetas en producción, como en los diferentes estadios de procesamiento en las plantas de tratamiento. A su vez, se observó una disminución en el contenido de anfíboles a medida que avanza el proceso ya que se recuperan los productos livianos.

Se realizaron experiencias con animales de laboratorio expuestos a asbestos (anfíboles y crisotilo de yacimientos argentinos), sus actuales sustitutos (fibras cerámica y

de vidrio) y sepiolita. Se estudiaron los pulmones con la colaboración de especialistas en el tema. Teniendo en cuenta que la exposición no fue prolongada y que la inhalación no fue continua, los resultados obtenidos fueron positivos mostrando alteraciones internas especialmente en ratones expuestos a actinolita-tremolita y crisotilo.

Las controversias mencionadas en la bibliografía respecto a la toxicidad de la sepiolita, llevaron a estudiar sus similitudes morfológicas con los minerales asbestiformes, especialmente con el crisotilo. Los resultados obtenidos en los estudios toxicológicos permitieron concluir que el mineral no es nocivo para la salud. Por ello se estudiaron posibles aplicaciones industriales con sepiolitas argentinas. Con diferentes técnicas como, liofilización, ultrasonido y tratamientos ácidos, se comprobó que el mineral puede procesarse de modo sencillo y ser usado con alto valor agregado en distintas industrias de nuestro país.

Por último, se evaluó la presencia de asbestos en materiales de construcción en un edificio antiguo en Ing. White. Se determinaron dos tipos de asbesto: crisotilo y amosita. El primero fue identificado en placas de fibrocemento y el segundo como aislante en tuberías.

ABSTRACT

The wide range of industrial applications for asbestos minerals and increasingly rigorous constraints leading to the ban on their use and commercialization concluded in a research plan for the present Thesis.

Studies were conducted in Argentinean deposits which, according to literature, present asbestiform minerals. These minerals constitute the ore object of exploitation or occur as impurities or accessories. The studied deposits are generally abandoned and their degradation can generate health problems or constitute an environmental passive.

Therefore, a detailed mineralogical and morphological study of the asbestos was conducted using minerals from the group of the serpentine amphiboles, sepiolite and current substitutes such as ceramic and vitreous fibers.

Asbestiform minerals such as chrysotile were identified in active and abandoned mines and in tailings near inhabited areas. The behavior of these minerals in different environmental conditions, such as degradation in water or atmosphere, was evaluated and it was checked that they can modify their size, reaching the harmful to human health.

In the province of Mendoza talc mines have been exploited where the presence of amphiboles is mentioned, although they are not been studied related with their

contamination. From the studies realized in this work both in quarry active fronts as in tailings it was determined that amphiboles have different morphologies and asbestiform habits harmful to health have been recognized

The presence of amphiboles as impurities in active vermiculite mines was also evaluated. These minerals are subjected to thermal treatments to generate their expansion, and are mobilized in the extraction stage, releasing themselves from the mica and remaining in the residue of the oven or released to the air from the smokestacks of the plants located in the urban zones. Using different analytical methods (XRD, light microscopy, SEM and EDS) it was confirmed the amphiboles present in the vermiculite mines studied are tremolite – actinolite. They were observed in all the samples studied, both from the veins in production as in the different processing stages in treatment plants. Also a decrease in the amphibole content with the progress of the process was observed because the light products are recovered.

Experiments with laboratory animals exposed to asbestos (amphiboles and chrysotile from argentine mines), its current substitutes (ceramic and vitreous fibers) and sepiolite were conducted. Their lungs were studied with the cooperation of experts. Considering the exposition wasn't prolonged and the inhalation wasn't continuous, the results were positive showing inner alterations mainly in mice exposed to tremolite – actinolite and chrysotile.

The controversies related with the toxicity of sepiolite mentioned in the bibliography, carried to study their morphological similarities with asbestiform minerals, mainly with chrysotile. The results obtained in the toxicological study allowed concluding that the mineral is not harmful to health. Therefore possible industrial applications with argentine sepiolite were studied. Using different methods such as lyophilization, ultrasound and acid treatment, it was tested that the mineral can be processed in a simple way and to be used with high added value in different industries in our country.

The presence of asbestos in construction materials in an old building in Ing. White was evaluated. Two types of asbestos were determined: chrysotile and amosite. The first was identified in fibercement sheets and the second as insulating in pipes.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1. Introducción a la problemática	1
1.1 OBJETIVOS	6
1.1.1 Generales	6
1.1.2 Particulares	6
1.2 ORGANIZACIÓN DE LA TESIS	7
CAPÍTULO 2. Introducción	10
2.1 MINERALES DEL GRUPO DE LA SERPENTINA	10
2.1.1 Mineralogía y estructura del grupo de la serpentina	11
2.1.2 Crisotilo.....	12
2.1.3 Serpentinitas: textura y serpentización	13
2.1.4 Proceso de serpentización - Relación de fases	16
2.2 VERMICULITA	18
2.2.1 Génesis de la vermiculita	20
2.2.2 Aplicaciones y toxicología	21
2.3 MINERALES DEL GRUPO DE LOS ANFÍBOLES	23
2.3.1 Morfología	24
2.3.2 Génesis de los anfíboles asbestos	26
2.4 SEPIOLITA	26
2.4.1 Génesis de la sepiolita	29
2.4.2 Analogía con las fibras de asbestos	30
2.5 EXPOSICIÓN DE ANIMALES DE LABORATORIO	
A MINERALES ASBESTIFORMES	32
2.5.1 Asbestosis	35
2.5.2 Placas pleurales	37
2.5.3 Mesotelioma maligno	38
2.5.4 Cáncer de pulmón	39
2.5.5 Argentina	43
CAPÍTULO 3. Geología y ubicación de las áreas de estudio	46
3.1 PROVINCIA DE CÓRDOBA	46
3.1.1 Serpentinitas	46
3.1.2 Fases asbestiformes dentro de las serpentinitas	48
3.1.3 Vermiculita	51
3.1.3.1 La Soledad	51
3.1.3.2 Penachos Blancos, Los Guanacos y La Saltona	52
3.1.4 Sepiolita	56
3.2 PROVINCIA DE MENDOZA	57
3.2.1 Distrito Minero Salamanca	57
3.2.1.1 Salamanca	62
3.2.1.2 Doce Hermanos y Teniente Matienzo	65
3.2.2 Distrito Minero Uspallata	68
3.3 PROVINCIA DE RÍO NEGRO	71
3.3.1 Sepiolita	71
CAPÍTULO 4. Materiales y métodos	74
4.1 MATERIALES	74
4.2 MÉTODOS	75
CAPÍTULO 5. Minerales asbestiformes: grupo de la serpentina	77
5.1 CRISOTILO MINA LA BÉLGICA (PROVINCIA DE CÓRDOBA)	77
5.1.1 Microscopía de polarización	77

5.1.2	Análisis químicos	81
5.1.3	Difractometría de rayos X	81
5.1.4	Microscopía electrónica de barrido	84
5.1.5	Análisis térmico gravimétrico y térmico diferencial (TG – DTA)	85
5.2	DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS	86
	CAPÍTULO 6. Minerales asbestiformes: Grupo de los anfíboles	87
6.1	DISTRITO MINERO SALAMANCA (PROV. DE MENDOZA)	89
6.1.1	Microscopía de polarización	89
6.1.2	Difractometría de rayos X	99
6.1.3	Análisis mineralógico y químico	104
6.1.4	Análisis morfológico	108
6.2	DISTRITO MINERO USPALLATA (PROV. DE MENDOZA)	112
6.2.1	Características macroscópicas	112
6.2.2	Microscopía de polarización	113
6.2.3	Difractometría de rayos X	116
6.2.4	Análisis químicos	117
6.3	DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS	117
	CAPÍTULO 7. Otros minerales fibrosos: Sepiolita	122
7.1	SEPIOLITA DE LA PROVINCIA DE CÓRDOBA	122
7.1.1	Microscopía de polarización	122
7.1.2	Microscopía electrónica de barrido (SEM)-EDS	123
7.1.3	Difractometría de rayos X y espectroscopía de infrarrojo	124
7.1.4	Análisis térmico diferencial	125
7.1.5	Análisis químicos. Elementos mayoritarios, minoritarios y traza	127
7.2	SEPIOLITA DE LA PROVINCIA DE RÍO NEGRO	129
7.2.1	Difractometría de Rayos X	129
7.2.2	Microscopía de polarización	130
7.2.3	Microscopía electrónica de barrido	132
7.2.4	Análisis térmico diferencial	132
7.3	DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS	133
	CAPÍTULO 8. Vermiculitas de la Prov. de Córdoba	136
8.1	MINA LA SOLEDAD	136
8.1.1	Difractometría de rayos X y estereomicroscopía	136
8.1.2	Microscopía de polarización	138
8.1.3	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	139
8.2	MINAS PENACHOS BLANCOS, LA SALTONA Y LOS GUANACOS	140
8.2.1	Difractometría de rayos X	140
8.2.2	Microscopía de polarización	142
8.2.3	SEM – EDS	145
8.3	PLANTAS DE TRATAMIENTO DE VERMICULITA	146
8.3.1	Ubicación	146
8.3.2	Difractometría de Rayos X	148
8.3.2.1	Mina La Saltona	148
8.3.2.2	Mina Penachos Blancos	148
8.3.3	Microscopía de polarización	150
8.3.3.1	Mina La Saltona	150
8.3.3.2	Mina Penachos Blancos	151
8.3.4	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	153
8.3.4.1	La Saltona	153
8.3.4.2	Penachos Blancos	153

8.3.4.3 Los Guanacos	154
8.3.5 Estudios Morfológicos	155
8.3.6 Estudio mineralógico y análisis químicos	157
8.4 DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS	161
CAPÍTULO 9. Degradación de asbestos en laboratorio	163
9.1 MÉTODOS ESPECÍFICOS	162
9.2 DEGRADACIÓN DEL CRISOTILO	164
9.2.1 Caracterización mineralógica y química	164
9.2.2 Disgregación en medio acuoso	166
9.2.2.1 Microscopía óptica	166
9.2.2.2 Microscopía electrónica de barrido	167
9.2.3 Dispersión por aire	168
9.2.4 Degradación por envejecimiento. Ensayo en autoclave	170
9.3 DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS	173
9.4 DEGRADACIÓN DE ANFÍBOLES	173
9.4.1 Degradación por envejecimiento. Ensayo en autoclave	173
9.4.2 Dispersión por aire - Ensayo de atrición	174
9.4.3 Disgregación en medio acuoso	175
9.4.3.1 Microscopía óptica	175
9.4.3.2 Difractometría de rayos X	180
9.4.3.3 Microscopía electrónica de barrido	181
9.5 DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS	182
CAPÍTULO 10. Toxicología. Ensayo con animales de laboratorio	185
10.1 MÉTODOS ESPECÍFICOS	185
10.1.1 Diseño del ensayo y empleo de animales de laboratorio	186
10.2 OBSERVACIONES DURANTE LA EXPERIENCIA Y ANÁLISIS	
MACROSCÓPICO	189
10.2.1 Anfíboles	189
10.2.2 Fibra de vidrio	190
10.2.3 Crisotilo	191
10.2.4 Sepiolita	192
10.2.5 Fibra cerámica	192
10.3 ESTUDIO HISTOPATOLÓGICO DE LOS TEJIDOS RESPIRATORIOS	194
10.4 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS	196
CAPÍTULO 11. Tratamientos para el uso y aplicación de sepiolita	201
11.1 MÉTODOS ESPECÍFICOS	202
11.2 SEPARACIÓN Y PURIFICACIÓN	204
11.2.1 Difractometría de Rayos X	204
11.2.2 Microscopía óptica. Estreromicroscopía	205
11.2.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	207
11.2.4 Espectroscopía infrarroja	209
11.3 GELES DE SEPIOLITA	210
11.3.1 Preparación de la muestra	211
11.3.2 Microscopía electrónica de barrido	213
11.4 INFLUENCIA DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA Y MORFOLOGÍA	215
11.4.1 Microscopía electrónica de barrido	217
11.5 DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS	220
CAPÍTULO 12. Identificación de materiales asbestiformes en un edificio	223
12.1 RESEÑA HISTÓRICA	223
12.2 UBICACIÓN	225

12.3 ANÁLISIS DE LOS MATERIALES EXTRAÍDOS	227
12.3.1 Materiales fragmentarios acumulados como escombros	227
12.3.2 Parte inferior del revestimiento de las columnas	234
12.3.3 Recubrimiento de columnas	235
12.3.4 Sella-junta de una tolva	237
12.3.5 Hormigón de las columnas	238
12.3.6 Hormigones de relleno	239
12.3.7 Zócalos	240
12.3.8 Materiales aislantes de un cielorraso	241
12.3.9 Revestimiento aislante de un caño del exterior del edificio	244
12.3.10 Revestimiento de algunos caños en el interior del edificio.....	246
12.4 DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS	249
CAPÍTULO 13. Consideraciones finales y conclusiones	251
TRABAJOS CITADOS EN EL TEXTO	261

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN A LA PROBLEMÁTICA

El término asbesto describe a un grupo de silicatos de magnesio hidratados, con características fibrosas y muy flexibles, que presentan propiedades tales como resistencia química, eléctrica y térmica (Veblen y Wylie 1993).

Se pueden diferenciar dos grupos distintivos de minerales comúnmente referidos como asbestos: *serpentina (crisotilo)* y *anfíboles*. Ambos son silicatos, pero sus características mineralógicas y químicas son diferentes (Skinner *et al.* 1988).

Los minerales del grupo de la serpentina están constituidos por tres polimorfos del sistema monoclinico: *lizardita*, *antigorita* y *crisotilo*. Este último ha sido el asbesto más comúnmente utilizado, principalmente en aislaciones y productos resistentes al fuego. La fórmula química de los tres polimorfos es similar ($Mg_3Si_2O_5(OH)_4$), el Fe, Ni y Mn pueden estar presentes sustituyendo al Mg, sin embargo su estructura varía significativamente. La lizardita y antigorita poseen una estructura en capas, planar u ondulada, presentan un hábito liso, escamoso o en forma de listones (Klein 1993). El crisotilo, también conocido como asbesto blanco debido a su color y único mineral de características asbestiformes del grupo, posee una estructura donde las capas de silicato se disponen en forma de tubos o cilindros concéntricos o enrollados, orientados paralelos al eje a, lo que genera su estructura fibrosa.

Entre los minerales del grupo de los anfíboles de características asbestiformes se pueden reconocer cinco variedades: la *crocidolita* o asbesto azul, se presenta en forma de fibras rectas, posee alta resistencia a los ácidos y se utilizó para fibrocemento y en carcasas de baterías. La *amosita* o asbesto marrón, también posee resistencia a los ácidos y al calor y fue utilizado para aislamientos. La *antofilita* fibrosa, la *tremolita* y *actinolita* fueron menos utilizadas. Todos son silicatos de magnesio hidratados, excepto la crocidolita que es un silicato de Fe y Na. La estructura está constituida por largas cadenas dobles, enlazadas por tetraedros de silicio y oxígeno ($(SiO_4)^{-4}$), lo que hace que estos minerales sean muy fuertes y durables. Las cadenas se extienden a lo largo del eje c, generando hábitos fibrosos, tipo varillas sólidas (Ross 1981).

Debido a sus propiedades, en las últimas décadas han sido muy utilizados en gran variedad de industrias en diferentes proporciones, siendo el crisotilo el que se presenta en mayor diversidad de productos, mientras que los anfíboles se utilizaron en materiales puntuales. En la Figura 1.1 se muestra la clasificación de los asbestos y el porcentaje de su utilización en la industria (OSHA 1992).

Actualmente se conocen más de tres mil aplicaciones. Sin embargo, a su gran utilidad hay que añadir su alta peligrosidad para producir enfermedades en forma directa o indirecta, atribuidas, en las últimas décadas, a la exposición al asbesto.

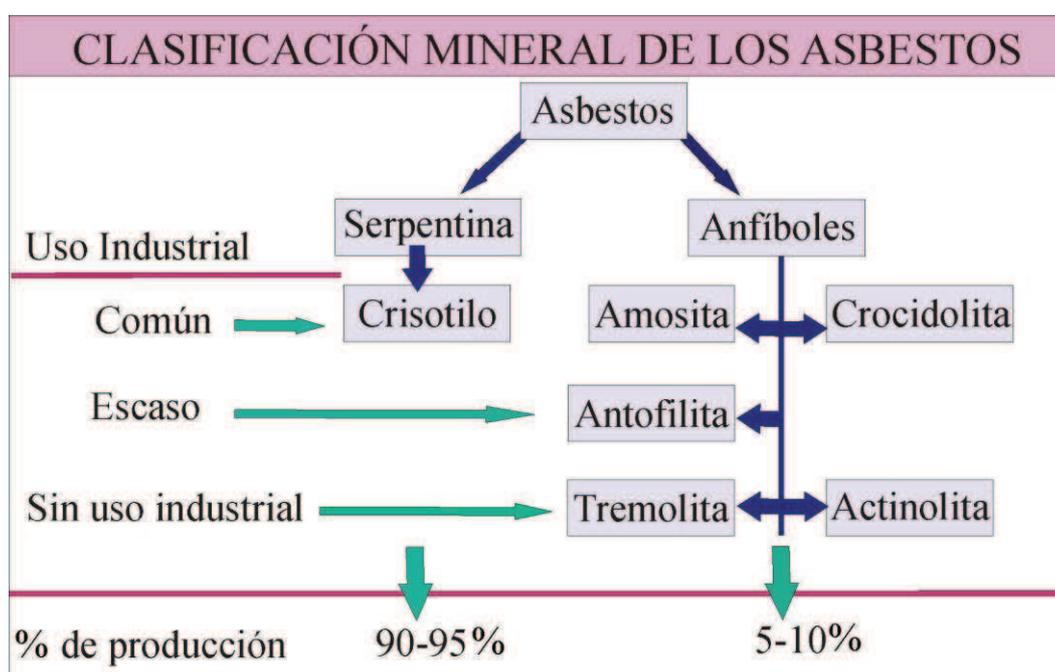


Figura 1.1: Clasificación de los asbestos (OSHA 1992).

Su aplicación se conoce desde la antigüedad, ya que se encontró antofilita en una cerámica finlandesa de 4500 años, también se menciona que la mecha de la lámpara de oro de la diosa Atenea en el siglo V a.C. era de amianto. Herodoto en el año 456 a.C. describió vestidos de amianto, realizados para las incineraciones y Marco Polo en sus viajes ya describe el uso del asbesto para manteles de amianto (Lee y Selikoff 1979). En 1828 EEUU consigue la primera patente conocida sobre el amianto como material aislante en las máquinas de vapor y la primera fábrica textil de estos materiales comenzó su producción hacia 1896. A partir de entonces y a lo largo del siglo XX todos los sectores industriales le fueron encontrando aplicaciones a estos minerales.

Según la Organización Mundial de la Salud (OMS), en 1979 la producción mundial fue superior a 50 millones de toneladas. El 69% se utilizó en productos de cemento, el 29% en revestimientos, techumbres, baldosas, etc. y el 2% en materiales textiles, plásticos y aislamientos. Begin (1999) menciona la distribución de los principales yacimientos de asbesto en el mundo:

1. Actinolita: Taiwan y Sudáfrica
2. Amosita: India y Sudáfrica
3. Antofilita: Finlandia, Estados Unidos, Sudáfrica y Bulgaria
4. Crisotilo: Canadá, Rusia, Zinbawe, Australia, Chipre, China, Brasil y Estados Unidos
5. Crocidolita: Sudáfrica, Bolivia, Australia
6. Tremolita: Italia, Sudáfrica, Pakistán y Corea

A partir de la década de 1970-1980, el consumo de asbesto en el mundo ha ido disminuyendo al suplirse por otras fibras artificiales, como fibra de vidrio, carbono o cerámica, sin embargo la presencia acumulativa del asbesto continúa creciendo.

Los múltiples estudios que se han realizado en relación a los asbestos están principalmente relacionados a su morfología y tamaño y a las implicancias que esto genera en la *salud humana*. Estos factores son los que determinan la penetración de las fibras de amianto en las vías respiratorias, las cuales se acumulan en los pulmones, pudiendo causar cáncer, mesoteliomas o asbestosis (Battista *et al.* 2006). El estudio mineralógico de los asbestos es un aspecto esencial para evaluar su riesgo en la salud humana (Skinner *et al.* 1988, ATSDR 2001, Roggli y Coin 2004). El asbesto ocasiona enfermedad solo cuando es inhalado. No se ha demostrado que la ingestión o el contacto con la piel sean causa de enfermedad. Las fibras de amianto, de tamaño microscópico, se desprenden con facilidad de los materiales que las contienen, no se disuelven en agua ni se evaporan e incluso se desplazan por el aire, disminuyendo su tamaño a medida que progresa su deterioro, ingresando al pulmón con cada inspiración que se haga en un ambiente contaminado (Sánchez *et al.* 2009).

En Argentina, los asbestos se encuentran prohibidos según las Resoluciones del Ministerio de Salud N° 845/00 y 823/01 las que prohíben la producción, importación, comercialización y uso de fibras de asbestos variedades anfíboles, crisotilo y productos que las contengan, a partir del 10 de octubre de 2000 y del 1° de enero de 2003 respectivamente (Rodríguez 2004). Si bien estas resoluciones siguen vigentes en la actualidad, las medidas

adoptadas consisten en retirar del mercado los productos que contienen asbesto, reubicarlos y reemplazarlos por otros materiales.

En Argentina, como en el resto del mundo, el asbesto se ha utilizado en una amplia gama de industrias entre las que se cuentan la automotriz, náutica, aeronáutica y ferroviaria, tanto en el rubro de fricción (frenos y embragues) como en el de juntas, la industria del fibrocemento, especialmente la dedicada a la producción de chapas, tejas, caños y tanques de agua, del petróleo y petroquímica, de electricidad y electrodomésticos, del caucho, acero, papel, plástico, textil, farmacéutica, tabacalera y de la alimentación, entre otras, así como también en procesos industriales. Si bien se desconoce en la actualidad el número real de establecimientos fabricantes de productos con asbesto, el último registro establecía para el año 2001 un total de 113 empresas con 1156 empleados registrados. No se conoce el número total de trabajadores expuestos al asbesto en los últimos años. Varias empresas continuaban trabajando con asbesto en el año 2002 (Rodríguez 2004).

Si bien nuestro país no tiene mayores antecedentes productivos, existen explotaciones donde estos minerales están contenidos en los productos de comercialización o en los desechos de los emprendimientos mineros, además de cantidades importantes en rezagos de construcciones e industrias donde se utilizaron. Varios de los emplazamientos mineros de hace algunas décadas, actualmente son zonas turísticas, y por razones de disponibilidad de agua, energía eléctrica y mano de obra, las plantas de concentración, beneficio y almacenamiento se hallan en centros densamente poblados. La degradación de estos minerales es inexorable y son incorporados principalmente al material particulado de la atmósfera. De ahí su implicancia en la salud humana.

Existen numerosos antecedentes sobre problemas ocasionados en la salud de los mineros ocupados en las explotaciones, tanto subterráneas como a cielo abierto, donde están presentes los minerales asbestiformes, sean estos minerales principales o accesorios de la industria extractiva. A modo de ejemplo se puede mencionar los yacimientos de talco en la provincia de Mendoza que involucran algunos sectores muy ricos en tremolita-actinolita, otros donde se conserva la estructura de la antigorita y localmente se forman venas de crisotilo. La explotación de estos yacimientos generó dificultades en la salud de los operarios y en el medio ambiente circundante, aunque no se conocen antecedentes de estudios sobre la posible contaminación. La mayoría de las plantas de beneficio se encuentran en zonas densamente pobladas del Gran Mendoza. La presencia de estos

minerales en las minas de talco ha sido poco mencionada en la bibliografía y su incidencia en la salud humana es desconocida.

Otro ejemplo son las minas de vermiculita en la provincia de Córdoba. La vermiculita, si bien no es un mineral asbestiforme, es un filosilicato hidratado de magnesio, que cuando es sometido a temperaturas elevadas se expande de 8 a 30 veces. Este proceso genera un material liviano, resistente al fuego y sin olor, utilizado en una gran variedad de productos industriales. La exfoliación y la debilidad de la estructura del mineral, favorecen la liberación al aire de impurezas presentes dentro de la vermiculita, especialmente anfíboles. Si bien existen trabajos publicados en Argentina sobre vermiculita, no hay antecedentes sobre contaminantes asbestiformes en minas en explotación. Ambos ejemplos, minas de talco en Mendoza y minas de vermiculita en Córdoba, serán considerados en esta Tesis Doctoral.

A su vez, las construcciones que han alcanzado su vida útil y son demolidas, generan gran cantidad de polvo, donde estos minerales pasan al material particulado que se suspende en la atmósfera y puede ser inhalado por el hombre. Muchas estructuras fueron construidas con materiales asbestiformes, las que al ser demolidas podrían formar nubes densas que perduren durante años en la atmósfera. Un ejemplo de contaminación a nivel mundial fue el que se generó a partir de la caída de las “Torres Gemelas” en septiembre de 2001 en Estados Unidos. Para su construcción se utilizaron mil toneladas de asbesto y en la “zona cero” se recogieron 1,8 millones de toneladas de escombros. Las nubes de polvo que fueron arrojadas de las torres se asentaron en una gran parte de Manhattan y se estima que más de 100.000 personas en el área pudieron haber estado expuestas a niveles tóxicos de asbesto y de otros materiales de construcción peligrosos.

Aunque el mesotelioma generalmente tarda décadas para desarrollarse después de la exposición al asbesto, uno de los trabajadores de primeros auxilios que estuvo presente en la escena de la tragedia de las “Torres Gemelas” murió cinco años más tarde por causa de mesotelioma, probablemente debido a la alta concentración de asbesto que estaba en el aire inmediatamente después de la destrucción (Lorber *et al.* 2007).

1.1 Objetivos

1.1.1 Generales

- Caracterizar, macroscópica y microscópicamente, minerales asbestiformes del grupo de la serpentina, anfíboles y sepiolita en yacimientos de Argentina.
- Estudiar su degradación en el tiempo, simulando condiciones exógenas en laboratorio. Analizar la modificación del tamaño y morfología hasta alcanzar los críticos para la salud humana.
- Estudiar las principales minas de vermiculita y talco de Argentina a fin de identificar la presencia de minerales asbestiformes. Evaluar su incidencia en el medio ambiente durante el proceso industrial.
- Analizar la eficacia de los métodos de identificación y cuantificación de la calidad y cantidad de fibras por unidad de volumen, forma y tamaño según las pautas de las normas internacionales vigentes.
- Caracterizar sepiolitas de Argentina, analizar su morfología y composición química. Comparar los resultados obtenidos con los minerales del grupo de los asbestos desde el punto de vista de su comportamiento en el medio ambiente y la potencial influencia en la salud.
- Evaluar la incidencia de materiales asbestiformes en enfermedades pulmonares específicas en experiencias con animales de laboratorio por presencia/inhalación de minerales asbestiformes y materiales morfológicamente semejantes (fibras de vidrio, fibra cerámica y sepiolita).
- Analizar la presencia de minerales asbestiformes en edificios antiguos.

1.1.2 Particulares

- Identificar los minerales asbestiformes que se presentan como impurezas dentro de minas de vermiculita de la Prov. de Córdoba. Analizar su variación porcentual en los diferentes estadios de producción, calcinados y secos industrializados y compararlos con los naturales. Evaluar la evolución de la morfología de los minerales del grupo de los anfíboles incluidos en la vermiculita sometida a distintos

tratamientos, relacionándola con la dispersión ambiental y a la incidencia nociva para la salud humana.

- Analizar el anfíbol presente en minas de talco de la Prov. de Mendoza. Estudiar su quimismo y morfología para determinar si presentan características asbestiformes. Evaluar la modificación que sufren los minerales luego de la molienda.
- Estudiar las posibles aplicaciones industriales de sepiolitas de diferente yacencia, considerando que en Argentina no se conocen este tipo de depósitos, que a nivel mundial posee muchas aplicaciones y principalmente se ha utilizado como un sustituto de los asbestos. Analizar la influencia nociva que podría generar.
- Evaluar la presencia de minerales asbestiformes en un edificio que es patrimonio histórico de la ciudad de Bahía Blanca. Analizar muestras del piso (balosas y alisado de cemento), paredes, columnas, bloques caídos de los techos (fibrocemento) y tuberías a fin de localizar estos materiales y tomar los recaudos necesarios al momento de su puesta en valor.
- Analizar la incidencia en la salud por la exposición con materiales asbestiformes de origen argentino utilizando animales de laboratorio según normas establecidas. Semicuantificar el daño pulmonar por la exposición de crisotilo, tremolita, sepiolita, fibra de vidrio y fibra cerámica en el aire.
- Evaluar el potencial daño fisiológico provocado a los animales bajo estudio luego de la exposición con los diferentes tipos de fibras tanto a nivel macroscópico como microscópico empleando técnicas de rutina. Evaluar cambios en el tejido conectivo mediante la técnica de tricrómico de Masson.

1.2 Organización de la Tesis

La Tesis se divide en *tres bloques principales*, el *primero* comprende desde el capítulo 1 al 4 y aborda la problemática de los asbestos a nivel mundial y de nuestro país, antecedentes de los temas tratados, metodología y materiales utilizados, marco geológico y ubicación de las zona de trabajo; en el *segundo bloque*, del capítulo 5 al 12, se presentan los resultados de la Tesis, englobando la degradación de materiales asbestiformes, el análisis de contaminación mineral en vermiculitas y el estudio de crisotilo en serpentinitas, de la provincia de Córdoba, análisis morfológico de anfíboles en talcos de la provincia de Mendoza, exposición de animales de laboratorio a diferentes especies de asbestos y

sustitutos, posibles aplicaciones industriales de sepiolitas argentinas y por último la identificación de materiales asbestiformes en la ex Usina General San Martín, Ingeniero White (Prov. de Buenos Aires). El *tercer bloque*, capítulo 13, plantea las consideraciones y conclusiones finales de esta investigación.

Capítulo 2: En este apartado se introduce a los temas de esta tesis con definiciones y bibliografía actualizada. Se divide en sub capítulos en relación a los diferentes temas abordados.

Capítulo 3: Dentro de este capítulo se describe el marco geológico y la ubicación de las muestras recolectadas. Se divide en apartados por provincias: Córdoba, Mendoza y Río Negro.

Capítulo 4: Se describen los métodos utilizados para la caracterización y análisis químicos y morfológicos de cada mineral y material empleado. Los métodos específicos que se utilizaron para resolver situaciones puntuales se explican cada capítulo.

Capítulo 5: Se estudian y caracterizan los depósitos de serpentinitas, en el valle de Calamuchita, Córdoba, poniendo énfasis en el desarrollo del crisotilo en mina La Bélgica (propiedades ópticas, textura, morfología y análisis químicos).

Capítulo 6: Se analizan los yacimientos de talco del distrito minero Uspallata y Salamanca con el objetivo de estudiar minerales fibrosos que se encuentran como impurezas dentro de los minerales de mena explotados durante años. Se estudia la composición, morfología y su relación genética con el talco.

Capítulo 7: Se menciona por primera vez en Argentina una sepiolita cristalizada en ambiente de rocas serpentiniticas en la Prov. de Córdoba. Además se estudió una sepiolita desarrollada en rocas carbonáticas en la provincia de Río Negro, debido a las similitudes morfológicas que presentan estos minerales con el crisotilo.

Capítulo 8: Se exponen los resultados obtenidos a partir del análisis de vermiculitas en producción de la provincia de Córdoba, destacándose que es la primera mención en la Argentina de contaminación de minerales del grupo de los anfíboles en estos depósitos. Se analizan los materiales procesados por las plantas de beneficio, evaluando el contenido de estos minerales en las diferentes etapas de producción.

Capítulo 9: Se muestran los resultados obtenidos mediante técnicas específicas en cuanto a los cambios morfológicos y de tamaño en fibras de minerales asbestiformes (degradación de crisotilo y anfíboles argentinos), simulando condiciones naturales en el laboratorio.

Capítulo 10: Se exponen los resultados obtenidos a partir del uso de materiales asbestiformes en ratones de laboratorio. Se describe el seguimiento durante la inhalación de los animales, su comportamiento y la morfología de los pulmones observada en quirófano luego de su sacrificio. Se muestran los cortes histológicos y el grado patológico obtenido con cada mineral natural utilizado y materiales artificiales, sustitutos en la actualidad de los asbestos.

Capítulo 11: Se estudia mediante técnicas específicas la sepiolita de mina La Adela para su posible aplicación en la industria. Se exponen los resultados obtenidos en las experimentaciones químicas e industriales empleando técnicas para su separación, purificación y obtención de sus propiedades reológicas.

Capítulo 12: Para finalizar con el segundo bloque de esta tesis, en este capítulo se exponen los resultados del relevamiento de materiales asbestiformes que componen un edificio en cercanías de la ciudad de Bahía Blanca, que en la actualidad se encuentra en desuso.

Capítulo 13: Se realizan las consideraciones y conclusiones finales de la tesis.

Capítulo 2

INTRODUCCION

2.1 *Minerales del grupo de la serpentina*

La serpentinitas se encuentran asociadas a rocas básicas y ultrabásicas ricas en silicatos de magnesio. La serpentización deriva del metamorfismo de baja temperatura de rocas ígneas básicas tales como dunitas y peridotitas. El proceso consiste básicamente en la introducción de agua al sistema e hidratación de los minerales primarios, en este caso en los complejos básicos y ultrabásicos, con una escasa lixiviación de los componentes químicos originales. Lo que es tema de discusión en el proceso, es si se produce a volumen constante, a composición constante, o bien se realiza mediante una combinación de ambos (Modoy 1976a).

Durante los ciclos evolutivos de los complejos ultrabásicos, el proceso de serpentización puede generarse en distintas etapas. Así, la fracturación existente a lo largo de las crestas de dorsales mediooceánicas y la asociada a sistemas de fallas transformantes, permiten la infiltración de agua marina hasta regiones relativamente profundas de la corteza oceánica, dando lugar a las denominadas serpentinitas de fondo oceánico (Bonatti 1986; Aumento y Loubat 1971; Christensen 1972; Prichard 1979). Del mismo modo, la serpentización puede tener lugar como consecuencia de los procesos tectónicos que conlleva el emplazamiento cortical de complejos ofiolíticos y de lertzolitas orogénicas, así como de los procesos de deformación dúctil en zonas de cizalla y fracturación frágil postemplazamiento (Wicks 1984a, b, c)

Dentro de las rocas ultrabásicas, las peridotitas son rocas plutónicas constituidas por olivino, piroxeno y anfíboles, junto con cantidades menores de magnetita, ilmenita y cromita. Las dunitas son peridotitas formadas solo por olivino, la ortopiroxenita formada por ortopiroxenos y la clinopiroxenita constituida en su mayoría por clinopiroxenos (Figura 2.1). Durante la serpentización, la alteración de estas rocas se debe a la hidratación principalmente del olivino ($\text{SiO}_4(\text{Mg,Fe})_2$) y piroxenos. Sin embargo estos últimos son afectados en menor medida por el proceso de alteración que el olivino. Una roca ultramáfica tenderá a serpentinizarse tanto más, cuanto mayor sea su contenido de

olivino, lo cual implica que, en un complejo ultramáfico, las dunitas se alteran más fácilmente que las lerzolitas (Wicks *et al.* 1977).

Las asociaciones minerales y las texturas resultantes de la serpentinización de rocas ultramáficas dependen, fundamentalmente, del protolito original y del régimen térmico en el que haya tenido lugar la alteración. Es decir, si se han producido durante el descenso o incremento progresivo de la temperatura. En ambos casos la presión tiene un papel secundario (Wicks y Whittaker 1977).

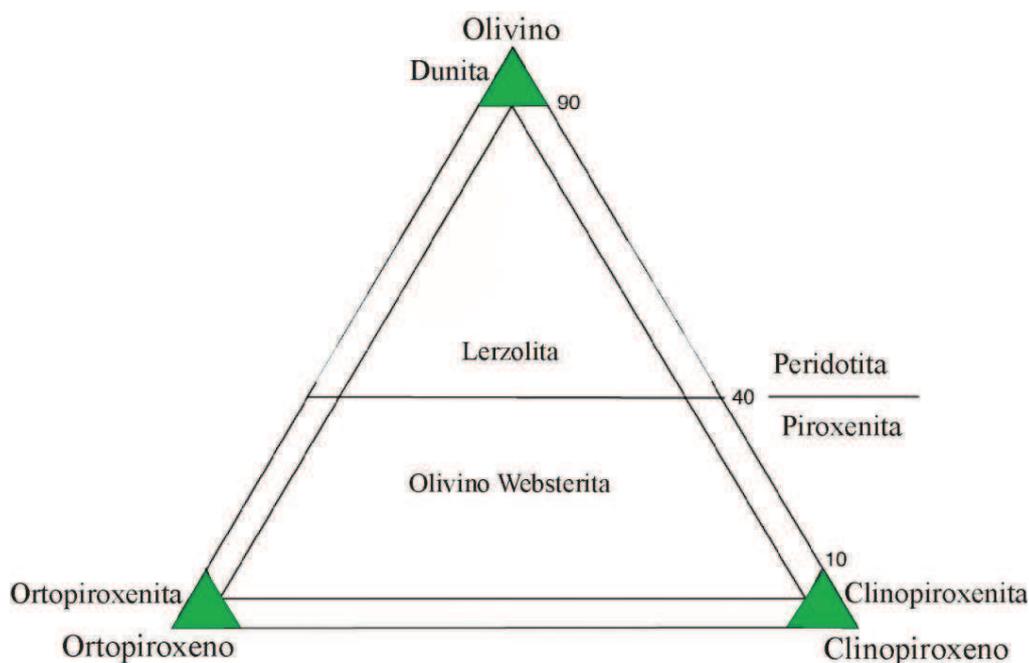


Figura 2.1: Diagrama composicional de las rocas ultrabásicas (Ballhaus y Glikson 1995).

2.1.1 Mineralogía y estructura del grupo de la serpentina

La serpentina reúne a un grupo de minerales, filosilicatos trioctaédricos, de composición esencialmente magnésica, con una estructura laminar tipo 1:1, es decir basada en el empaquetamiento, mediante enlaces de puente hidrógeno, de unidades compuestas por una capa tetraédrica (Si_2O_5) y una octaédrica ($\text{Mg}(\text{OH})_6$). Esta última posee una dimensión lateral ($b \approx 9,43 \text{ \AA}$) mayor que la de la capa tetraédrica ($b \approx 9,1 \text{ \AA}$), lo cual provoca un desajuste estructural geométrico entre las dos capas. Este desajuste o defecto es compensado, generando las tres estructuras que diferencian a los polimorfos de la serpentina: lizardita, crisotilo y antigorita (Wicks y O'Hanley 1988) (Figura 2.2).

El ajuste entre las capas en la lizardita, se realiza mediante el acomodamiento de las mismas generando una estructura planar y en la antigorita el ajuste genera una estructura planar ondulada de la capa octaédrica según X, alternando segmentos de curvatura opuesta. El caso del crisotilo es diferente donde el desajuste se compensa por la curvatura de las capas, lo que da lugar a la estructura cilíndrica típica de este mineral (Whittaker y Zussman 1956; Wicks y Whittaker 1975; Wicks y O’Hanley 1988). Si la orientación del eje del cilindro coincide con la dirección de Y, el mineral se denomina paracrisotilo y si coincide con la dirección de X se denomina crisotilo.

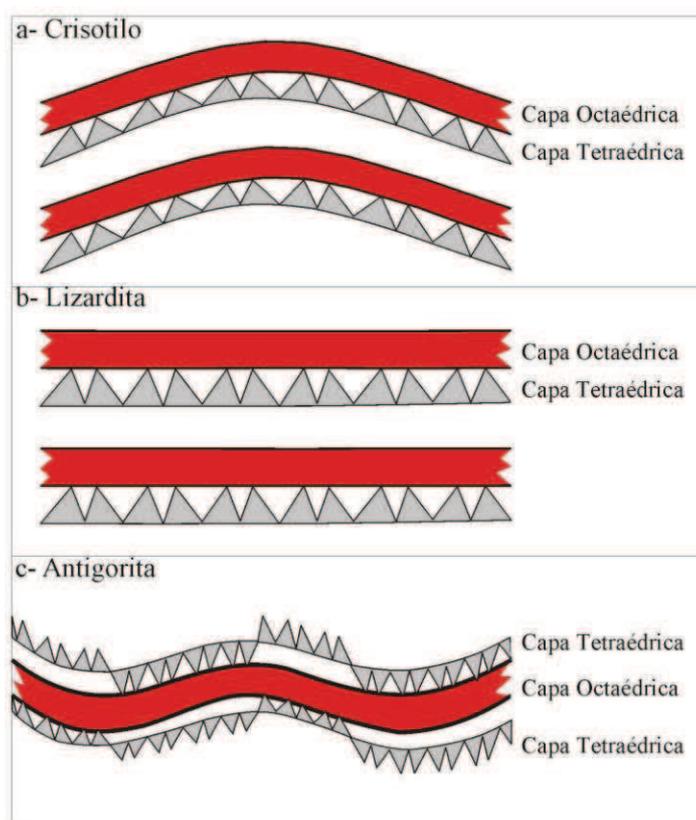


Figura 2.2: Estructura de los polimorfos de la serpentina (Wicks y O’Hanley 1988).

2.1.2 Crisotilo

Dentro del grupo de la serpentina, en relación a su estructura y al hábito cristalino que desarrolla, el crisotilo es el único mineral que se encuentra dentro de los asbestos. Cabe destacar que no todos los crisotilos son asbestiformes, deben presentar características morfológicas especiales. Este mineral es probablemente el menos abundante del grupo y su hábito fibroso lo diferencia claramente de los otros minerales. Su desarrollo es

comúnmente en venillas tipo cross-fiber dentro de rocas serpentínicas, relacionado a un proceso de metamorfismo progradante que genera depósitos de asbestos (Wicks y Whittaker 1977).

La curvatura de la hoja, que le otorga las características asbestiformes, provoca una estructura concéntrica circular (Figura 2.3). Ésta puede estar conformada por una, dos o más capas simples (Wicks y O’Hanley 1988).

El crisotilo, posee propiedades específicas entre las que se destacan la resistencia al calor, al desgaste, a los álcalis y ácidos y su flexibilidad, que lo hace un material adecuado para ser empleado como aislante en numerosas industrias. Debido a estas propiedades fue mundialmente utilizado en una gran variedad de productos, sin embargo, a su gran utilidad, hay que añadir su peligrosidad ya que puede producir enfermedades en forma directa o indirecta, en especial a largo plazo, pues tiene una latencia superior a veinte años (Abú-Shams *et al.* 2005). La penetración del asbesto en las vías respiratorias, hace que las fibras se acumulen en los pulmones y puedan desarrollar cáncer o asbestosis (Battista *et al.* 2006). Los numerosos estudios que se han realizado en relación a los asbestos están relacionados su morfología, tamaño y a las implicancias que esto genera en la salud humana.

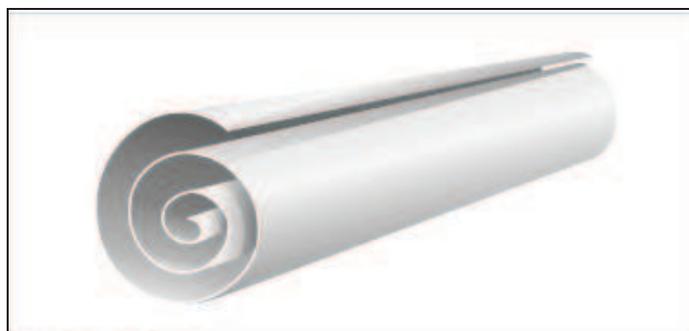


Figura 2.3: Estructura concéntrica del crisotilo (Bernstein 2009).

2.1.3 *Serpentinitas: textura y serpentización*

Wicks y Whittaker (1977) definieron y clasificaron las texturas de las serpentinitas en tres grupos: pseudomórfica, no-pseudomórfica, ambas formadas por el reemplazo de minerales preexistentes y en venillas formada por la cristalización en fracturas.

Las texturas pseudomórficas son aquellas en las que se puede reconocer relictos de las formas de los minerales de la roca original. Se forman a partir de la serpentización de los minerales de las rocas ultramáficas, constituidas principalmente por olivino y piroxenos

y en menor proporción por espinela cromífera, granate, plagioclasa, anfíbol, flogopita y en cantidades traza, sulfuros de Fe-Ni-Cu de tipo pirrotina, pentlandita y calcopirita. La estabilidad primaria durante la serpentización varía principalmente con la mineralogía. Así, entre los minerales mayoritarios, el olivino se altera con mayor facilidad y rapidez que los piroxenos, y entre éstos, el ortopiroxeno es el que se serpentiza con mayor facilidad (Moody 1976; Wicks y Whittaker 1977).

La serpentización en las rocas ultramáficas progresa desde la periferia hasta el centro, a través de las grietas del mineral donde es más susceptible a este proceso de meteorización y metamorfismo de bajo grado. En el olivino, la alteración comienza con una nucleación y el crecimiento de serpentina a lo largo de bordes de granos y fracturas.

El desarrollo del proceso provoca la fragmentación de los cristales, dando lugar a una malla de serpentina que rodea el mineral. En la malla externa, los cristales tienden a disponerse perpendicularmente a los centros. Este tipo de texturas se denominan malladas o *mesh* (Deer *et al.* 1962; Wicks *et al.* 1977). Las texturas en reloj de arena se pueden presentar independientemente de las malladas.

La asociación mineral más frecuente que caracteriza a las serpentinas con texturas malladas y en reloj de arena está compuesta por lizardita + magnetita o lizardita + brucita + magnetita (Wicks y Whittaker 1977). La presencia de crisotilo o antigorita en lugar de lizardita es poco frecuente. La brucita puede estar presente con lizardita intercrecida, de tamaño fino y este mineral es importante porque define condiciones de formación de menor temperatura en el sistema, que las que corresponderían a la asociación sin brucita (Modoy 1976a).

El mineral accesorio más común producido en la serpentización del olivino es la magnetita. Existe una correlación entre la distribución de este mineral con el grado de serpentización y el color de la roca. En estadios tempranos, la magnetita se forma como finos cristales distribuidos en la serpentinita y la roca resultante tiene una coloración negra oscura. A medida que la serpentización progresa, la magnetita cristaliza con mayor tamaño y se concentra en los centros del mallado o en sus bordes, la coloración que presentan es gris clara o parda. En los estadios finales, la magnetita migra generando venillas y la roca toma tonalidades verdosas (Wicks y Whittaker 1977). Durante la serpentización, este mineral se forma a partir del hierro contenido en el olivino, dada la escasa afinidad de este elemento en la estructura de la serpentina (Whittaker y Wicks 1970). Según Moody (1976) la formación de magnetita se ve favorecida por el aumento de

temperatura en condiciones de baja fugacidad de oxígeno, lo cual implica que, a baja temperatura, el Fe, en lugar de formar magnetita, tenderá a alojarse en las redes de la brucita y lizardita.

Las texturas pseudomórficas, formadas por piroxenos, se las conoce comúnmente con el nombre de bastitas. Este término fue empleado por primera vez por Haidinger en 1845, y otros autores lo han utilizado aplicado además, a serpentinitas con texturas pseudomórficas a partir de anfíboles (Weigand 1875; Rost 1949; Klinkhammer 1962). Hochstetter (1965), dice que una vez que la serpentización se completó es imposible distinguir entre piroxenos, bastitas y anfíboles bastitas.

La alteración de los piroxenos se inicia en los bordes de grano y fracturas y prosigue en los planos de exfoliación, generando la textura mencionada: bastitas. Según Wicks y Whittaker (1977), suelen estar formadas por lizardita o, más raramente, por crisotilo. Cuando aparece antigorita, ésta suele cristalizar en forma de láminas orientadas al azar.

En las texturas no-pseudomórficas no se reconocen rasgos preexistentes de la roca original, es decir, se encuentra en su mayoría serpentizada. Esta textura se puede dividir en interpenetrativa y entrelazada. En ambos casos los granos de la serpentinita presentan formas anhedrales, pero en la interpenetrativa se desarrollan formas más elongadas, mientras que en las texturas entrelazadas los granos son principalmente equidimensionales. Estas texturas fueron estudiadas por numerosos autores entre los que se destacan: Angel (1930, 1964); du Rietz (1935); Selfridge (1936); Francis (1965); Gees (1956); Rost (1959); Green (1961); Chidester (1962); Klinkhammer (1962); Hochstetter (1965); Tröger (1969); Whittaker y Wicks (1970).

La textura no-pseudomórfica interpenetrativa está constituida por hojas elongadas, escamas, o placas que conforman una fábrica ajustada de cristales. Por lo general, comienza a desarrollarse en forma de escamas o láminas aisladas (Angel 1930), distribuidas entre la lizardita de textura pseudomórfica o silicatos primarios. A medida que avanza el proceso de cristalización, las hojas comienzan a interferir unas con otras desarrollando la textura interpenetrativa. En algunos casos se forma antigorita con una textura denominada “flame” o “llama” (Wicks y Zussman 1975). Las texturas entrelazadas están compuestas por cristales de serpentinita irregulares, inequidimensionales y en algunos casos esferulíticos, entrelazados. Por último, las texturas en venillas, se desarrollan a lo largo de fracturas o zonas de cizalla, donde el mineral más abundante es el crisotilo, si

bien la asociación crisotilo-antigorita es relativamente frecuente. Autores como Cooke (1937); Riordon (1955) y Merenko (1958), han estudiado y descrito la serpentización en venillas de crisotilo y minerales asbestiformes. Este tipo de textura se clasifica en: venillas de asbesto-crisotilo “cross fiber”, venillas de asbesto crisotilo “slip-fiber” y venillas no asbestiformes. En el primer caso, el crisotilo se desarrolla en fracturas que han estado sujetas a movimiento de cizalla. Además, se pueden generar finas venillas con centros de lizardita, siguiendo líneas de debilidad, como parting. En el segundo caso, las venillas están constituidas por cristales con extinción paralela o de bajo ángulo, encerrado entre las paredes de la roca de caja. En general la serpentinita, dentro de estas venillas, presenta una disposición irregular. En las venillas no asbestiformes, los minerales cristalizan en fracturas que no presentan cizalla. Con nicoles cruzados la serpentinita aparece como columnar o pseudofibrosa, bandeada, paralela a los contactos, interpenetrativa o entrelazada. La extinción es paralela a las paredes de las venillas, y se forman por varias generaciones de serpentinitas. En este tipo de venillas predomina la lizardita y el crisotilo. La antigorita es menos frecuente y se presenta en forma de placas. Estas texturas fueron descritas por Wicks y Whittaker (1977).

2.1.4 Proceso de serpentización-Relación de fases

Modoy (1976a) menciona que la mayoría de las rocas serpentizadas están compuestas por lizardita o por lizardita + crisotilo, ya que la correspondencia existente entre las estructuras cristalinas del olivino y la lizardita permiten la nucleación de esta última más fácilmente que la del crisotilo, en substratos ricos en olivino. Posteriormente, el crisotilo puede reemplazar a la lizardita, a la antigorita (si ésta se formó en lugar de la lizardita) o bien cristalizar como relleno de fracturas. Si la serpentinita es sometida a un metamorfismo progradante, tanto la lizardita como el crisotilo son reemplazados por antigorita, de acuerdo a las relaciones de fases en el sistema $MgO-SiO_2-H_2O$. Estas relaciones se encuentran expresadas en el diagrama presión-temperatura teórico según Chernosky *et al.* (1988). En éste, se puede observar igualmente, que en condiciones de baja temperatura, el aumento de presión favorece la cristalización de la lizardita, ya que ésta posee un volumen molar menor que el crisotilo; mientras que un ligero aumento de temperatura favorecerá la transformación de la lizardita a crisotilo (Chernosky 1975). La reacción de transformación de lizardita/crisotilo en antigorita marca el inicio de la

deshidratación de la roca ya que, tal como se mencionó anteriormente, la antigorita contiene menor cantidad de H₂O que los citados polimorfos de la serpentina.

Existen factores, como el quimismo de los minerales del grupo de la serpentina y, sobre todo, las condiciones de presión y temperatura en las que se produce la hidratación de la peridotita original, que pueden modificar el comportamiento general de la roca. El ejemplo más significativo es el aumento de la estabilidad térmica de la lizardita con el aumento de su contenido en aluminio (Caruso y Chernosky 1979). La sustitución acoplada de Al³⁺ por Mg²⁺ en la capa octaédrica y por Si⁴⁺ en la capa tetraédrica, provoca una reducción en las dimensiones de la primera y un aumento en las de la segunda, lo que disminuye el desajuste geométrico existente entre ambas capas. Esto hace posible que, en condiciones de baja presión, la lizardita rica en aluminio llegue a ser incluso más estable térmicamente que la antigorita (Caruso y Chernosky 1979). Las asociaciones minerales resultantes de la hidratación de una roca ultramáfica dependen sobre todo de la temperatura, tal como puede verse en e la Figura 2.4 (Chernosky *et al.* 1988). Según este diagrama, si la hidratación se produce a altas temperaturas (>850° C para presiones inferiores a 20 kb), se puede obtener una secuencia de asociaciones minerales, donde el primero en formarse es la tremolita y a continuación se forman, durante el descenso progresivo de la temperatura, clorita, talco y antigorita. El final del proceso viene determinado por una transformación de estas asociaciones en la paragénesis de más baja temperatura: lizardita + crisotilo.

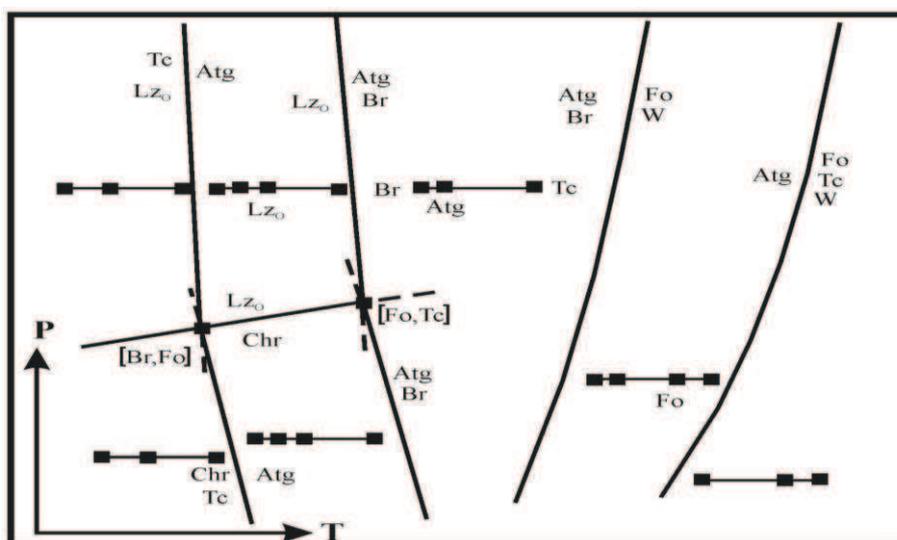


Figura 2.4: Diagrama presión-temperatura teórico para el sistema MSH (MgO-SiO₂-H₂O) según Chernosky *et al.* (1988). Chr: crisotilo, Lz₀: lizardita, Atg: antigorita, Fo: forsterita,

Tc: talco, Br: brucita, W: agua.

2.2 Vermiculita

La vermiculita es un alúminosilicato de estructura laminar, generalmente de origen secundario, formado a partir de la alteración de micas (flogopita o biotitas), cloritas, piroxenos, serpentina, talco, y otros minerales. Además se puede formar por alteración hidrotermal en el contacto entre intrusivos ácidos y rocas básicas y ultrabásicas (Williams y Skerl 1940), por percolación de aguas subterráneas, o una combinación de estos factores (Bassett 1963; Harben y Roberts 1990; Brindley y Brown 1980). El proceso de vermiculización ha sido ampliamente estudiado por numerosos autores entre los que se destacan: Barshad (1948); Roy y Romo (1957); Foster (1963a); Robert y Pedro (1966); Robert (1968); Robert y Barshad (1972); Hoda y Hood (1972); De la Calle (1977). Makumbi y Herbillon (1972) y Ross y Kodama (1974), centralizándose en el estudio de la formación de vermiculita a partir de la alteración de cloritas. Describen la existencia de dos estadios de transición de clorita-vermiculita: 1- oxidación del Fe^{2+} y deshidroxilación de las capas de brucita, que se produce a altas temperaturas durante los procesos de metamorfismo y 2- meteorización ácida que da lugar a la transición clorita-vermiculita.

En un mismo cristal de flogopita alterada, es posible observar una zona de transición entre éste y vermiculita. Justo (1984), estudió la transición vermiculita-flogopita en cristales de una vermiculita de España. Reconoció que la alteración está acompañada por un incremento del eje “b”, de la relación $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, del contenido de agua y de Mg.

La vermiculita es un filosilicato cuya estructura es tipo 2:1 que consiste en una capa octaédrica entre dos capas tetraédricas (TOT). Los oxígenos de las capas tetraédricas que se disponen arriba y abajo de la octaédrica en las estructuras tipo 2:1, se distribuyen formando hexágonos con un hueco central. Si se produce una sustitución en la capa octaédrica de Al por Mg o Fe^{2+} , el exceso de cargas negativas hará que la superficie de oxígenos de los tetraedros adquiera una carga que permite ligar cationes (carga positiva) en los huecos anteriormente mencionados. Si además se producen sustituciones de Si^{4+} por Al^{3+} en los tetraedros, la carga negativa, y por lo tanto capacidad de atracción de cationes se incrementará aún más (De la Calle y Suquet 1988).

La estructura de la vermiculita fue determinada por primera vez por Gruner (1934) y luego confirmada por Hendricks y Jefferson (1938). Estos autores sostienen que la mayoría de las vermiculitas tienen estructura trioctaédrica y se encuadran dentro del grupo de minerales de las arcillas. Son minerales trioctaédricos y presentan un intervalo

relativamente estrecho de capacidad de intercambio catiónico. En cambio las vermiculitas que constituyen una fracción de la arcilla, es decir un tamaño arcilla, pueden ser tanto dioctaédricas como trioctaédricas y son mucho más variables en composición y capacidad de intercambio. Se caracterizan por presentar sustituciones tanto en la capa octaédrica como en la tetraédrica. Esto último fue confirmado por Brown (1953), quien estudió suelos en Lancashire, Inglaterra. Además se mencionan formas dioctaédricas, especialmente cuando su origen se relaciona con filosilicatos en rocas ácidas.

Las vermiculitas, en general, son trioctaédricas, lo que significa que todas las posiciones para los cationes de coordinación octaédrica están ocupadas por Mg^{2+} , si bien se pueden dar sustituciones de este catión por Fe^{3+} , Fe^{2+} o Al^{3+} , produciendo exceso de carga positiva. Los cationes de intercambio asociados son Mg^{2+} y Ca^{2+} que se unen a las capas de agua (Figura 2.5). En este caso el espaciado del eje c es de 14-15Å. En cambio si el catión de intercambio es K o NH_4^+ , el espaciado se reduce a 10,5-11Å, y si a su vez hay calentamiento, se genera una contracción adicional y la vermiculita potásica llega a valores de biotita (10,1Å) (Barshad 1948).

Este mineral, además posee una elevada capacidad de intercambio catiónico, alrededor de 150 meq/100g, de modo que las moléculas de agua deben estar influenciadas no sólo por los cationes, sino también por las capas de sílice deficientes de carga. Considerando esto, Walker (1949), divide el agua de intercapa en dos categorías: una coordinada por los cationes de intercambio y otra sometida a la influencia de las capas de Si_2O_6 (Bailey 1980).

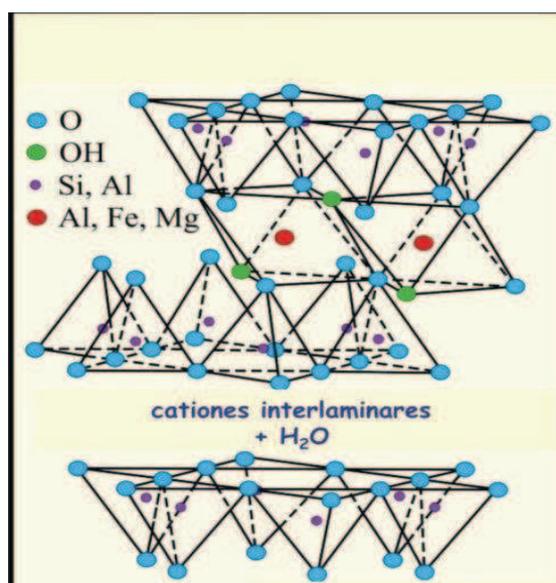


Figura 2.5: Estructura 2:1 de la vermiculita (Bailey 1980).

2.2.1 Génesis de la vermiculita

El origen de la vermiculita está sujeto a discusión: si se forma por acción de soluciones hidrotermales, o por la acción de soluciones supergénicas en biotita o flogopita. Las evidencias macroscópicas para sustentar una génesis hidrotermal están relacionadas principalmente con una asociación mineral de alta temperatura y con la presencia de estos minerales a profundidades mayores de 60 metros. Un origen supergénico se basa en que la biotita y flogopita se alteran con facilidad a vermiculita a temperatura ambiente; en el efecto inhibidor del K, incluso a bajas concentraciones; al incremento en la proporción de biotita o flogopita con el aumento de la profundidad; a la presencia de biotita inalterada en el interior de la roca de caja y a la presencia de vermiculita en proximidades de la pegmatita (De la Calle y Suquet 1988). Roy y Romo (1957), estudiaron la estabilidad de la vermiculita en condiciones hidrotermales y muestran que en la región entre 300° C y 700 atm. de presión, una parte del Mg octaédrico origina una capa de brucita.

Bassett (1963), divide a las rocas en las que se desarrolla vermiculita en cuatro categorías:

1- Rocas ultramáficas y máficas. Este tipo de depósitos son los de mayor envergadura comercial. Un ejemplo es el de Libby, Montana, Estados Unidos, en donde el material es una combinación entre capas de vermiculita-biotita o vermiculita-flogopita. El mineral no cristaliza en forma de venas, sino que lo hace disperso dentro de piroxenitas. Otro ejemplo son las vermiculitas de la Provincia de Córdoba.

2- Gneisses y esquistos. Aunque se encuentren asociados con pegmatitas, no presentan la característica zonación de los depósitos que se forman a partir de rocas serpentiniticas.

3- Rocas carbonáticas. En este caso las vermiculitas son prácticamente de composición magnésiana, con un poco de hierro y se desarrollan en zonas externas de magnesitas, mármoles y cuerpos de calcita. Estos depósitos se han desarrollado bajo influencia de soluciones supergénicas.

4- Rocas graníticas. En estas rocas la vermiculita es de grano fino y se desarrolla en interstratificados de biotita-vermiculita. Algunos autores sostienen que estos depósitos se generaron por la acción de soluciones supergénicas.

Simandl *et al.* (1999) menciona algunos depósitos lenticulares de vermiculita desarrollados en el contacto entre rocas ultramáficas serpentinizadas y rocas de caja

metamórficas. Depósitos más pequeños aparecen en fracturas y en los bordes de pegmatitas que cortan lentes de rocas ultramáficas dentro de complejos metamórficos de alto grado. Actualmente la hipótesis más aceptada es que la vermiculita se forma por alteración de la biotita debido al efecto combinado de intemperismo y circulación de fluidos.

La composición química de la vermiculita está íntimamente ligada a la composición de la mica original. Existen dos factores que rigen las diferencias químicas basadas en: 1- la vermiculita tiene una carga menor en las capas y 2- el hierro está oxidado en comparación con la mica original. Norrish (1973), explica que estos dos factores se encuentran relacionados. Foster (1963b) sin embargo, explica que no hay una relación 1:1 entre la reducción de la carga y el contenido de hierro en las vermiculitas, lo cual implicaría la existencia de otro cambio en la composición, vinculado a una ecuación redox.

2.2.2 Aplicaciones y toxicología

La característica distintiva es, además de su composición mineralógica y estructura, la propiedad de desarrollar una gran expansión al ser calentada entre 800° y 1100 °C, generando un producto muy liviano, utilizado principalmente en la industria de la construcción, como aislante acústico e ignífugo. Además posee otras aplicaciones industriales importantes, especialmente en agricultura. Desde el punto de vista de la influencia en la salud humana, estudios previos han demostrado que este mineral no genera efectos nocivos (Hunter y Thomson 1973). Sin embargo, con frecuencia, se menciona la presencia de impurezas (cuarzo, carbonatos, minerales asbestiformes, entre otros) que pueden ser liberadas al aire durante el proceso de expansión e inhaladas por personas que trabajen en los procesos de industrialización. La incidencia en la salud de minerales como los del grupo de los anfíboles, está íntimamente ligada a su morfología (Campbell *et al.* 1979). Aquellos que presentan características asbestiformes o tienen hábito fibroso son nocivos.

Un ejemplo mundial de un acontecimiento relacionado con la presencia de anfíboles dentro de vermiculitas, se desarrolló en Libby, Montana, en Estados Unidos. Representa uno de los desastres ambientales más grandes en la historia de ese país. Un pueblo de apenas miles de personas, ha visto morir alrededor de 200 de sus residentes por enfermedades atribuidas directamente a la exposición del asbesto. En la actualidad, cientos

de ciudadanos de Libby mueren por envenenamiento de asbesto. Libby está ubicada en el Valle de Kootenai en el noroeste de Montana, a 50 millas de la frontera entre EEUU y Canadá (Figura 2.6A). La mina era la principal fuente de trabajo de la población. La empresa W.R. Grace operó la mina de vermiculita y el molino de procesamiento desde 1963 hasta 1990. Durante estos años fue el mayor productor de vermiculita del mundo.

La vermiculita se utiliza, a escala mundial, como agregado liviano en hormigones, en aislamiento acústico, paredes resistentes al fuego, cuadros y paneles. Otras aplicaciones comunes son en horticultura y agricultura, como aditivo para la aireación del suelo y como portador y extensor de fertilizantes, pesticidas y herbicidas (Potter 2001). Muchos de estos productos incorporaron la vermiculita de Libby, desconociendo el contenido de anfíboles fibrosos tan nocivos para la salud humana.

Bassett (1959), estudió genéticamente los depósitos de vermiculita de Libby concluyendo que se originaron por la alteración de la augita de la piroxenita, debido a la circulación de soluciones de alta temperatura ricas en sílice. Wylie y Verkouteren (2000) han estudiado muestras de anfíboles de la mina de vermiculita de Libby (Figura 2.6B) concluyendo que la composición del anfíbol es principalmente winchita, basándose parcialmente en el sistema de clasificación de Leake *et al.* (1997) como se indica en la Figura 2.6C.

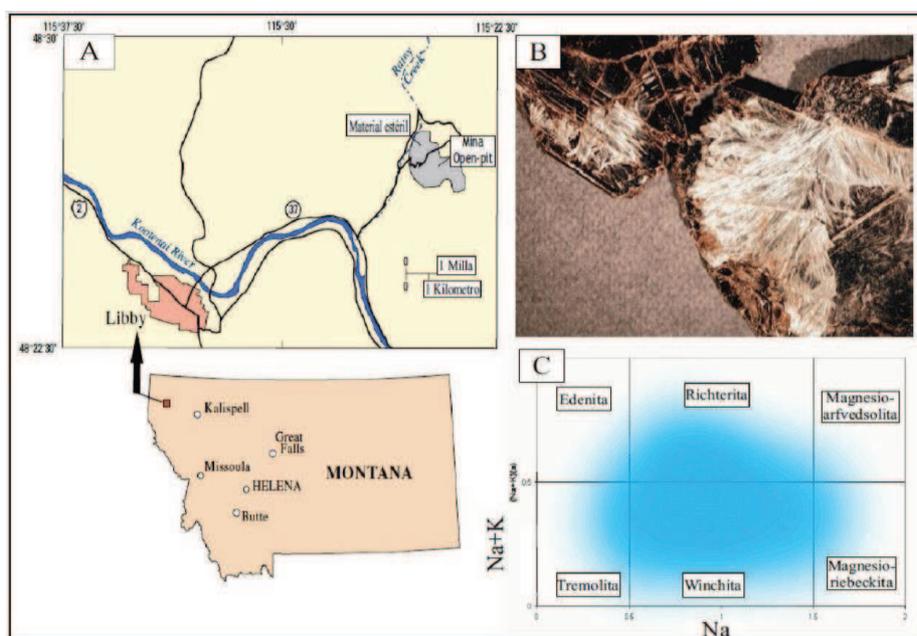


Figura 2.6: A. Mapa de ubicación de Libby, Montana en cercanías del open-pit de la mina.

B. Fibras de richterita entre las hojas de vermiculita/biotita. C. Composición de los anfíboles de Libby (Meeker *et al.* 2002).

2.3 Minerales del grupo de los anfíboles

Los anfíboles son un grupo de minerales de la clase silicatos, grupo inosilicatos. La unidad estructural es un tetraedro de silicio y oxígeno (SiO_4) enlazado en forma de largas cadenas dobles compartiendo oxígenos con los tetraedros adyacentes desarrolladas paralelas al eje c (Figura 2.7A). Las cadenas se disponen paralelas entre sí, de forma ordenada y separadas por los cationes que las mantienen unidas. La agrupación de varias cadenas da lugar a diferentes morfologías en los cristales. En general tienen forma alargada, prismática e incluso formando agujas. La estructura en cadena doble, además da lugar a los ángulos de clivaje típicos de este grupo de 56° y 124° (Figura 2.7B). Los anfíboles responden a los cambios de temperatura, presión o composición, con una variación en la estructura, que genera un giro en los tetraedros de silicio para mantener unidas las cadenas que forman con las de los cationes (Skinner *et al.* 1988).

La composición química de los miembros del grupo de los anfíboles puede representarse por la fórmula general $\text{W}_{0-1} \text{X}_2 \text{Y}_5 \text{Z}_8 \text{O}_{22} (\text{OH}, \text{F})_2$, en donde W representa Na^+ y K^+ en la posición A, X significa Ca^{2+} , Na^+ , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} y Li^+ en las posiciones M4, Y representa Mn^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} y Ti^{4+} en las posiciones M1, M2 y M3, y Z se refiere a Si^{4+} y Al^{3+} en las posiciones tetraédricas. Esencialmente la sustitución iónica completa puede tener lugar entre Na y Ca y entre Mg , Fe^{2+} y Mn^{2+} . Existe una sustitución limitada entre Fe^{3+} y Al y entre Ti y otros iones de tipo Y ; y una sustitución parcial de Al por Si en las posiciones tetraédricas de las cadenas dobles. La sustitución parcial de F y O por OH en las posiciones hidroxílicas es también común (Klein y Hurlbert 2006).

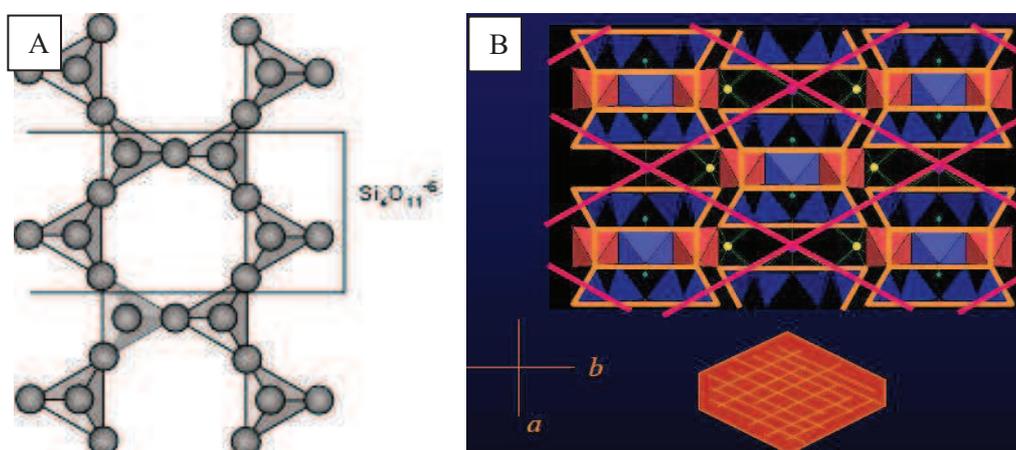


Figura 2.7: A. Estructura en cadenas dobles de los anfíboles, Si:O=4:11. B. Ángulos de clivaje de los anfíboles, 56° y 124° .

La estructura cristalina interna de los anfíboles no se diferencia, sin embargo, existe una variación química que hace que este grupo se divida en más de un subgrupo. Leake *et al.* (1997) proponen una clasificación basada en esta variación, más específicamente en los diferentes elementos que ocupen la posición M4 en la fórmula química:

- 1) Anfíboles de hierro y magnesio (rómicos): Antofilita y cummingtonita-grunerita.
- 2) Anfíboles cálcicos (monoclínicos): Tremolita-actinolita, hornblenda.
- 3) Anfíboles sódico-cálcicos (monoclínicos): Richterita.
- 4) Anfíboles sódicos (monoclínicos): Glaucofana y riebeckita.

En base a la clasificación de Leake *et al.* (1997), en la Figura 2.8 se muestra un diagrama composicional de los anfíboles que contienen hierro y magnesio (antofilita-amosita) y los que contienen calcio (tremolita-actinolita). La tremolita con la ferroactinolita forman una serie completa. Se denomina actinolita al término intermedio (el hierro reemplaza al Mg llegando hasta el 6%) y tremolita al término pobre en hierro (<3%).

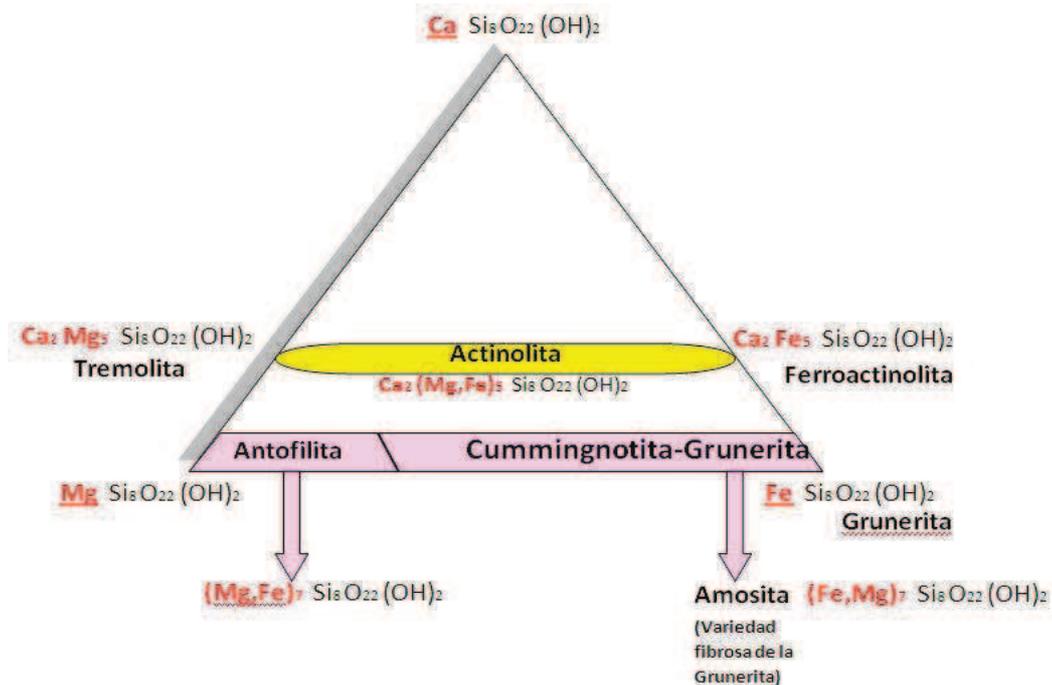


Figura 2.8: Diagrama composicional de los anfíboles. Variación porcentual de Fe y Mg.

2.3.1 Morfología

Dentro de los anfíboles existen numerosas especies minerales que se diferencian por su composición química. Muchas de estas tienen forma fibrosa o asbestiforme. Por

ejemplo la tremolita-actinolita, morfológicamente se desarrolla en masas fibrosas finamente aciculares que alcanzan gran longitud y aparecen curvadas, características típicas de los asbestos aunque también puede cristalizar en forma de prismas tabulares. Raras veces se reconocen en agregados masivos.

Muchos autores han estudiado la génesis y morfología de los anfíboles asbestos, entre los que se pueden citar, Gaines *et al.* (1997); Anthony *et al.* (1995); Deer *et al.* (1997); Whittaker (1979), Hawthorne (1981, 1983); Zoltai (1981); Veblen y Wylie (1993), entre otros. Las especies minerales con características fibrosas que representan a los anfíboles-asbestos se resumen en la Tabla 2.1.

ASBESTO	MINERAL	FÓRMULA QUÍMICA
TREMOLITA	TREMOLITA	$\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
ACTINOLITA	ACTINOLITA	$\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
ANTOFILITA	ANTOFILITA	$\text{Mg}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
CROCIDOLITA	RIEBEKITA	$\text{Na}_2(\text{Fe}^{2+}_3, \text{Fe}^{3+}_2)\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
AMOSITA	CUMMINGTONITA-GRUNERITA	$\text{Mg}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ - $\text{Fe}_2\text{Fe}_3\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$

Tabla 2.1: Clasificación de anfíboles-asbestos y su fórmula química.

La morfología de los cristales es fundamental para clasificar a los anfíboles asbestos. Por más de 20 años han existido controversias acerca de la importancia de la morfología en estos cristales, debido a que los hábitos fibrosos asbestiformes generarían una mayor incidencia en la salud que las formas no asbestiformes (Davis *et al.* 1991).

La crocidolita y la amosita son los anfíboles más peligrosos y dañinos y su producción mundial fue casi exclusivamente de África del Sur. La morfología de sus fibras es realmente mortífera, su pequeño tamaño hace que penetren en los alvéolos y una vez allí, son casi imposible de eliminar. Durante la Segunda Guerra Mundial, y gracias a su elevada resistencia a la corrosión, se importó principalmente a Estados Unidos y a otros países de mundo, incluyendo Argentina, para su uso como aislante y protector contra el fuego en las cañerías de los barcos de guerra de esa época. El asbesto anfíbol se usó también, hasta 1956, en los filtros de los cigarrillos Kent (Benet 1989).

Si bien existen numerosos autores que estudiaron la morfología de los anfíboles para poder discernir en cuanto a si presenta características asbestiformes o no, no existen trabajos en Argentina que analicen los anfíboles desde un punto de vista ambiental.

2.3.2 Génesis de los anfíboles asbestos

Los anfíboles asbestos comúnmente se asocian a rocas metamórficas, ultrabásicas serpentinizadas, máficas plutónicas, volcánicas, entre otras. Además se los puede asociar a rocas carbonáticas y en menor medida a rocas graníticas metamorfizadas. En cualquiera de estas últimas, los anfíboles, pueden presentar una morfología no asbestiforme, aunque la subsecuente deformación o actividad hidrotermal puede generar la cristalización de minerales con hábitos asbestiformes. Al igual que el asbesto crisotilo, el anfíbol fibroso puede generarse en venillas tipo “slip-fiber”, “cross-fiber” o fibras en masa (Ross 1981). Autores como Robinson *et al.* (1982) y Deer *et al.* (1997) realizaron una discusión más detallada de la paragénesis de los anfíboles asbestiformes.

Los anfíboles cálcicos como la tremolita y actinolita, se encuentran comúnmente en rocas ultramáficas alteradas o cuerpos serpentínicos (debido al enriquecimiento local en sílice y calcio) en proximidades de la roca de caja, diques y formados a partir de la circulación de fluidos en zonas de falla. Además se presentan en rocas esteatizadas (ricas en talco) y en dolomitas (Deer *et al.* 1997).

Anfíboles sódicos como la riebekita, están íntimamente relacionados con rocas ígneas alcalino-sódicas, como granitos y sienitas, en carbonatitas y asociados a rocas metamórficas en facies de esquistos. En esta última es frecuente la presencia de riebekita-asbesto (crocidolita). El desarrollo de este mineral no es tan común en rocas ígneas, sin embargo pueden cristalizar a partir del metamorfismo o metasomatismo de la roca original (Deer *et al.* 1997).

La antofilita puede cristalizar asociada a tremolita-actinolita, cumingtonita y talco y su desarrollo puede ser masivo, como un componente dominante de la roca, o en venillas. La antofilita asbestiforme puede presentarse en agregados fibrosos radiales o como venillas. La cumingtonita y grunerita se encuentran tanto en rocas ígneas como metamórficas pero son más frecuentes en rocas afectadas por metamorfismo regional y de contacto, en especial rocas ricas en hierro (Ross 1981).

2.4 Sepiolita

La sepiolita es un mineral perteneciente al grupo de los filosilicatos, conocido como arcillas especiales y su nombre fue utilizado por primera vez por Glocker en 1847. Deriva

del griego (jibia), que significa “sepia” por el parecido de las masas de este mineral con las jibias o endoesqueletos de animales que son livianos y porosos, razón por la cual se la denominaba espuma de mar o madera de montaña (Galán 1989).

Puede considerarse que existe una serie isomorfa entre la *sepiolita* y la *paligorskita*, ocupando un lugar intermedio entre los minerales dioctaédricos y los trioctaédricos. Ambos han sido ampliamente estudiados debido al gran número de aplicaciones industriales que presentan como consecuencia, fundamentalmente, de sus características estructurales.

Estos minerales son filosilicatos fibrosos de tipo 2:1 en los que se produce la interrupción de la capa octaédrica debido a la inversión periódica de los oxígenos apicales de los tetraedros (cada 6 átomos de Si en la sepiolita y cada 4 en la palygorskita). Como consecuencia están constituidos por la alternancia de “listones” y canales (denominados zeolíticos), paralelos a las fibras que son los responsables de su hábito fibroso y de gran parte de sus propiedades (Figura 2.9A) (Brauner y Preisinger 1956). En la Figura 2.9B, se puede observar las dimensiones de la celda unidad de la sepiolita ($a=5,28 \text{ \AA}$, $b= 26,95 \text{ \AA}$ y $c= 13,37 \text{ \AA}$) y de los canales zeolíticos que son: $3,7 \times 10,6 \text{ \AA}$ en la sepiolita y $3,7 \times 4,6 \text{ \AA}$ en la paligorskita. En la misma figura, además, se muestra la disposición de los ejes en la estructura. El eje “a” está definido en dirección a las fibras, el eje “b” es paralelo a éstas y el eje “c” se reconoce en dirección análoga al eje “c” de las micas (Jones y Galán 1988). Este hecho crea una diferencia respecto a la estructura típica de los filosilicatos, la asemeja a la disposición de las cadenas anfíólicas y genera los amplios canales que le otorgan gran capacidad absorbente y baja densidad (2 gr/cm^3) (Besoain 1985). Esta última particularidad es la principal característica que la hace apta para su utilización en la industria petrolera, en remediación de derrames, principalmente de hidrocarburos, en el mar, entre otras.

La sepiolita constituye uno de los minerales arcillosos con mayor área superficial (aproximadamente $300 \text{ m}^2/\text{gr}$), lo que permite la adsorción de agua, líquidos polares, iones y otras moléculas. Esta particular hidrofiliidad se debe a la presencia de centros de adsorción activos sobre su superficie como por ejemplo, átomos de oxígeno en la capa tetraédrica, moléculas de agua en coordinación con los iones Mg^{2+} en los ejes de la estructura y principalmente, por los grupos silanoles (SiOH), resultado de la ruptura de los enlaces Si–O–Si. Los usos más frecuentes comprenden desde fotocatalisis (Aranda *et al.* 2008), adsorción de metales pesados (Dogan *et al.* 2008), soporte de nanopartículas metálicas con biocida (Cubillo *et al.* 2006), propiedades plasmáticas, soporte de vacunas

(Ruiz-Hitzky *et al.* 2009) y conductores electrónicos (Gómez Avilés *et al.* 2007). Otras de las aplicaciones importantes de este mineral son su uso como refuerzo (Bokobza *et al.* 2004) o estabilizador térmico (García *et al.* 2009) en nanocompuestos de base polimérica.

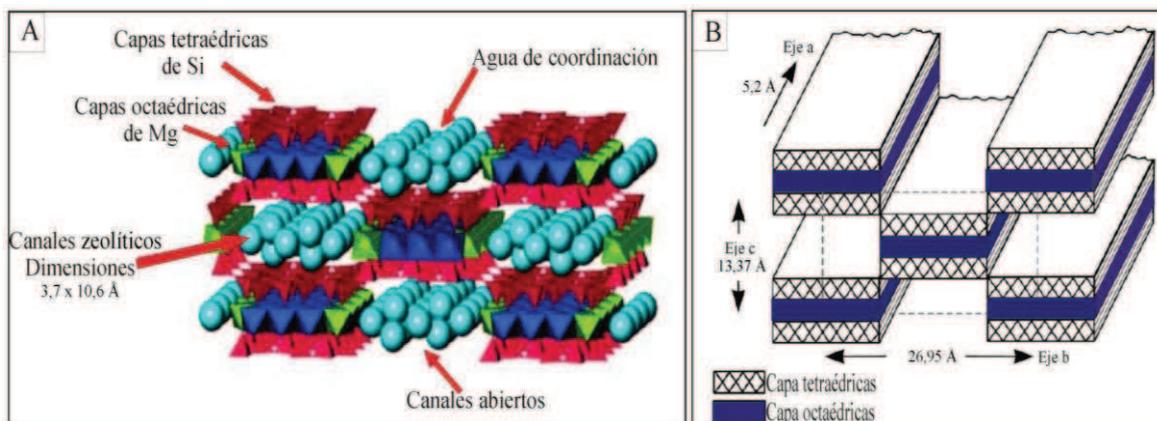


Figura 2.9: A. Estructura de sepiolita. Modificado de Martin Vivaldi *et al.* (1971).

La sepiolita es un silicato de magnesio hidratado, su fórmula teórica, según Brauner y Preisinger (1956) es $\text{Si}_{12}\text{O}_{30}\text{Mg}_8(\text{OH})_2(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, y la de la palygorskita según Bradley (1940) $\text{Si}_8\text{O}_{20}\text{Al}_2\text{Mg}_2(\text{OH})_2(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Son numerosos los trabajos publicados sobre los límites composicionales de sepiolita y palygorskita. Desde los más antiguos, de Brauner y Preisinger (1956) sobre sepiolita, o los de Bradley (1940) sobre palygorskita, ha habido muchos autores que han aportado datos al respecto. Entre ellos se pueden destacar los trabajos de Drit y Sokolova (1971); Vivaldi y Robertson (1971); Paquet *et al.* (1987); Newman y Brown (1987); Galán y Carretero (1999). En general, todos coinciden en que la sepiolita es el término trioctaédrico con ocho posiciones octaédricas ocupadas, fundamentalmente por Mg, con escasas sustituciones octaédricas, mientras que la palygorskita, es el término intermedio entre di y trioctaédrico (80% de ocupación octaédrica), cuya capa octaédrica contiene principalmente Mg, Al y Fe, con una relación R2/R3 próxima a 1, y sólo 4 de sus 5 posibles posiciones octaédricas ocupadas. Recientemente, García Romero *et al.* (2004) citaron una palygorskita muy rica en Mg, con 4,36 cationes octaédricos. Gionis *et al.* (2006), describen una palygorskita muy rica en Fe, mientras que García Romero y Suárez (2010) sugieren la existencia de sepiolitas ricas en aluminio. Esto parece indicar la existencia de términos que quedan fuera de los límites composicionales admitidos hasta el momento.

Recientemente, Suárez *et al.* (2007) han propuesto una clasificación para palygorskita en tres tipos: Tipo I, correspondiente a la más aluminica. Se trata del término

más dioctaédrico, con similar contenido en Mg y Al, y una composición muy próxima a la teórica. Tipo II, con menor proporción de Al^{VI} y mayor de Mg que el teórico, un número de cationes octaédricos próximo a 4 y por lo tanto, una posición octaédrica vacante. Tipo III: son las más magnésicas y más trioctaédricas de todas. En este caso el número de cationes octaédricos es mayor de 4, por lo tanto tiene menos de 1 posición octaédrica vacante.

Diferentes autores como Paquet *et al.* (1987); Galán y Carretero (1999), entre otros, consideraban que existía una laguna composicional entre sepiolita y palygorskita. Sin embargo, de acuerdo con los datos obtenidos en el trabajo de García Romero y Suárez (2010), se puede afirmar que no hay laguna composicional entre ambos minerales. Al contrario, ambos grupos muestran una variación continua entre los términos magnésicos correspondientes a la sepiolita y los más alumínicos de la palygorskita.

2.4.1 Génesis de la sepiolita

La sepiolita no es un mineral muy difundido en la naturaleza pero se la puede encontrar en una amplia variedad de ambientes. Se la identificó en suelos, en sedimentos lacustres y continentales, en mares poco profundos, en depósitos salinos y carbonáticos y asociada con rocas ígneas (Besoain 1985):

1- *Presencia en suelos:* La génesis de estos minerales en los suelos exige un medio fuertemente alcalino, con abundancia de sílice y poco aluminio. En este caso la formación de sepiolita se puede producir en dos situaciones diferentes, aunque ambas están relacionadas con la infiltración del agua entre los sedimentos del suelo. La primera de ellas tiene lugar en la superficie por el aporte de magnesio a partir del agua que se infiltra. La segunda es algo distinta, ya que el material rico en magnesio no es el agua que se infiltra sino la arcilla que forma el suelo. Este proceso de formación se produce a mayor profundidad que el anterior, pero también depende de las condiciones de aridez reinantes en la zona (Besoain 1985).

2- *Presencia en sedimentos:* La sepiolita y la palygorskita se encuentran frecuentemente en cuencas cerradas, evaporitas o depósitos lacustres, y se reconocen en depósitos del Terciario y del Paleozoico tardío y con frecuencia, se los describió en depósitos salinos y carbonáticos del Mesozoico y Terciario (Velde 1977).

3- *Asociado a rocas ígneas*: Estos minerales se encuentran en venillas o como alteración de estas rocas en condiciones hidrotermales (Singer 1979; Velde 1985). Sin embargo, Velde sostiene que este mineral sólo se forma a bajas temperaturas y que se genera como una sustitución de un mineral pre-existente o por precipitación de una solución obtenida por la alteración de la roca de caja.

Una de las zonas más ricas en sepiolita de la Península Ibérica se localiza en la Comunidad de Madrid. La mina Tolsa, a pocos metros del borde urbano de Madrid, es el mayor yacimiento en explotación de sepiolita conocido en el mundo occidental.

En Argentina no existen yacimientos que comercialicen este mineral y los ejemplos de sepiolita están relacionados en su mayoría a rocas carbonáticas, asociados con depósitos de dolomita.

En la provincia de Río Negro, se ha reconocido la presencia de sepiolita en dolomías y mármoles dolomíticos. Hayase *et al.* (1970) menciona el primer hallazgo de sepiolita en Argentina en un yacimiento de rocas calcáreas, mina Cecchi, en la provincia de Río Negro. Deguillen (1977), hizo la mención de la cristalización de sepiolita en venillas en yacimientos calcáreos de Aguada Cecilio, asociada con yeso, calcita, ópalo y tridimita. En Mina La Adela, provincia de Río Negro, la sepiolita fue descrita por primera vez por Maiza y Marfil (1993) y luego por Cortelezzi *et al.* (1994).

En el nordeste de la provincia de Chubut, la sepiolita se desarrolla en suelos, en las planicies de los rodados patagónicos. Está asociada a cuarzo, feldespato y calcita. La fracción está representada además por paligorskita, esmectitas magnesianas e illita (Bouza *et al.* 2004).

No se menciona la presencia de este mineral en otros sectores de Argentina, ni en otros ambientes de formación. Sin embargo numerosos autores estudiaron sus aplicaciones industriales.

2.4.2 Analogía con las fibras de asbestos

La sepiolita es un mineral que genera polémica científica sobre su toxicidad y existe la posibilidad de que sea incluida, como el amianto, en futuras leyes restrictivas (Rodríguez 2004). La morfología de las fibras presenta analogía con las fibras de asbestos y su influencia en la salud humana ha sido estudiada por diversos autores. La diferencia de

la sepiolita Argentina con la de otras partes del mundo es que presenta un desarrollo cristalino considerable.

Es importante tener en cuenta que estas fibras, por su morfología, pueden generar riesgos para la salud y ser potencialmente dañinas para seres humanos y animales. En 1988, se generó un problema de riesgo de salud ambiental, cuando el Consejo de Consumidores de Alemania reveló la presencia de fibras microscópicas similares a las de amianto en siete de los productos europeos de arena para gatos. A partir de allí se sugirió que la inhalación de las fibras que contenían estos productos podría conducir al desarrollo de tumores de pulmón, como los generados por la inhalación de asbestos. Los minerales fibrosos que contenían estos productos eran sepiolita y paligorskita (Galán 1996).

O'Driscoll (1992), menciona trabajos de investigación realizados en relación a la toxicidad de la sepiolita. El primero fue llevado a cabo en 1978 por el Consejo de Investigaciones de la Unidad de Neumoconiosis, en Penarth (Reino Unido) y posteriormente en el Instituto de Medicina e Higiene de la Universidad de Düsseldorf, llegando a la conclusión de que las muestras de sepiolita de origen español se encontraban fuera del rango nocivo para la salud humana. En 1981, en Gran Bretaña, el Consejo Ejecutivo de Salud y Seguridad clasificó a la sepiolita como “polvo perjudicial o molesto”, sin embargo no se había demostrado aún su nocividad. La oficina federal de salud de la ex Alemania Occidental Federal informó que la arena para gatos, basada en sepiolita, era inofensiva. Experimentos llevados a cabo en la Florida y Georgia (Estados Unidos) en empleados en la minería de sepiolita y fábricas llevó a la IARC (Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer, 1987) a concluir que no era clara la evidencia de desarrollo de carcinogénesis con paligorskita o sepiolita en seres humanos.

Sin embargo, trabajos como los de Pott *et al.* (1990) y Wagner *et al.* (1987) quienes estudiaron los efectos de la inhalación de sepiolita y paligorskita en ratas, demostraron que se generaban mesoteliomas por exposición a un número significativo de fibras superiores a 5-6 μm de longitud.

Más recientemente, Santarén y Álvarez (1994) reportaron los resultados epidemiológicos de experiencias realizadas con animales, que implicaban inhalación, inyección intrapleural e inoculación intraperitoneal y diferentes experimentos *in vitro* a partir de la sepiolita de origen español. Los resultados fueron siempre negativos, mostrando una baja actividad biológica intrínseca de este mineral y la ausencia de enfermedades relacionadas con la exposición. Por lo tanto, la sepiolita explotada por la

empresa Tolsa no sería cancerígena. Sin embargo, otras sepiolitas de origen no-sedimentario (con mayor cristalinidad y fibras más extensas), tales como las de China y Finlandia, han demostrado tener una alta actividad biológica intrínseca en los animales (Galán 1996).

La actividad carcinogénica de estos minerales parecería ser dependiente principalmente de sus propiedades físico-químicas (grupos silanol), de la cristalinidad y la longitud de las fibras, que en ocasiones, está relacionado a su génesis. Sin embargo, su potencial efecto negativo en la salud humana debe ser evaluado individualmente para cada depósito a partir de datos epidemiológicos y de los resultados de ensayos con animales (Galán 1996).

A partir de los estudios realizados a nivel mundial de la sepiolita, tanto por sus aplicaciones industriales como por su posible toxicidad, se plantea la necesidad de estudiar y analizar las características de los depósitos que contengan sepiolita en la Argentina, para poder discernir sobre su posible efecto nocivo ambiental. Además de estudiar los yacimientos donde se encuentran alojados estos minerales por su potencial importancia económica, relacionado a su capacidad de utilización en un sinnúmero de productos comercializables y complementos para muchas industrias. Esto es de sumo interés ya que la industria de la sepiolita en nuestro país es desconocida y podría ser una actividad comercial interesante.

2.5 Exposición de animales de laboratorio a minerales asbestiformes

El aspecto, la forma y las dimensiones de las fibras de asbestos pueden variar notablemente dependiendo de la procedencia, de las características de los productos y de los materiales industriales que las contienen (Frank 1993).

Por todas sus propiedades, las fibras de asbestos se consideran biopersistentes, es decir, permanecen mucho tiempo por ejemplo en el tejido pulmonar, con el riesgo de patogenicidad que ello conlleva (Abú-Shams y Pascal 2005).

Organismos tales como el Departamento de Salud y Servicios Humanos (DHHS), la Organización Mundial de la Salud (OMS/WHO) y la Agencia de Protección Ambiental (Environmental Protection Agency - EPA) de EEUU han determinado que las fibras de asbestos son carcinógenas para las personas (ATSDR 2001). La OMS considera que hay

suficiente evidencia para calificar a todos los tipos de asbestos como carcinogénicos para humanos y animales.

Numerosos estudios epidemiológicos, que comenzaron a principio del siglo pasado, están relacionados a estos minerales y su incidencia en la salud humana. La exposición al amianto provoca enfermedades pulmonares y mesoteliomas malignos (Sánchez *et al.* 2009). El primer caso registrado asociado con enfermedades pulmonares relacionado a los asbestos fue en 1899 (Murray 1907), aunque no se vinculó con la enfermedad hasta 1927, año en que se utilizó por primera vez el término asbestosis pulmonar y mencionó la diferencia con otras neumoconiosis (Marín Martínez y Clavera 2005).

Ross *et al.* (1993), fue uno de los primeros investigadores en llegar a la conclusión de que no todas las formas de asbestos son igualmente cancerígenas o deletéreas para la salud. Estudios similares indican que el crisotilo se puede romper o quebrar con mayor facilidad en fibras más cortas, y por tanto puede ser eliminado más fácilmente por los pulmones, en cambio los anfíboles son menos solubles en los fluidos corporales y no pueden ser eliminados tan fácilmente por el cuerpo (van Oss *et al.* 1999; Churg *et al.* 1989).

El amianto o asbesto es peligroso por su morfología y no por su composición química. Valeyre y Letourneaux (1999), mencionan que entre los factores que influyen en la peligrosidad de los asbestos, tienen más importancia la durabilidad de las fibras y su persistencia en el organismo (biopersistencia). La durabilidad está determinada por la composición química de la fibra y se refiere a la resistencia a disolverse en los fluidos orgánicos. La durabilidad para el asbesto es de unos 100 años o más, clasificándose por orden de mayor a menor: anfíboles, crisotilo, y posteriormente fibras orgánicas que reemplazaron a los asbestos como cerámicas refractarias, lana de roca, lana de escoria y fibra de vidrio. Se cree que este factor para las fibras no asbestiformes es de unos diez años. El segundo factor es la biopersistencia. Este es el tiempo de permanencia dentro del cuerpo humano que va a depender de la durabilidad y de la morfología de la fibra. Otros factores importantes que se pueden mencionar son la dimensión de la fibra, (sólo las más largas y estrechas, con diámetro menor de 3 micrones, llegan al alvéolo), la concentración de amianto en el aire, el tiempo de exposición, el ritmo respiratorio (asociado a las condiciones de trabajo y que, junto con la concentración y el tiempo de exposición, condicionan la dosis efectiva o real que recibe el trabajador), el efecto sinérgico del humo

de tabaco, (que aumenta el riesgo de contraer cáncer de pulmón) y por último la friabilidad, capacidad de un material de liberar las fibras de amianto que contiene.

En 2006 Marinaccio y colaboradores, exponen que entre las principales fuentes de exposición a los asbestos se destacan la laboral, la doméstica y la ambiental. En la **laboral**, generalmente las fibras pueden liberarse al aire al perturbar los materiales que lo contienen. Los individuos expuestos a altos niveles de asbesto, trabajan en la minería de estos minerales, en las industrias de construcción y automovilística, especialmente en los procesos de reparación y demolición. La **doméstica** está relacionada a la inhalación del aire contaminado por asbesto que afecta a individuos no expuestos laboralmente a este material. Éste llega al hogar por vía indirecta y se da en los familiares de esos trabajadores, cuando entran en contacto con las fibras que quedan en la ropa de trabajo. Y por último la **ambiental**, afecta principalmente a las personas que residen cerca de un punto de emisión de asbesto e inhalan el polvo disperso en el aire. Las fibras pueden pasar al aire o al agua no sólo debido a causa de los productos de asbesto manufacturados sino también por la degradación de depósitos naturales. El agua potable puede contener asbesto procedente de fuentes naturales o de tuberías de fibrocemento que lo contienen. Las fibras y las partículas de diámetro pequeño pueden permanecer suspendidas en el aire por mucho tiempo y ser transportadas largas distancias por el viento y el agua antes de depositarse. Las fibras de asbesto no pueden movilizarse a través del suelo permaneciendo inalteradas durante mucho tiempo dado que no son degradadas a otros compuestos (Mossman *et al.* 2007).

El asbesto puede pasar al aire en forma de fibras simples, agregados de fibras o como agregados de fibras y partículas. Al ser inhaladas, atraviesan las vías respiratorias, y las que superan el sistema mucociliar pasan al alvéolo donde pueden ser englobadas por los macrófagos, eliminadas por vía linfática o producir efectos fibrosantes u oncogénicos. Los distintos tipos de fibras de asbesto difieren en sus características físicas y químicas, determinando el riesgo de patogenicidad. La toxicidad de las fibras de asbesto está relacionada con su configuración fibrosa, ya que el asbesto pulverizado no produce enfermedad. La capacidad de las fibras para producir patología parece depender de su diámetro aerodinámico, longitud y del tiempo que permanezcan en los tejidos. Las fibras de mayor diámetro se depositan en nariz, tráquea y grandes bronquios, siendo eliminadas por el sistema mucociliar. Las de menor diámetro, progresan, llegando a bronquiolos respiratorios. En estudios experimentales en animales, se ha visto que las fibras cortas (menores de 5 μm), tienen una actividad biológica menor que las más largas (Abú-Shams y

Pascal 2005). Se considera que las fibras largas que llegan a los alvéolos tienen mayor patogenicidad por su menor aclaramiento. Por su configuración, las fibras de crisotilo, largas y enrolladas, son retenidas con más facilidad en los bronquios proximales por el sistema mucociliar, mientras que las fibras de anfíboles, cortas y rígidas, alcanzan los espacios bronquioloalveolares (Rigarti *et al.* 2003).

Los principales efectos sobre la salud, derivados de la exposición al asbesto son: la asbestosis (fibrosis pulmonar), el cáncer de pulmón, el mesotelioma maligno (pleural o peritoneal) y las placas pleurales (Roggli y Vollmer 2008). El estudio mineralógico de los asbestos es un aspecto esencial para evaluar su riesgo en la salud humana determinado por la morfología de las fibras, su quimismo y resistencia a los procesos de degradación natural.

2.5.1 Asbestosis

La asbestosis, es para algunos autores, una silicatosis progresiva e irreversible, causada por la inhalación de fibras de asbesto. Silicatosis es un término general referido a ciertos trastornos que surgen de la inhalación de silicatos sin contenido de sílice libre. Otros autores engloban la asbestosis en el capítulo de la neumoconiosis y la catalogan como una neumoconiosis producida por el asbesto (Dement *et al.* 1987). La asbestosis es una fibrosis pulmonar intersticial difusa, progresiva, adquirida por la exposición al asbesto (Figura 2.10A, B y C), capaz de producir la muerte en individuos expuestos a altos niveles durante largos períodos de tiempo. Su evolución es lenta pudiendo pasar un tiempo de 20 años o más entre la exposición a las fibras de asbesto y el comienzo de la enfermedad. Se puede decir que el tiempo de latencia está relacionado al tiempo transcurrido entre el comienzo de la exposición y la detección de signos de asbestosis que es inversamente proporcional al nivel de exposición.

Las fibras inhaladas causan irritación y lesiones en los tejidos pulmonares, que hacen que se produzcan cicatrices que ocasionan insuficiencia respiratoria. También aparece tos y dilatación del corazón (Lauwerys 1994).

Mossman y Churg (1998) explican que el desarrollo de asbestosis depende de:

- 1- Las propiedades físicas y químicas de las partículas que condicionan su depósito, aclaramiento, reactividad biológica y biopersistencia.

- 2- Concentración de fibras: los estudios de carga de fibra en pulmón han mostrado que existe relación entre una alta concentración de fibras retenidas y el desarrollo de asbestosis.
- 3- Factores relacionados con el huésped, que incluyen depuración pulmonar, estado inmunológico y existencia de una variabilidad individual en mecanismos antioxidantes.
- 4- Otros factores extrínsecos, como el hábito tabáquico. El humo del tabaco se ha asociado a un aumento en la progresión de asbestosis. Estudios experimentales sugieren que el tabaco aumenta la retención de fibras.

Las fibras penetran en el organismo por vía inhalatoria alcanzando, las de menor tamaño ($<3\mu\text{m}$), las vías aéreas inferiores. Las fibras largas y enrolladas del crisolito favorecen su interceptación en los bronquiolos menos periféricos. Con las fibras cortas, rectas y rígidas de los anfíboles ocurre lo contrario (Villanueva *et al.* 1999).

Tras el depósito de partículas sobre las superficies alveolares, se inicia el proceso de depuración o aclaramiento alveolar. Kamp y Weitzman (1999) han descrito varias vías de depuración:

- Eliminación de macrófagos cargados de polvo hacia las vías aéreas ciliadas.
- Interacción con las células epiteliales y transferencia de partículas libres a través de la membrana alveolar.
- Fagocitosis por macrófagos intersticiales.
- Secuestro en el área intersticial y transporte a los ganglios linfáticos.

Durante la depuración alveolar, las partículas pueden sufrir cambios físicos y químicos, por ejemplo revestimiento de material ferroproteico (cuerpos de asbesto). Inicialmente se produce una alveolitis por macrófagos alveolares activados que liberan quimiotaxinas, factores de crecimiento de fibroblastos y proteasas. Las quimiotaxinas atraen a los neutrófilos y junto con los macrófagos liberan oxidantes capaces de oxidar las células epiteliales y los factores de crecimiento de fibroblastos consiguen acceder al intersticio. Las partículas minerales actuarían como sustrato catalítico para la génesis de radicales oxidantes: especies reactivas de oxígeno (ROS) y especies reactivas de nitrógeno (RNS), asociadas a la producción de daño celular, daño del ADN, mutagenicidad y apoptosis (Kamp y Weitzman 1999).

La patogenia de los asbestos, probablemente derive de la interacción a largo plazo entre la producción persistente de radicales libres y la expresión de citoquinas, factores de crecimiento y otras sustancias celulares inflamatorias (Kinnula 1999).

Se han descrito distintos tipos de reacciones celulares: Una inflamatoria transitoria sin lesión, otra de retención baja, con cicatriz fibrótica limitada a las vías aéreas distales y por último una reacción inflamatoria alta debida a la exposición continuada y a la escasa depuración de las fibras más largas. La inflamación y la lesión son continuas desde el momento de la exposición, pasando por una fase de latencia o subclínica hasta el desarrollo de la enfermedad. La asbestosis puede progresar después de identificada la enfermedad e interrumpida la exposición, sin embargo, datos experimentales apoyan el concepto de la asbestosis no progresiva asociada a una exposición de inducción leve y a una interrupción de la exposición al identificarse la enfermedad (Marín Martínez y Clavera 2005).

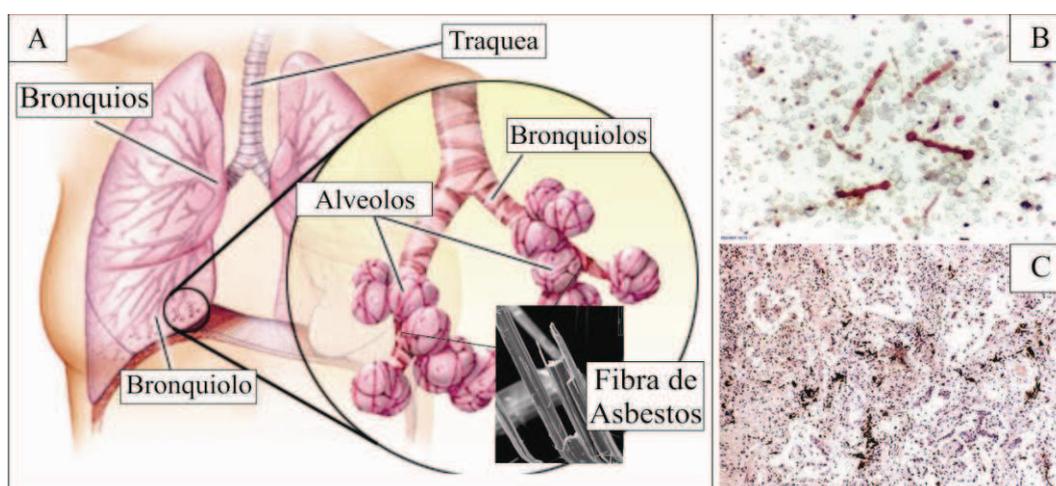


Figura 2.10: A. Esquema del sector donde se desarrolla la asbestosis dentro de los pulmones (zona de alvéolos donde se localizan las fibras). B. Cuerpos de asbestos en una preparación microscópica, previa digestión del tejido pulmonar. C. Asbestosis pulmonar. Fibrosis intersticial incipiente con infiltración linfocitaria y numerosos cuerpos de asbestos (en negro). Hematoxilina, x 80 (Heffner y Klein 2008).

En cuanto a las patologías pleurales existen dos tipos de enfermedades: las benignas que desarrollan **placas pleurales** y las malignas en forma de **mesotelioma**. Ambas se van convirtiendo en las patologías más frecuentes, en lo que respecta a los asbestos, al estar asociadas a un menor grado de exposición.

2.5.2 Placas pleurales

Son lesiones fibrosas localizadas en la pleura parietal. Es la patología pleural más precoz después del derrame pleural benigno. Se pueden empezar a observar a los 15 años

de exposición, aunque son más comunes a partir de los 20-30 años. Son habitualmente asintomáticas, aunque sean relativamente extensas. Se trata de lesiones circunscritas formadas por tejido fibroso, hipocelulares y colagenizadas, habitualmente múltiples y localizadas preferentemente en la pleura parietal que recubre las costillas y en las cúpulas diafragmáticas. Son focos bien definidos, grisáceos, de tejido fibroso acelular. Su superficie puede ser lisa o aparecer nodulaciones finas o groseras, de diferentes formas. Este tejido fibroso está localizado entre la capa elástica de la pleura parietal y la capa mesotelial. Suelen ser bilaterales pero no simétricas y calcifican con frecuencia, sobre todo en lesiones de larga evolución. Las calcificaciones se inician como un punteado fino, irregular, que va coalesciendo, llegando a formar pequeñas placas densas, de 1 a 4 cm de longitud, de bordes irregulares (Boldú y Eguía 2005). En la Figura 2.11A se muestra un esquema de un sistema pulmonar normal comparado con la Figura 2.11B en la cual se observa la localización de enfermedades generadas por asbestos, entre las que se destaca las placas pleurales.

Estas placas pueden aparecer hasta en un 50% de los trabajadores expuestos y en un 2,3% de la población general masculina de Estados Unidos, aumentando su incidencia con el número de años de exposición. Se considera un marcador de la carga de exposición y su presencia puede aumentar el riesgo de padecer tanto asbestosis como mesotelioma, en este caso no por degeneración maligna de la placa sino por el riesgo asociado a la carga de asbesto (Miller y Zurlo 1996).

2.5.3 Mesotelioma maligno

El mesotelioma es un tumor raro, maligno del mesotelio (fina membrana que rodea al pulmón y a otros órganos internos), que puede asentar en pleura, cavidad peritoneal y pericardio (Figura 2.11B). En la Figura 2.11C se observa un corte histológico de células mesoteliales atípicas anidadas y en proliferación formando, en algunos sectores, estructuras tubulares. El mesotelioma más frecuentes es el pleural, el peritoneal representa menos del 25% y el pericárdico es raro (Lee *et al.* 2002). El mesotelioma aparece con independencia del hábito tabáquico (Sinninghe-Damsté *et al.* 2007).

Habitualmente es diagnosticado en la quinta década de la vida, con un claro predominio en el sexo masculino, debido esto último a su relación con la exposición laboral al amianto. Su incidencia ha aumentado en Europa, afectando a la cohorte de

varones nacidos entre 1945 y 1950 (Peto *et al.* 1999), si bien la incidencia varía de forma considerable en zonas geográficas distintas, reflejando la posibilidad de exposición ambiental y ocupacional al amianto. Hay que destacar también que la incidencia aumenta de manera lineal en relación con la intensidad de la exposición, pero de manera exponencial respecto al tiempo transcurrido desde la primera exposición (Fernández Infante y Michel 2005).

Como ya se ha mencionado, las fibras de asbesto pueden presentar hábitos fibrosos “curvilíneos”, como es el caso del crisotilo y “rectilíneos” como la crocidolita. Esta última, es la variedad de asbesto que más mesotelioma produce, siendo éste el principal implicado en la patogenia tumoral al ser transportado hacia la periferia del pulmón y entrar en contacto con la superficie pleural, mientras que el crisotilo permanece en las vías aéreas centrales y son eliminadas con mayor facilidad. El período de latencia entre la exposición inicial y la muerte de la persona varía ampliamente, siendo la media de 48 años (Bianchi *et al.* 1997). A su vez, exposiciones mínimas al amianto en cortos períodos de tiempo son suficientes para contraer un mesotelioma, pero para que se manifieste la enfermedad tienen que pasar muchos años (Nishimura y Broaddus 1998).

En general, el pronóstico de los pacientes con mesotelioma no es bueno, con una media de supervivencia tras el diagnóstico de 8 a 12 meses (Van Gelder *et al.* 1994) y depende en mayor medida de los “factores pretratamiento” que del efecto de las intervenciones terapéuticas realizadas.

2.5.4 Cáncer de pulmón

El asbesto se encuentra entre los más importantes carcinógenos humanos. Entre 1940 y 1980, 27 millones de personas estuvieron potencialmente expuestas al mismo en EEUU, de las cuales 18 millones tuvieron exposiciones excesivas equivalentes a 2 meses de trabajo en manufactura primaria de asbesto (Nicholson *et al.* 1982). En EEUU, de los 10.000 casos anuales de cáncer de pulmón de origen laboral, se cree que la mitad son secundarios del amianto (Steenland *et al.* 1996), siendo el cáncer de pulmón el principal relacionado con este agente, constituyendo el 20% de las muertes de los expuestos (Lemen *et al.* 1980). Al menos el 4% de todos los cánceres es atribuible a la exposición al asbesto (Rugo y Fischman 1997).

En 1935 se demostró la relación entre la exposición al asbesto y el cáncer de pulmón cuando se presentaron tres casos en trabajadores que tenían asbestosis. En 1947 Merewether informó de 365 fallecidos que habían padecido asbestosis, de los cuales 65 (17,8 %) también habían tenido cáncer de pulmón como se había demostrado en la autopsia. Este porcentaje resultó ser muy elevado cuando se comparó con la prevalencia de cáncer de pulmón en personas que padecían silicosis (1,3 %). A pesar de la sospecha de que el asbesto estaba implicado en el riesgo de padecer cáncer de pulmón, el primer estudio epidemiológico detallado que pudo demostrar esta asociación fue publicado en 1955 por Richard Doll. Consistió en el seguimiento de 113 trabajadores del sector textil de asbesto que estuvieron empleados durante más de 20 años. Entre ellos aparecieron 11 cánceres pulmonares cuando se esperaba que solamente ocurriera 1, teniendo en cuenta la mortalidad por esta enfermedad, en la población general de Inglaterra y Gales.

Clínicamente no se diferencia del cáncer de pulmón de otro origen, pudiendo darse cualquier tipo histológico, aunque existe mayor frecuencia de adenocarcinoma. La crocidolita es el más cancerígeno de los asbestos, aunque todos pueden producir cáncer. El período de latencia entre la exposición y la enfermedad suele ser de diez a veinte años. Está descrito que a mayor exposición, mayor riesgo, aumentando la incidencia con altos niveles de exposición, aunque sea en cortos períodos y mostrando un incremento con la duración de la exposición (Albin *et al.* 1999). En la Figura 2.11B, se observa la zona del pulmón donde se desarrolla el cáncer y en la Figura 2.11D se observa un corte de histológico de un cuerpo de asbestos que genera el cáncer.

Los niveles de asbesto en el aire que conducen a enfermedad del pulmón dependen de varios factores: Duración de la exposición, tiempo transcurrido desde el comienzo de la exposición y si es fumador. Algunos de los síntomas que aparecen son pérdida de apetito y de peso, cansancio, dolor torácico, hemoptisis de sangre. El riesgo de cáncer de pulmón se incrementa notablemente si la exposición al asbesto se combina con el hábito tabáquico (Luis *et al.* 2009).

Rodríguez (2004), realizó un trabajo en el que menciona que en nuestro país no existen datos oficiales sobre patología asociada al asbesto ya que no se encuentran incorporadas dentro del Sistema Nacional de Vigilancia Epidemiológica del Ministerio de Salud como enfermedades de notificación obligatoria. Los datos estadísticos del Ministerio de Salud sobre mortalidad, muestran que los tumores malignos ocupan el segundo lugar, entre todas las causas de muerte, con un peso del 20%. A su vez los tumores malignos de

pulmón son alrededor del 16% del total. La Dirección de Estadísticas e Información de Salud ha elaborado los datos existentes sobre los tumores malignos de pleura para el período 1993 a 2000 con la discriminación a partir de 1997, al incorporarse la CIE-10 (Clasificación internacional de enfermedades), de los mesoteliomas de pleura. Se menciona un promedio de 80 casos anuales para el período estudiado con una leve preponderancia para el sexo masculino (55 %) sobre el femenino (45 %). La distribución por edades muestra un mayor incremento de los mesoteliomas a partir de los 45 años mientras el número de tumores malignos de pleura en general comienza a incrementarse a partir de los 55 años. Por su parte el 75% de los casos están concentrados en las cuatro jurisdicciones más densamente pobladas del país: Capital Federal y Provincias de Buenos Aires, Córdoba y Santa Fe (Boletín N° 95 del Ministerio de Salud de la República Argentina 2001).

Los datos que existen en Argentina acerca de estudios patológicos relacionados con asbestos, son aislados. Algunos profesionales en neumonología u oncología han realizado un relevamiento de casos que se han dado en establecimientos de salud, posiblemente relacionados a enfermedades con asbestos.

Matos *et al.* (1997), realizaron un Atlas de mortalidad por cáncer en Argentina entre 1989–1992, en el cual mencionan casos y controles de cáncer de pulmón, en Buenos Aires, con medida de exposición ocupacional en un total de 600 individuos (200 casos y 400 controles) encontrándose exposición al asbesto en el 20% (tanto de casos como de controles).

El segundo estudio fue realizado por Labatte (1994), entre los años 1984 y 1992, con 56 personas expuestas al amianto que se presentaron espontáneamente por sus síntomas respiratorios. 51 hombres y 5 mujeres, 22 de los cuales trabajaban directamente con amianto.

Casado (1999), realizó un análisis respecto a los pacientes que tenían cáncer de pulmón encuestándolos respecto de las tareas que realizaban y evaluando su exposición laboral. De los 15 pacientes con mesotelioma pleural por asbesto que observó a lo largo de 10 años (sobre 1000 pacientes atendidos), 7 eran fumadores, 6 no fumadores y no se tenían datos de dos. El tiempo de exposición al asbesto era aproximadamente, de 15 años, con un rango que variaba entre 4 y 23 años y con un período de latencia, hasta la aparición de la neoplasia muy largo, alrededor de 20 años, con un rango entre 10 y 30 años. La media de edad estaba alrededor de los 50 años, siendo el caso más joven el de persona de 30 años de edad que había desarrollado cáncer de pulmón luego de haber trabajado como

estibador de asbesto en el puerto. El 98 % de los casos de mesotelioma estaban vinculados a la exposición al asbesto.

Es importante destacar, como expone en su trabajo Rodríguez (2004), que con la sanción de la legislación laboral que se puso en vigencia en el año 1996, enfermedades ocupacionales como placas pleurales, fibrosis pulmonar, cáncer de pulmón y mesotelioma pueden ser adjudicados a la exposición al asbesto.

Los exámenes de salud, obligatorios por ley, estipulan los estudios necesarios para detectar esta patología (examen clínico y pruebas funcionales respiratorias anuales y rayos X de tórax bianual). Sin embargo, el sistema aún no ha arrojado datos estadísticos significativos respecto a enfermedades profesionales por exposición al asbesto.

A los inconvenientes ya señalados, que dificultan una buena vigilancia epidemiológica ocupacional, se debe añadir deficiencias de diagnóstico, y falta de datos sobre la historia laboral, en una enfermedad con una latencia tan prolongada que exige un interrogatorio minucioso y específico sobre todos los trabajos realizados y no solamente del último. Una mejor capacitación profesional, dará lugar una mejor comprensión del peso que tiene el asbesto en el desarrollo de ciertas neumopatías como carcinoma de pulmón y mesotelioma pleural (Rodríguez 2004).

A partir de la prohibición de estos minerales se han utilizado diferentes sustituyentes del amianto, como por ejemplo, fibra de vidrio, fibra de carbono y fibra cerámica, hoy muy utilizada por su gran resistencia térmica, bajo peso específico y fácil manipuleo. Existen en la actualidad pocos trabajos que consideran la toxicidad de estos materiales y demuestran que generan daños en el organismo, por lo cual no existen leyes restrictivas para su uso y comercialización. Esto hace necesario evaluar el potencial daño de los materiales sustituyentes comparando con los generados por los minerales de naturaleza asbestiforme.

Existen otros minerales que presentan características fibrosas análogas a los asbestos y se han utilizado como sustitutos de los mismos. La sepiolita es uno de ellos. Presenta un hábito fibroso similar al crisotilo, con fibras curvadas y fácilmente tejibles. Es un mineral utilizado en numerosos productos comerciales e industriales generalmente relacionados con aplicaciones de absorción de moléculas orgánicas. Es por esto, que este material es una de las sustancias que genera polémica científica sobre su toxicidad y, como ya se mencionó, es posible que sea incluido, como el amianto, en futuras leyes restrictivas (Rodríguez 2004). Estudios realizados en ratas, determinan que fibras de sepiolita-

paligorskita mayores a 5 μm , pueden comportarse como un posible carcinógeno en humanos. Sin embargo, las pruebas de carcinogenicidad de fibras largas de sepiolita en animales de experimentación son limitadas (IARC 1997).

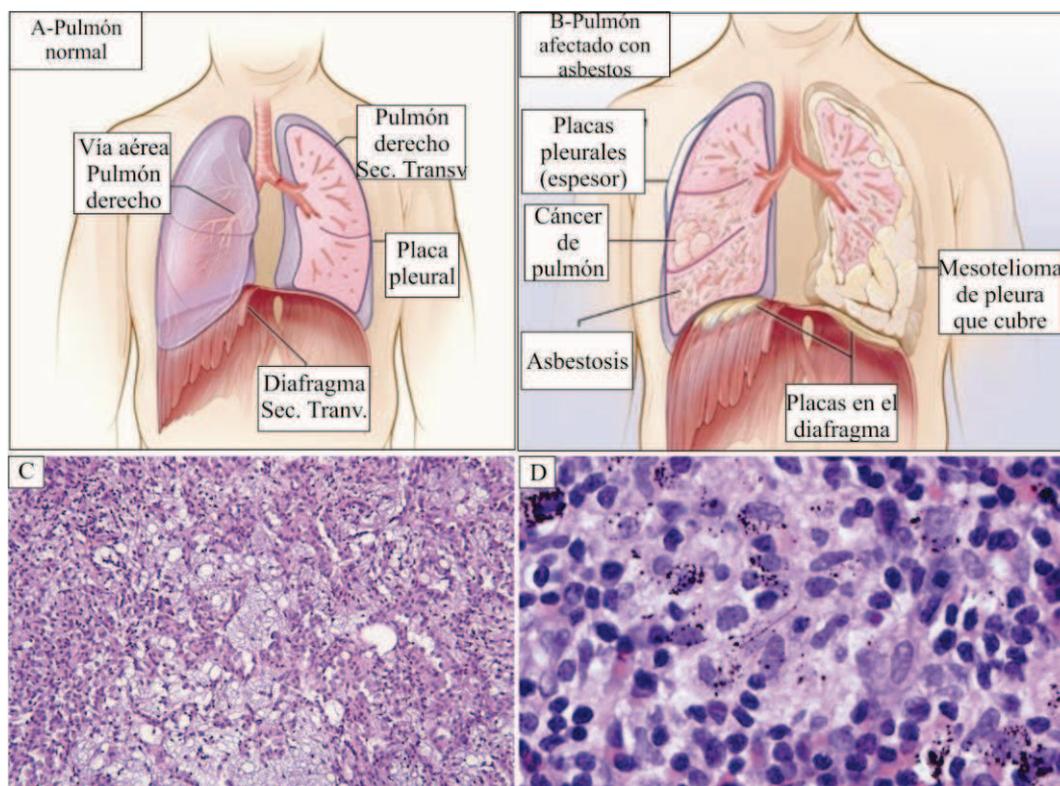


Figura 2.11: A. Esquema de un sistema pulmonar normal. B. Localización de enfermedades generadas por asbestos. C. Corte histológico de nidos de células mesoteliales atípicas formando en algunos sectores estructuras de tipo tubular. D. Cuerpo ferruginoso de asbestos, apenas perceptible, en un ganglio linfático peribronquial, que generó cáncer (Lenters *et al.* 2012).

2.5.5 Argentina

En 1920, estimulados por la utilización industrial de los asbestos a partir de la post guerra, se comenzaron a explorar áreas con posibilidades económicas. En 1956 la Dirección Nacional de Fabricaciones Militares publica en su informe “Inspección Minera - Industrial de los Yacimientos de Asbesto de la Provincia de Mendoza” una rara mención de las actividades de la industria del asbestos que existía en un país donde la mayoría de los ciudadanos ignoraba los riesgos que conllevaban la minería e industrialización del asbestos para la salud pública (Rodríguez 2004). Ya en la década de 1960 existían cinco áreas de

producción minera registradas en el rubro amianto. Angelleli (1962), describe la génesis y las rocas asociadas a los yacimientos de asbestos de nuestro país como un ambiente del basamento cristalino precámbrico, en áreas donde afloran rocas básicas magnesianas representadas por yacimientos de serpentinitas y rocas anfibólicas, en las que aparecen, a veces, depósitos de talco. Para esa fecha la información que se tenía respecto a los yacimientos de asbestos se muestra en la Tabla 2.2.

Provincia	Mineral	Número de yacimientos
Catamarca	Antofilita	2
La Rioja	Antofilita	7
	Crisotilo	1
San Juan	Crisotilo y Anfíboles	2
Córdoba	Crisotilo	1
Mendoza	Crisotilo y anfíboles en depósitos de talco	5

Tabla 2.2: Yacimientos de asbestos en Argentina (Angelelli 1962).

Para 1970, el Ministerio de Economía de Mendoza listaba 20 minas en total, con 14 registradas y mensuradas y otras 6 registradas pero sin mensurar. En 1984 el Informe Técnico de la Dirección de Economía Minera y Desarrollo refiere que Mendoza participaba con el 57,3 % del total de la producción, con 3 productores inscriptos y 9 yacimientos en actividad en Las Heras. El informe técnico de 1998 del mismo organismo refiere que existe producción de crisotilo en Mendoza y Córdoba pero no de anfíboles. Ésta se mantuvo estable con un promedio de 250 toneladas /año en Córdoba hasta el año 1994 y en Mendoza hasta el 2000, fecha del último registro oficial (Tabla 2.3) (Rodríguez 2004).

El crisotilo fue el mineral que se comercializó durante décadas en la provincia de Córdoba. El Departamento de Calamuchita presentaba el 100% de la producción de esta provincia, alcanzó en el año 1979 un máximo de producción de amianto de 500 tn por año. La mina en la actualidad se encuentra clausurada por la Secretaría de Minería de Córdoba, pero cientos de toneladas de este material fueron comercializados y su degradación, es uno de los factores que hace que las fibras penetren con mayor facilidad en las vías respiratorias debido a su cambio morfológico y reducción de tamaño. Además las fibras que se encuentran tanto en la mina como en los relaves y escombreras abandonados genera un pasivo ambiental importante ya que alrededor a esta zona, residen cientos de habitantes.

En la provincia de Mendoza, los anfíboles no se han comercializado como minerales de mena, sino que constituyen la ganga en yacimientos de talco. Debe tenerse en cuenta que tanto el talco como los anfíboles son transportados hacia las plantas de beneficio, para ser purificados y acondicionados para su comercialización. Tanto la molienda como la obtención de la granulometría necesaria se realiza en seco generándose importantes volúmenes de polvo, muy difíciles de retener por filtrado, en cuya composición participan anfíboles y otros minerales, que pueden ser inhalados por los operarios o personas que residan en cercanías de las plantas.

Año	Córdoba	Mendoza	Total
1990	90	185	275
1991	70	200	270
1992	-	215	215
1993	60	249	309
1994	48	212	260
1995	-	300	300
1996	-	446	446
1997	-	264	264
1998	-	309	309
1999	-	259	259
2000	-	254	254

Tabla 2.3: Producción total de asbestos (tn) en Argentina, 1990–2000 (Rodríguez 2004).

Capítulo 3

GEOLOGIA Y UBICACIÓN DE LAS ÁREAS DE ESTUDIO

Con el objeto de estudiar y caracterizar minerales asbestiformes del grupo de la serpentina y de los anfíboles y evaluar la incidencia de los procesos de degradación en el medio ambiente y en la salud humana, se seleccionaron áreas de Argentina donde la bibliografía mencionaba su presencia. Se muestrearon yacimientos en explotación e inactivos, de las Provincias de Córdoba y Mendoza donde el asbesto es el mineral de mena, se presenta asociado o como impureza. También se trabajó en canteras de sepiolita ya que este mineral presenta morfologías semejantes a los asbestos y actualmente está en discusión su inclusión en este grupo.

En este capítulo se presenta los ambientes geológicos donde se emplazan los yacimientos estudiados a la luz del conocimiento actual.

3.1 Provincia de Córdoba

3.1.1 Serpentinitas

En la provincia de Córdoba, las rocas ultramáficas se encuentran localmente distribuidas y en su historia minera han sido explotadas durante décadas. Esta provincia es la única productora de serpentinita en Argentina. Existen numerosos trabajos que han descrito los complejos serpentiniticos como los de Di Fini (1957); D'Aloia y Bianucci (1969); Fernández Gianotti (1972); Díaz y Andrade (1973); Villar (1975); Bonalumi y Gigena (1987); Mutti y Di Marco (1992); Mutti (1992 a y b, 1999). En la Figura 3.1 se localizan los cuerpos de serpentinitas de la provincia de Córdoba. Villar (1975) definió tres fajas de rocas ultrabásicas, llamadas *fajas oriental, centrooriental y centrooccidental*.

Los afloramientos de la *faja oriental* se restringen a la Sierra Chica, en la cual se han reconocido manifestaciones de talco que comienzan al sur de Calmayo y siguen en los alrededores de Los Molinos. Más al norte se encuentran los cuerpos de serpentinita de Loma Negra, La Cocha y Bosque Alegre y los afloramientos más septentrionales de esta faja lo constituyen las rocas talcosas de cerro Sapo y mina La Saltona, cerca de La Falda (explotadas por vermiculita).

La *faja centroriental* es la más extensa y de mayor envergadura, comienza al norte de Alpa Corral, en la serpentinita de Los Permanentes (mina El Cromo), continúa al oeste de Río de los Sauces con el cuerpo de San José (explotado por serpentinita). Al norte de esta localidad se conocen los afloramientos serpentiniticos del distrito cerro San Lorenzo (Resistencia, El Destino, La Maga, 12 de Noviembre, explotados por cromita y actualmente por serpentinita para uso siderúrgico). Afloramientos de rocas similares se conocen en las cercanías del embalse Río Grande (Distrito Río Grande, minas Tigre Muerto, Árbol Seco, El Rodeo, Ume Pay, Los Guanacos y otras, algunas explotadas en el pasado por cromita y actualmente por vermiculita), Estancia San Miguel (La Bélgica) y en el distrito Atos Pampa (Los Congos, Los Huequitos y otras). Más al norte, en la zona de Río del Medio se cita la mina Coco Solo (amianto) y la serpentinitas de La Cocha, Cerro Negro y Estancia San Bernardo, estas últimas intensamente explotadas por “verde Alpe”. La faja remata al norte del batolito de Achala, en los cuerpos de talco, con la vermiculita de Pampa de Olaen (Rosarito, La Cuarta, Juancho y otros menores) y la corrida que va desde Pampa del Agua Fría hasta Candelaria (Carmarú, Guasta, La Mendocina, Candelaria) (Sfragulla *et al.* 2009).

La *faja centrooccidental* está formada por cuerpos talcosos pequeños como los de Cerro Colorado (al este de Luyaba), mina Cabildo (al este de Altautina), mina Tenacidad (al oeste de Pocho) y mina El Talco (al sur de Agua de Ramón), algo más al este se conoce la serpentinita de Tala Cañada.

Estas fajas posteriormente fueron denominadas *Faja Ultramáfica Oriental y Occidental* por Kraemer *et al.* (1995) y a grandes rasgos coinciden con la Sierra Chica (Faja Oriental) y Sierra Grande (Faja Occidental). Estos cinturones ultramáficos han sido interpretados como posibles suturas entre terrenos acrecionados en el margen del Gondwana entre el Proterozoico y Paleozoico inferior (Kraemer *et al.* 1995; Ramos *et al.* 2000; Escayola y Kraemer 2003). Recientemente Martino *et al.* (2010) demostraron que las rocas ultramáficas aflorantes en el sector central de la Faja Oriental, se encuentran como cuerpos plegados, aislados entre sí y localmente concordantes con la foliación metamórfica, por lo que no se podrían correlacionar como partes de una única faja regional. Su hipótesis es que los cuerpos ultramáficos serían escamas del manto superior emplazadas tectónicamente en un prisma de acreción, por lo que sugieren evitar la división de las rocas ultramáficas de las Sierras de Córdoba en fajas. Escayola *et al.* (2007) definen la edad de las rocas ultramáficas en 647 +/- 77 Ma (Isocrona Sm-Nd). Si bien hay

discusiones sobre el significado de esta edad, al momento no se cuenta con edades mas precisas.

El marco geológico se puede definir como un complejo metamórfico, de grado medio a alto, formado por gneises y migmatitas cordieríticas. Este complejo se encuentra surcado tectónicamente por fajas de deformación dúctil en las que yacen lentes de harzburgitas, websteritas y piroxenitas serpentinizadas, que han sufrido cuatro episodios metamórficos, el último de tipo retrógrado, asociado al dominio frágil, con circulación de fluidos en fracturas que generó rellenos de crisotilo y talco (Bonalmi y Gigena 1987).

3.1.2 Fases asbestiformes dentro de las serpentinitas

Las fases asbestiformes se encuentran distribuidas por las distintas fajas de rocas ultrabásicas. Se puede mencionar la presencia de crisotilo en diversos cuerpos de serpentinitas como los de minas: Los Guanacos (Pages y Ré 1953), 25 de Mayo (Dufilho 1985), Árbol Seco (Aiassa y Ferreira Centeno 1985), La Bélgica (Angelelli *et al.* 1980), Los Congos (Escayola 1994) entre otros. Sfragulla *et al.* (2009), mencionan la presencia de crisotilo asbestiforme en las serpentinitas de La Bélgica, Árbol Seco y en la mina de vermiculita Inés II.

Mina La Bélgica fue uno de yacimientos de asbesto-crisotilo más importantes de Argentina, denunciada por amianto en el año 1947 y su explotación a cielo abierto se extendió hasta fines de los años '70. En la actualidad se encuentra abandonada como la mayoría de los yacimientos de asbestos y ha sido dada de baja como mina por la Secretaría de Minería de la Provincia de Córdoba. Se ubica en el Departamento Calamuchita, en el sector oriental de las Sierras Grandes en cercanías de la Estancia San Miguel, entre las localidades de Villa Yacanto y Atos Pampa (Figura 3.2).

El cuerpo de serpentinita La Bélgica pertenece a la denominada Faja Central de rocas ultramáficas de las Sierras Pampeanas de Córdoba (Villar 1975, 1985) posteriormente llamada Faja Ultramáfica Occidental (Kraemer *et al.* 1995). Se presenta como una serie de cuerpos aislados que se extienden al sur del Batolito de Achala, desde Los Permanentes por el sur, hasta la localidad de Inti Yaco por el norte. En el sector estudiado, las rocas ultramáficas se presentan emplazadas como lentes dentro de las rocas anatécicas que forman el macizo de Atos Pampa-Cerro Pelado (Bonalmi y Gigena 1987).

La geología del cuerpo de mina La Bélgica fue estudiada por Escayola (1994, 1997), quien describe serpentinitas derivadas de harzburgitas y websteritas que han sufrido cuatro episodios metamórficos, el último de los cuales es de tipo retrógrado asociado al dominio frágil, con circulación de fluidos en fracturas y que generó rellenos de crisotilo y talco.

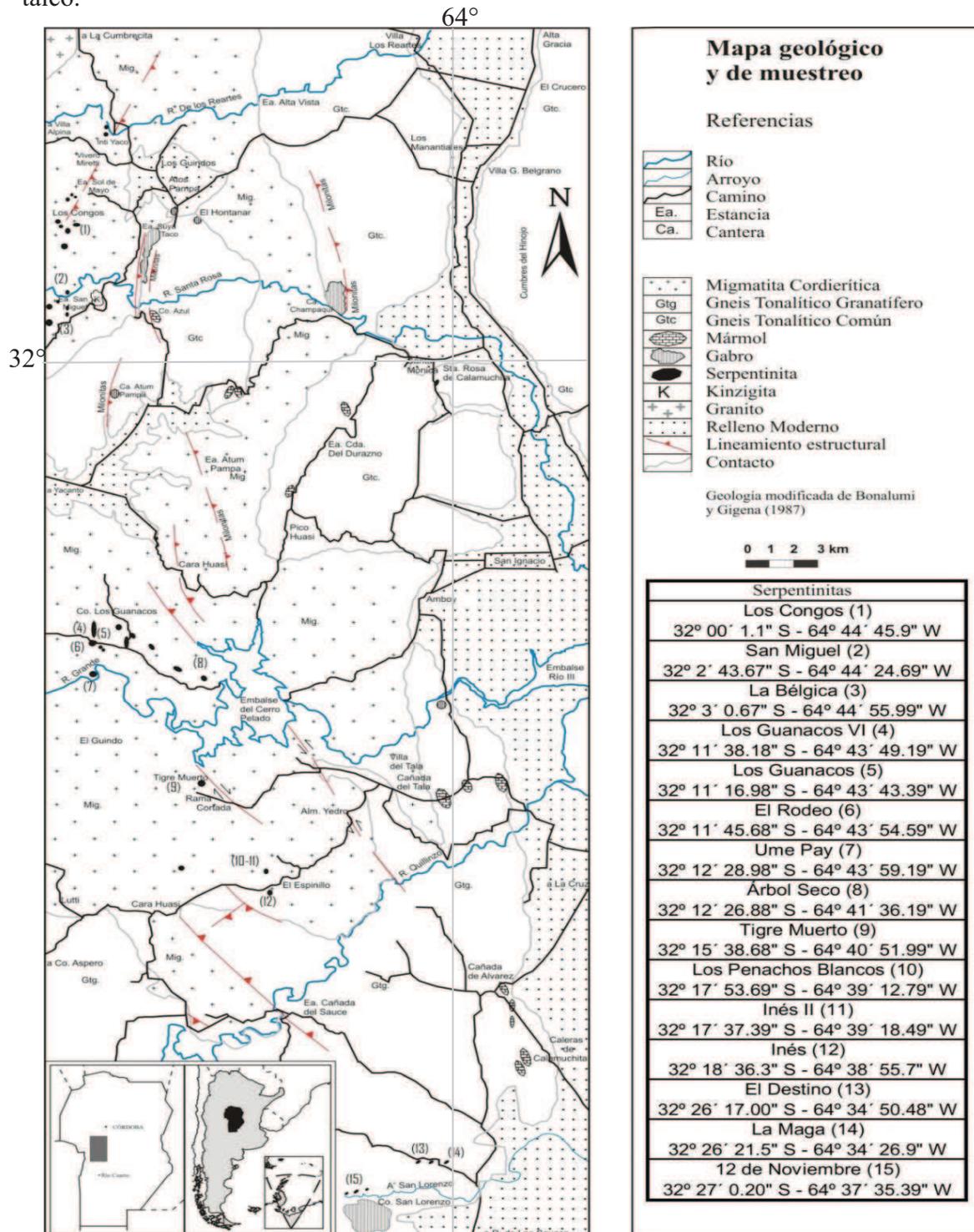


Figura 3.1: Mapa geológico y ubicación de las serpentinitas en la provincia de Córdoba (Sfragulla *et al.* 2009).

El crisotilo presenta hábito asbestiforme con fibras que superan los 2 cm de largo (Bonalmi y Gigena 1987) y que crecen perpendicularmente a las paredes de las fracturas (asbestos cross-fiber). En el campo se ha podido observar el disgregamiento in situ de las venillas de crisotilo y la volatilidad de las fibras generadas (Figura 3.3A). En la Figura 3.3B se muestra un corte de la serpentinita donde se reconocen las venillas de crisotilo y su hábito cristalino.

En proximidades a dicha mina se encuentra la villa turística Yacanto de Calamuchita. Esta localidad ha comenzado a expandirse en los últimos años y dado la fácil movilidad que presenta el crisotilo, tal como pudo reconocerse en el campo, se considera importante evaluar la posible exposición ambiental de asbesto, de tamaño crítico para la salud, de las personas que residen en la localidad.

Durante 30 años, esta mina fue explotada por amianto y sus materiales han sido industrializados y comercializados. En la actualidad existen numerosos productos que aún contienen este material y se los considera perjudiciales para la salud humana. Su degradación es uno de los factores por los que las fibras penetran con mayor facilidad en las vías respiratorias relacionado a su cambio morfológico y reducción de tamaño.

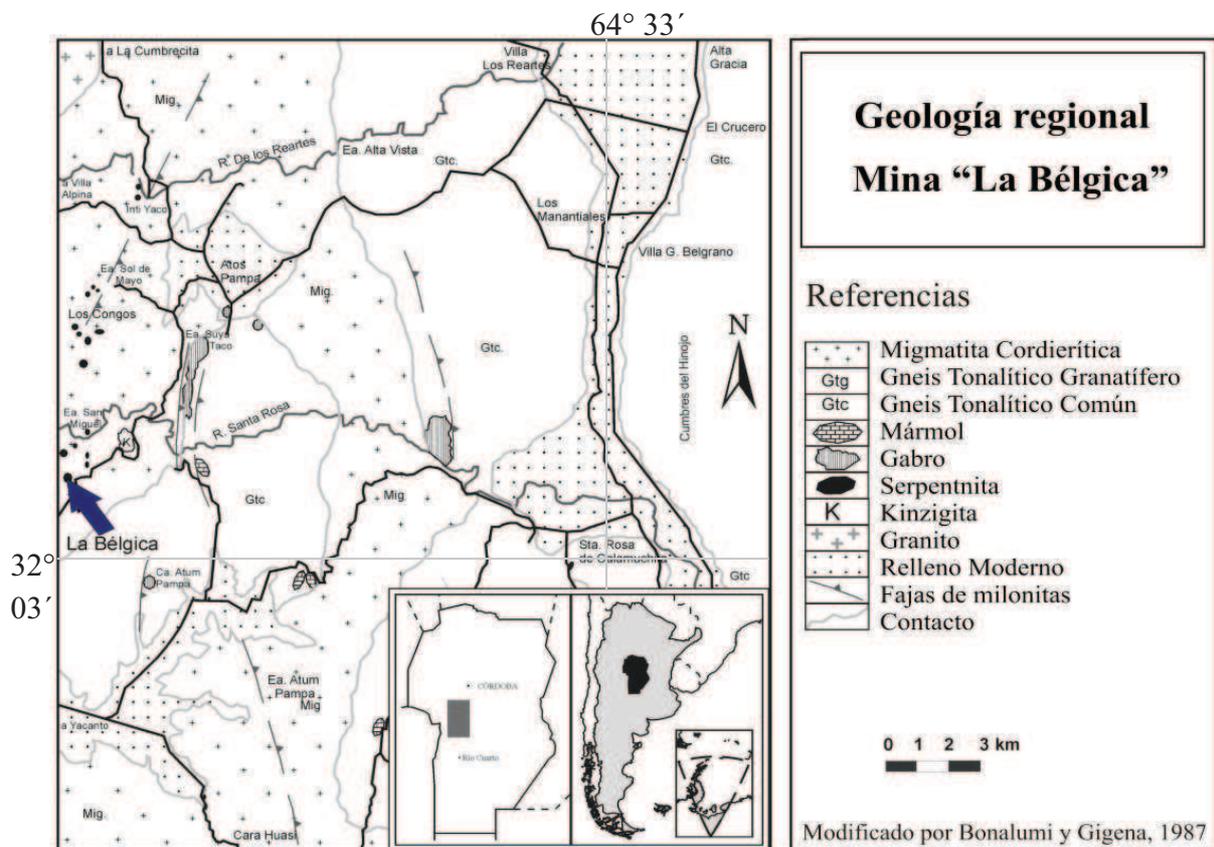


Figura 3.2: Mapa de ubicación de Mina La Bélgica.

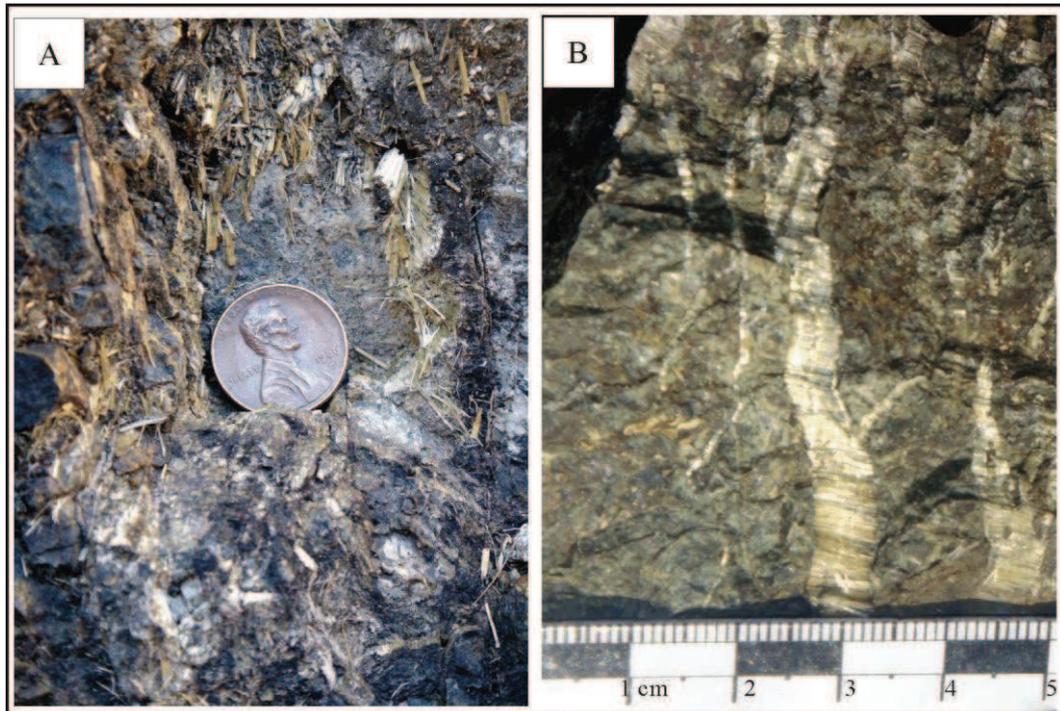


Figura 3.3: A. Fibras sueltas de crisotilo en venillas “cross fiber” en mina La Bélgica.
B. Corte de la serpentinita con varias venillas de cristotilo.

3.1.3 Vermiculita

En Argentina, en la provincia de Córdoba, existen varias minas de vermiculita en producción, entre las que se destacan Los Guanacos, Penachos Blancos, La Saltona, y La Soledad. Este mineral se extrae y trata en plantas cercanas a zonas pobladas. No existen antecedentes de estudios acerca de la presencia de minerales asbestiformes en estas minas.

3.1.3.1 La Soledad

Mina La Soledad se localiza a 3 Km al suroeste de la localidad de José de la Quintana, en el Departamento Santa María, provincia de Córdoba ($31^{\circ}49'36''S$; $64^{\circ}25'34''O$) (Figura 3.4).

La región presenta afloramientos del Complejo Metamórfico La Falda, compuesto por gneises biotíticos-muscovíticos bandeados, con intercalaciones de ortogneises leucotonalíticos, mármoles dolomíticos, anfibolitas y rocas calcosilicáticas (Lucero Michaut *et al.* 2000). Este basamento aparece intruído por diques basálticos de edad cretácica similares a los descritos por Gordillo y Lencinas (1969). Los antecedentes sobre

este yacimiento son escasos. Viltés (2011) describe la geología preliminar de la mina de vermiculita “La Isla”, perteneciente al mismo grupo.

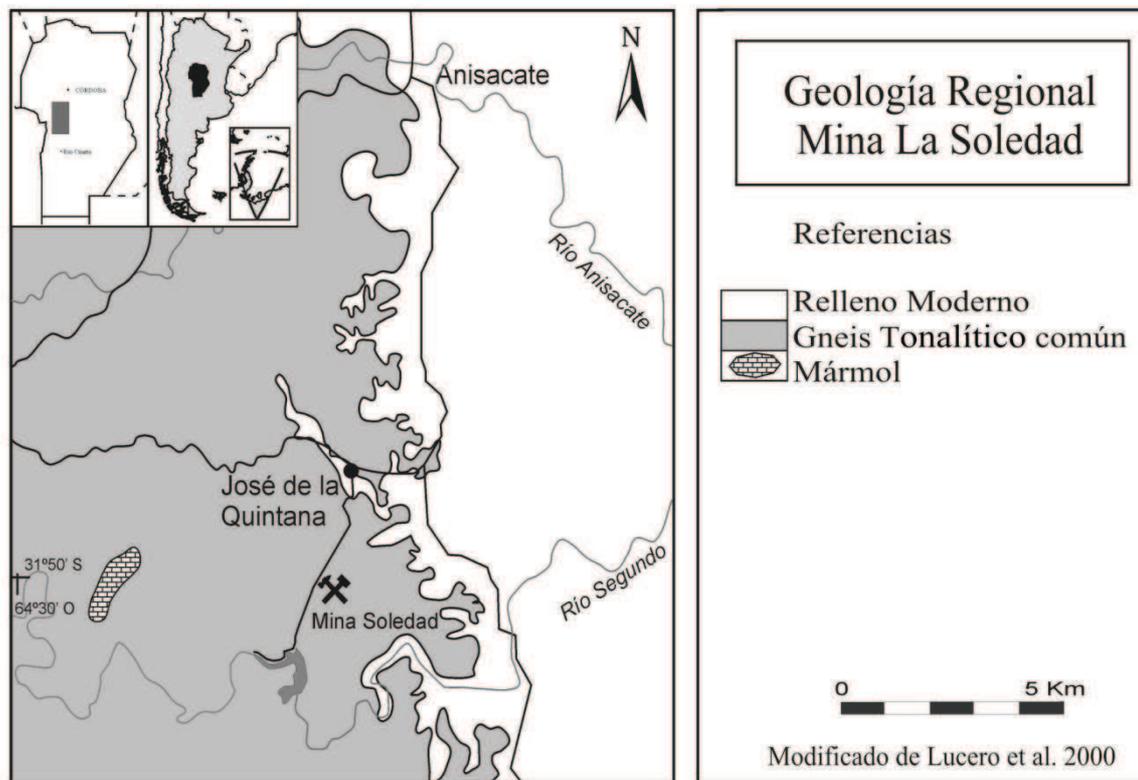


Figura 3.4: Mapa de ubicación de Mina La Soledad, provincia de Córdoba.

3.1.3.2 Penachos Blancos, Los Guanacos y La Saltona

Las minas Penachos Blancos y Los Guanacos, se localizan al sur de la provincia de Córdoba y al oeste de La Cruz, en el Departamento Calamuchita, al sur del cerro Pelado ($32^{\circ}17'54.9''S$, $64^{\circ}39'12.8''W$) (Figura 3.5). Existen escasos antecedentes sobre estas minas. Ha sido citada por Sfragulla *et al.* (2009) en un estudio como potencial roca industrial. Al norte de los depósitos anteriormente mencionados, en la Sierra Chica de Córdoba, se encuentran los afloramientos de La Saltona. Se localizan en la región comprendida entre Molinari y la Falda, sobre la parte alta de la sierra, a 5 Km al este de la localidad de Valle Hermoso, provincia de Córdoba (Figuras 3.5 y 3.6).

En esta zona de Penachos Blancos y Los Guanacos afloran 3 cuerpos ultramáficos en los que se emplazan las minas Inés, Penachos Blancos, Inés II, alineados con un rumbo N 340° . Adoptan formas lenticulares, siendo Penachos Blancos el mayor, con 500 m de largo y 200 m de ancho máximo, cuyas rocas de caja son anfibolitas. El sector central está

atravesado por una zona de fracturación frágil de rumbo N60°, estructura que controla el curso de un arroyo, y es cortada por el cuerpo mineralizado.

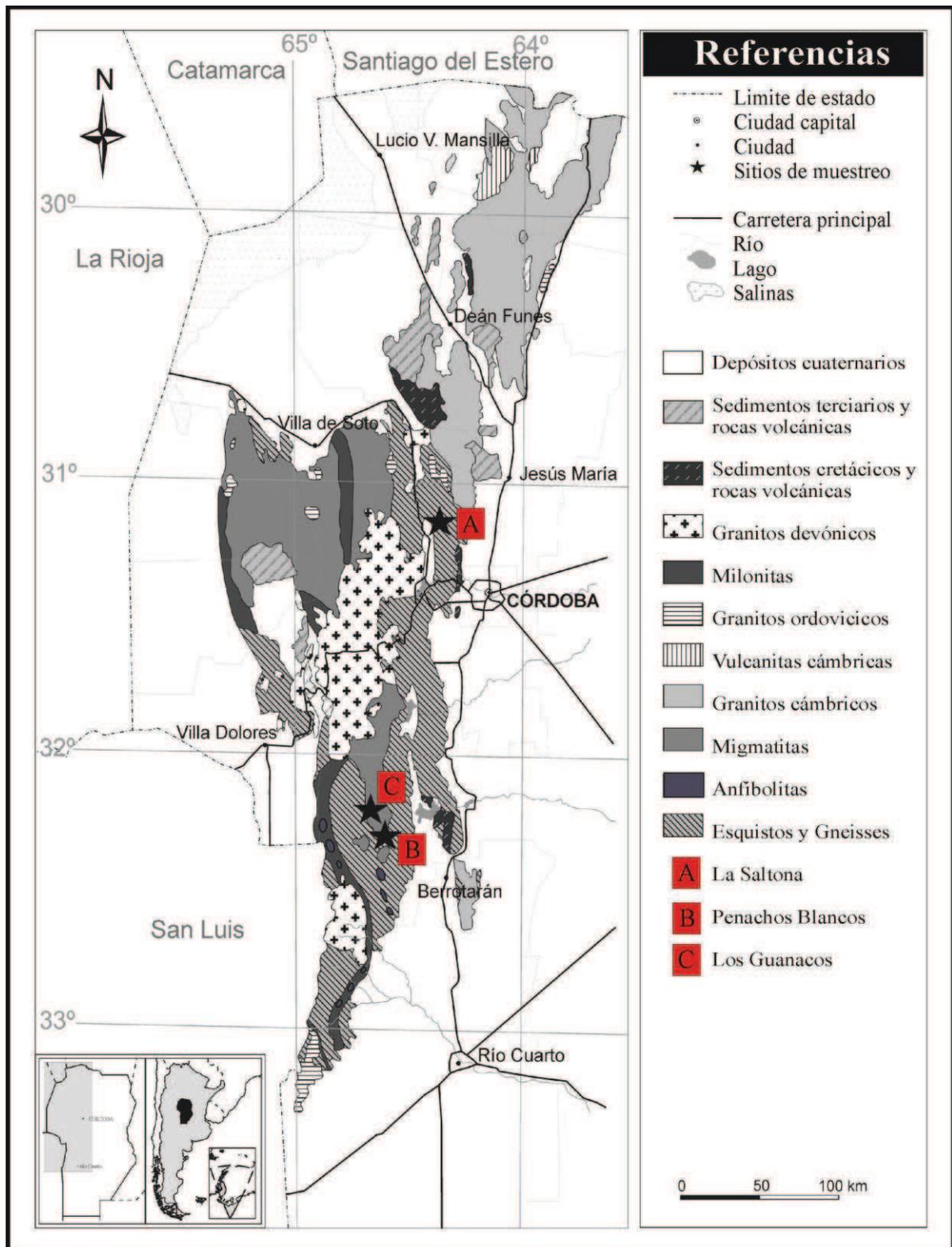


Figura 3.5: Mapa geológico. A. La Saltona, B. Penachos Blancos y C. Los Guanacos.

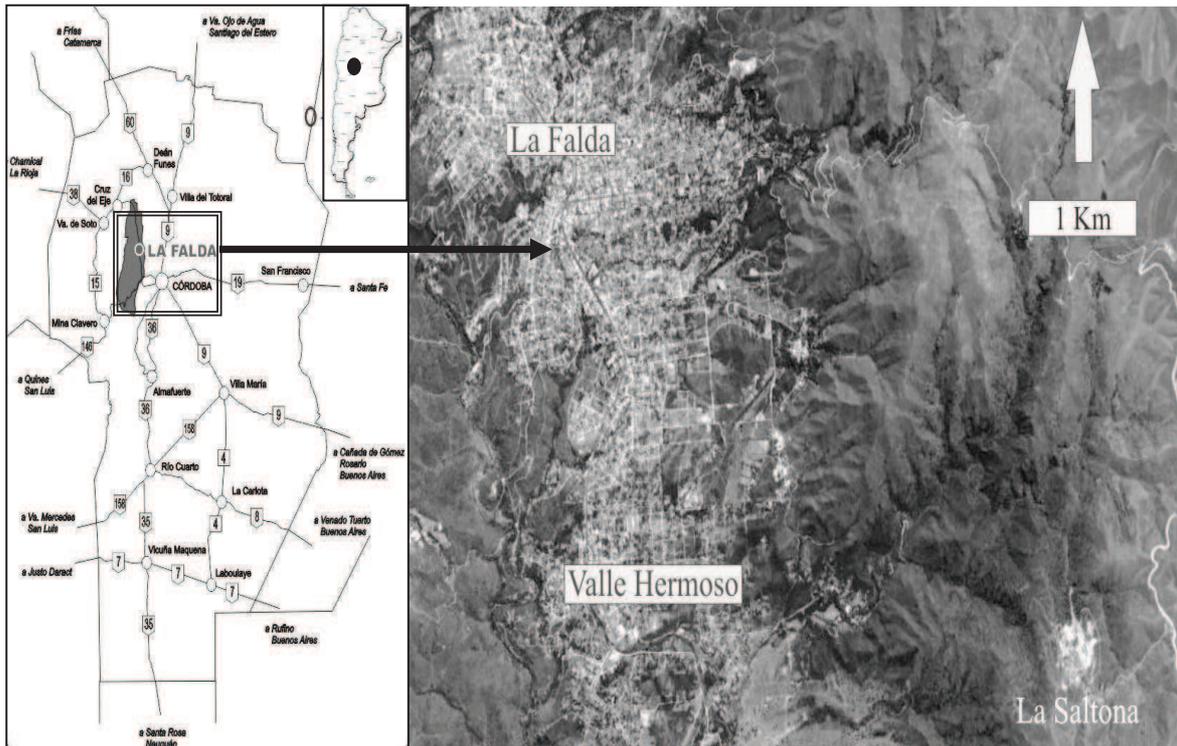


Figura 3.6: Mapa de ubicación de mina La Saltona en cercanías a La Falda.

En los alrededores afloran rocas metamórficas de alto grado, pertenecientes al macizo anatécico de Atos Pampa-Cerro Pelado (Bonalmi y Gigena 1987), formado por gneises y estromatitas con granate y cordierita y rocas de tipo diatexítico también ricas en cordierita. Este macizo está afectado tectónicamente por fajas de deformación dúctil en las que, en algunos casos, yacen lentes de harzburgitas y piroxenitas serpentinizadas.

Estas zonas son las que, por alteración posterior, han permitido la cristalización de vermiculita, mineral de mena que se explota y se recupera de estas minas (Figura 3.7). Las pegmatitas, en la mayoría de los casos, relacionadas con los procesos genéticos que dieron origen a las mineralizaciones, son lenticulares a tabulares, con potencias entre 0,1 y 2 m originando en las salbandas zonas ricas en biotita que no superan de los 20 cm de potencia. Las pegmatitas están constituidas por cuarzo, plagioclasa, biotita y escaso apatito, son de grano grueso y presentan rumbos variables, en general N-S con buzamiento entre 45° y 60° O, aunque algunos cuerpos son subhorizontales. La mineralización de vermiculita se desarrolló en las zonas ricas en biotita emplazándose principalmente en los contactos con la roca de caja y en fracturas. En zonas adyacentes a las pegmatitas, la roca se alteró a talco.

La vermiculita de mina La Soledad se originó por la alteración de rocas ultramáficas esteatizadas, cortadas por diques de composición tonalítica. Estos desarrollan un halo de reacción con las rocas ultramáficas, generando una asociación mineralógica constituida principalmente por minerales micáceos.

El complejo de rocas metamórficas, en facies anfibolíticas, corresponde al Complejo Metamórfico La Falda (Lyons *et al.* 1997), está constituido mayoritariamente por gneises silimaníticos, granatíferos y raramente aparecen anfibolitas y mármoles.

La Saltona forma parte de una serie de cuerpos de esteatita, paralelos entre sí, que presentan un rumbo N-S con un frente de laboreo de unos 40 m. Constituyen lentes y bandas de forma anastomosada, asociados a fracturas. El espesor no supera los 60 cm llegando a formar “nidos” de 2 m, con tendencia a ensancharse en profundidad. Entre los cuerpos mineralizados se presentan masas de anfibolitas muy alteradas, “caballos” de esteatita, lentes de “jaboncillo”, productos de fallas, algunos diques aplíticos y pegmatíticos muy alterados e inyecciones de cuarzo casi transparente (Angelelli *et al.* 1980).

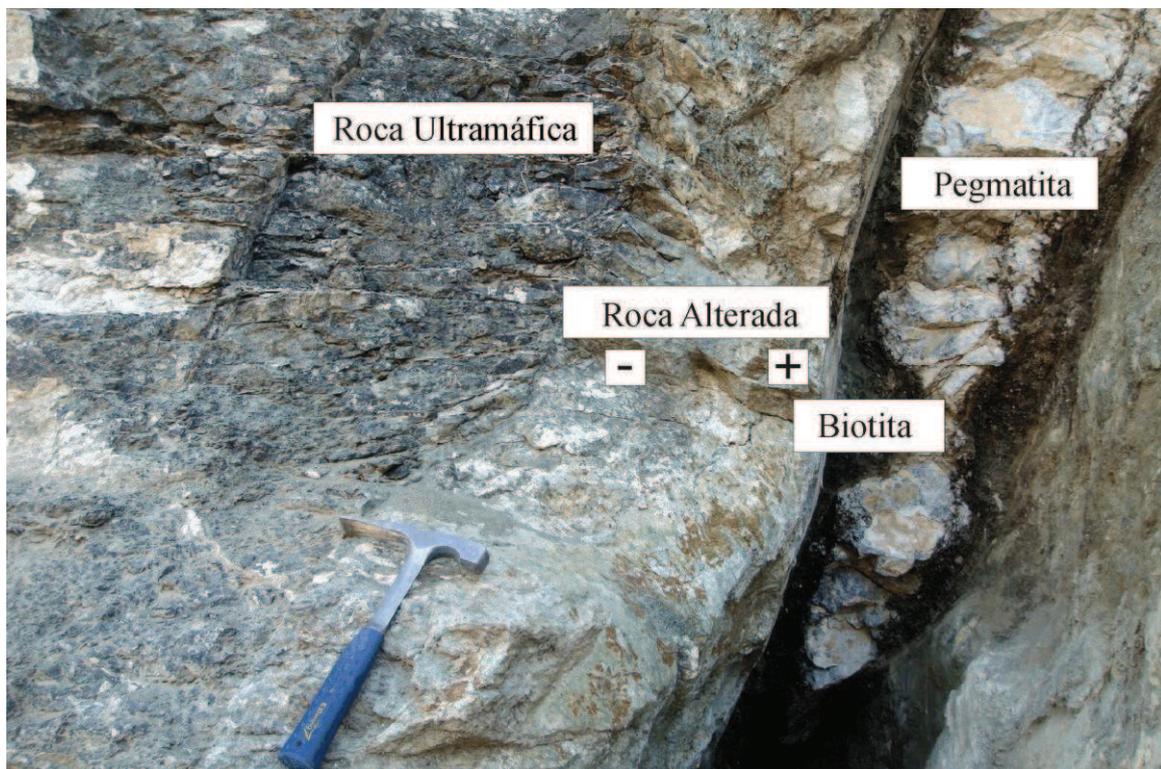


Figura 3.7: Zonación. Pegmatitas, que generan un halo de reacción rico en biotita en el contacto con la serpentinita (roca ultramáfica).

3.1.4 Sepiolita

La sepiolita estudiada se encuentra al oeste de la mina Árbol Seco, en el sector oriental de las Sierras Grandes de Córdoba, y se accede desde la localidad de Santa Rosa de Calamuchita, pasando por Atum Pampa, por el camino a Villa Yacanto. Desde el sur de esta última localidad se toma el camino que conduce al embalse del Cerro Pelado, al sureste del Cerro Los Guanacos ($32^{\circ}12'15.42''$ de latitud sur y $64^{\circ}41'59.06''$ de longitud oeste). En la Figura 3.8 se indica los accesos a la mina, y la flecha resalta la localización del cuerpo serpentinitico.

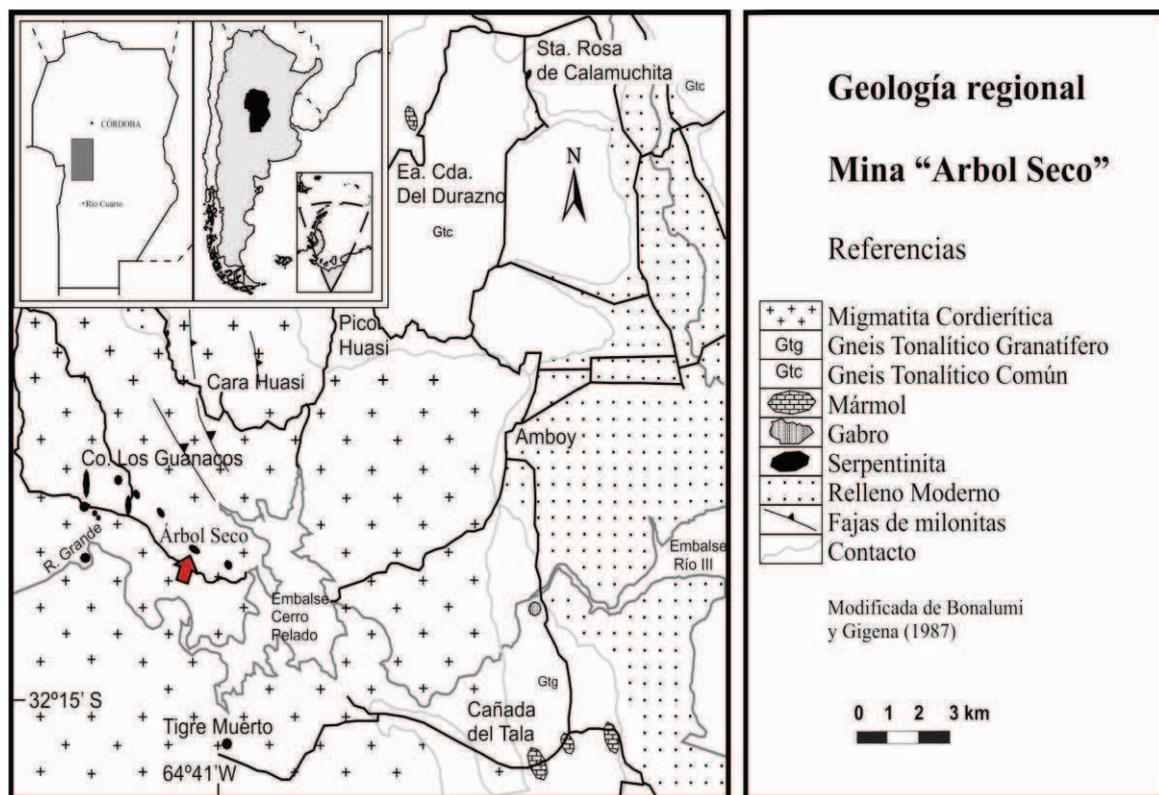


Figura 3.8: Mapa de ubicación de la mina Árbol Seco en la Prov. de Córdoba.

Mina Árbol Seco, fue explotada por cromita en la década del '40. Este mineral se encontraba en concentraciones de hasta varias toneladas, diseminado en la serpentinita. La geología de los complejos serpentiniticos de Córdoba y sus mineralizaciones fueron estudiadas por numerosos autores entre los que se pueden mencionar Di Fini (1957); D'Aloia y Bianucci (1969); Díaz y Andrade (1973); Villar (1975); Bonalumi y Gigena (1987); Mutti (1997) y Escayola *et al.* (1996) entre otros. En el sector de Árbol Seco se destacan los aportes de Aiassa y Ferreira Centeno (1985) y Dufilho (1985).

El mineral objeto de este estudio, se halló dentro de cuerpos serpentiniticos, desarrollado en fracturas (Figura 3.9 A y B).

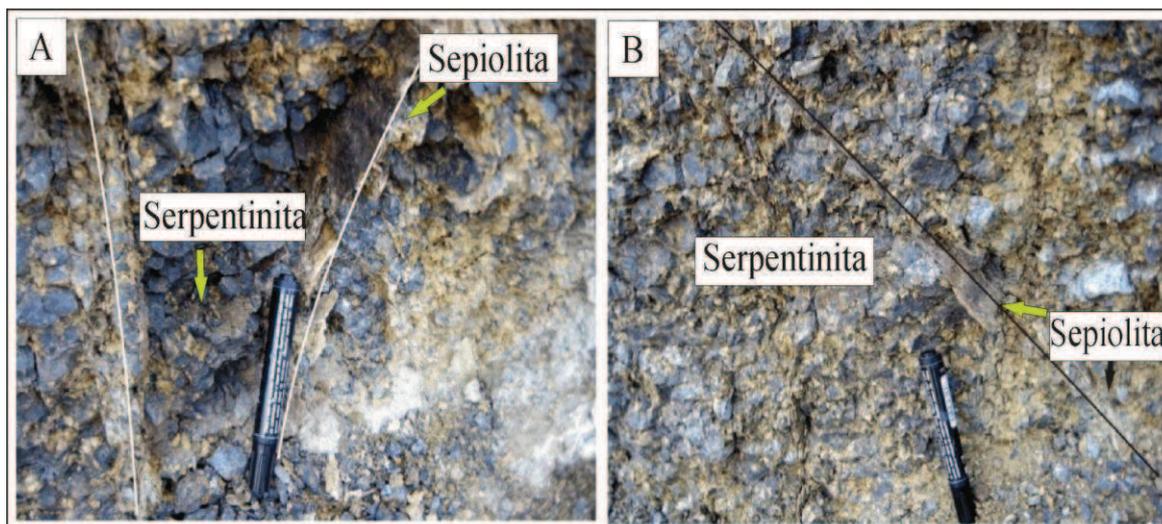


Figura 3.9A y B: Sepiolita desarrollada dentro de fracturas en cuerpos serpentiniticos.

3.2 Provincia de Mendoza

3.2.1 Distrito Minero Salamanca

En la Cordillera frontal de Mendoza, el distrito minero Salamanca, está integrado, de sur a norte por los siguientes yacimientos: Cema, Sol de Mayo, La Barrera, La Luisa, mina Salamanca, La Benito, La Elbi, Doce Hermanos, Teniente Matienzo, Olga Luisa, Juan José y Pilar. En la Figura 3.10, se muestra la lineación NNE-SSO de las minas de talco. Se encuentra localizado a 35 Km al oeste-sudoeste de la localidad de Tupungato, provincia de Mendoza con una extensión areal de aproximadamente de 15 Km². Estos cuerpos forman parte de la región noroccidental de la faja máfica y ultramáfica, considerada una ofiolita desmembrada famatiniana (Haller y Ramos 1984, 1993; Bjerg *et al.* 1993; Bjerg 1994) la cual forma parte del bloque varísico de Polanski (1958, 1972) y se aloja en el complejo metamórfico cuya edad es de 500, +/-50 Ma (Camino *et al.* 1979). Los cuerpos ultramáficos se extienden a lo largo de 60 Km con un rumbo N-NE (Polanski 1964; Zardini 1962; Villar y Escayola, 1996) entre la cuchilla del Guindo, en el cordón del Portillo y la cuchilla de Guarguaraz en el río de las Tunas, donde se interrumpen abruptamente.

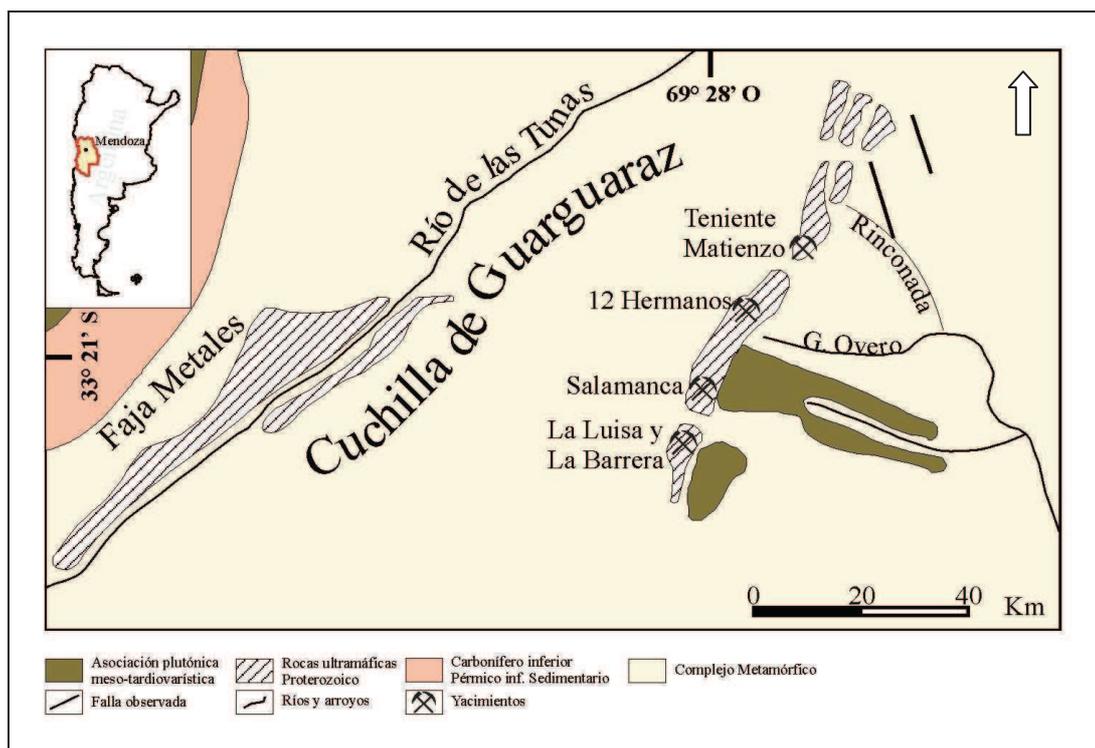


Figura 3.10: Mapa del distrito minero Salamanca. Alineación NNE-SSO de las minas.

Existen numerosos autores que han estudiado y realizado observaciones sobre este complejo metamórfico entre los que se pueden mencionar: Stappenbeck (1917); Groeber (1939, 1951); González Díaz (1957); Polanski (1958); Caminos *et al.* (1979); Villar (1969, 1975); López *et al.* (2001). Polanski (1972), dice que estos yacimientos que se localizan en el basamento cristalino están constituidos por dos unidades: el Complejo Metamórfico y la Asociación Plutónica Ultrabásica.

Tanto el Complejo Metamórfico como los cuerpos ultramáficos han sido intruidos por granodioritas y tonalitas, denominadas Asociaciones Plutónicas Mesovariscica y Tardiovariscica (Polanski 1972) asignadas al Paleozoico Superior - Triásico Inferior (Caminos 1965; Gregori *et al.* 1996, Gregori 2000) o al magmatismo gondwánico (Llambías *et al.* 1993) y consideradas dentro del grupo de Plutonitas Neofamatínicas y Plutonitas Portillo (Méndez *et al.* 1995). En el área de la mina Doce Hermanos no se han observado estos cuerpos intrusivos (Maiza *et al.* 1981).

El complejo metamórfico en el área de la mina Salamanca muestra un predominio de las facies de esquistos verdes (Bjerg *et al.* 1990), aunque se han reconocido en este sector facies de anfibolitas y granulitas (Gregori *et al.* 1997). En el área de Doce Hermanos se identificaron fajas de esquistos con textura granoblástica alternadas con fajas de

esquistos con textura nematoblástica y en la zona de Teniente Matienzo presentan litologías similares a las mencionadas anteriormente pero con pasajes transicionales entre los esquistos micáceos y anfibólicos (Gregori y Bjerg 1992).

La Asociación Plutónica Ultrabásica, definida por Polanski (1972), en el distrito minero, se encuentra fuertemente serpentizada. En las rocas aflorantes serpentizadas de mina Salamanca se reconocieron escasos relictos de olivino y piroxenos correspondientes a la mineralogía del cuerpo ultrabásico original (Bjerg *et al.* 1999). En el área de Doce Hermanos y Teniente Matienzo los cuerpos de serpentinitas son de menor tamaño y adoptan una orientación NE-SO.

Mina Salamanca está emplazada en el faldeo oriental de la cuchilla de Guarguaraz a unos 2300 metros sobre el nivel del mar. El cuerpo serpentizado posee una potencia de 100 metros y una corrida de 900 metros y en sus extremos SO y NE se interrumpe abruptamente, en cercanías de mina La Luisa, relacionado con la presencia de fallas. Esto genera un desplazamiento de los cuerpos serpentiniticos por los cuales, durante el ciclo gondwánico, se emplazan diques de composición diorítica (Bjerg *et al.* 1999 y López *et al.* 1999).

El distrito minero Salamanca fue explorado en el siglo pasado por sulfuros, siendo en las últimas décadas un área importante de producción de talco en la provincia de Mendoza extraído del contacto ultrabásico-cuerpo mineralizado. Numerosos autores han estudiado la mineralogía y génesis de estos cuerpos, relacionado a su interés económico, entre los que se destacan: González Stegmann (1949); Zardini (1958); Brodtkorb (1970, 1971); Villar (1975); Maiza *et al.* (1982); Maiza y Gregori (1984); Bjerg (1984); Bjerg *et al.* (1984); Bjerg (1985); Gregori y Bjerg (1992); Bjerg *et al.* (1999); Kostadinoff *et al.* (2004); Gargiulo *et al.* 2011; entre otros.

Maiza *et al.* (1982) describen un perfil de la zona de alteración de mina Salamanca, diferenciando tres zonas marcadas: 1- *la zona del cuerpo ultrabásico*, 2- *zona de alteración* y 3- *roca de caja* (Tabla 3.1). El cuerpo ultrabásico está constituido por olivino muy alterado, principalmente serpentizado, serpentina, generalmente antigorita y en la zona del contacto entre esta roca y el olivino cristaliza crisotilo, carbonatos asociados a venillas de sulfuros y talco. Luego de la serpentinita, el talco es el mineral de alteración más abundante y por último cristalizan cloritas de composición variable. La zona de alteración está constituida principalmente por talco, mineral más abundante en la zona proximal al cuerpo ultrabásico, carbonatos, cloritas (de composición variable en lo que respecta a la

relación Mg/Mg+Fe decreciente hacia la roca de caja) y tremolita, con cristales bien desarrollados incrementando su tamaño a medida que se aproxima a la roca de caja. Esta última está constituida por esquistos cuarzo-micáceos con cantidades variables de granate, tremolita y clorita.

Cuerpo ultrabásico	Zona de alteración	Zona de alteración	Roca de caja
Peridotita	Zona proximal	Zona distal	Esquisto cuarzo-micáceo
Olivino serpentizado	Talco-(calcita)-(clorita)-(tremolita)	Tremolita-clorita (calcita)-(dolomita)-(magnesita)	Cuarzo-oligoclasa-biotita-tremolita-granate-muscovita

Tabla 3.1: Zona de alteración de un perfil de Mina Salamanca (Maiza *et al.* 1982). Los minerales que aparecen entre paréntesis se encuentran en cantidad subordinada.

Esta mina presenta laboreo subterráneo y a cielo abierto, estos últimos descriptos por Maiza *et al.* (1982), realizados para la explotación de talco en el flanco norte del Cerro Salamanca. En las labores subterráneas existen diferentes niveles denominados Don Carlos, cuyo acceso se encuentra en la cota 2340 m.s.n.m. y más arriba, los niveles El Porvenir y Camilo Ramírez. En el nivel El Porvenir, se abrió una cantera a cielo abierto donde la mineralización se localiza en una zona de falla de rumbo N 45° E, la que pasa lateralmente a una zona de alteración constituida por clorita, tremolita y dolomita. Esta zona pertenece al área de muestreo de este trabajo. En la Figura 3.11, se puede observar el lineamiento de los afloramientos del área de Salamanca, de norte a sur.

La mineralización de talco se asocia a un sistema de fallas, de rumbo N 24° E. Estos depósitos, se emplazan en la zona de alteración descrita anteriormente, se desarrollan a partir del reemplazo de la serpentinita, generando concentraciones de talco en vetas y bolsones de hasta 6m de espesor, comúnmente de corto desarrollo, alojados a modo de rosario en fracturas que intersectan las serpentinitas o cerca del contacto de éstas con la roca encajante. El talco se forma a partir de la esteatización de la serpentinita generando grandes masas con núcleos relícticos de serpentinitas (Bjerg *et al.* 1999).

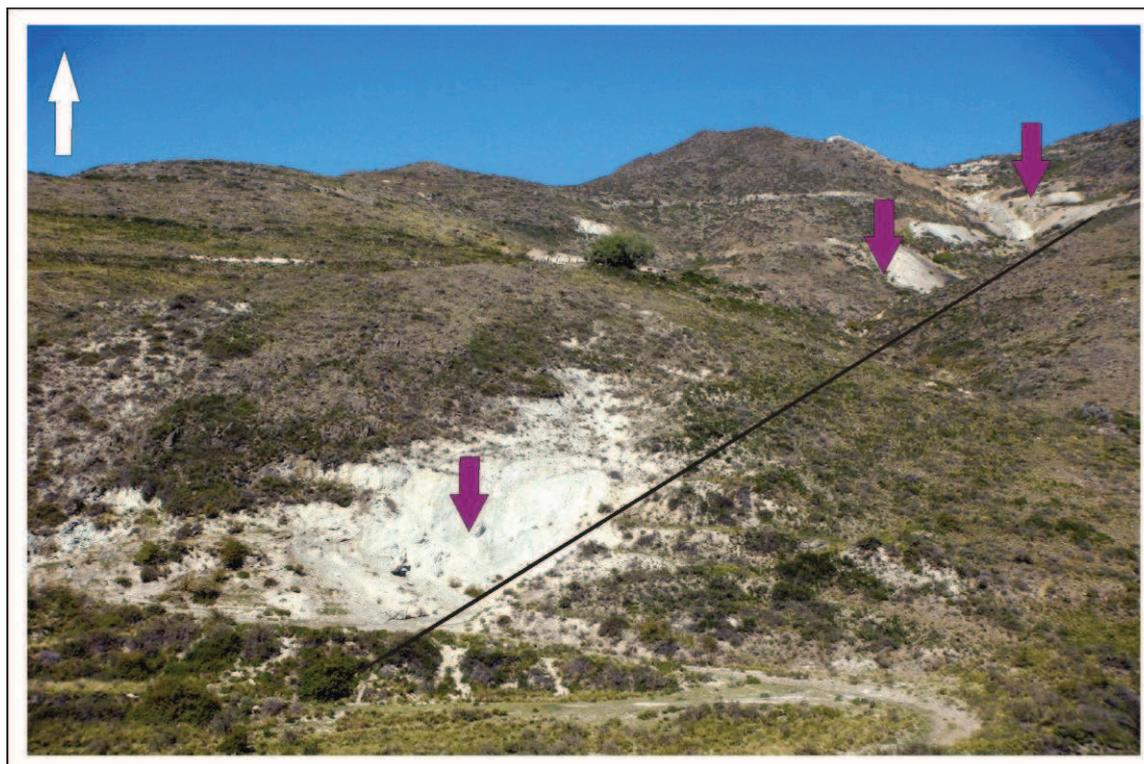


Figura 3.11: Cuerpos de talco alineados con un rumbo N 45° E, de mina Salamanca.

En mina Salamanca, Doce Hermanos y Teniente Matienzo el talco es el constituyente mayoritario de las vetas, con cantidades subordinadas de anfíboles, magnesita, calcita, dolomita, clorita y minerales opacos. Los anfíboles, asociados a las menas fueron citados por diversos autores. Maiza *et al.* (1982), en un perfil de mina Salamanca, mencionan que estos minerales se presentan de dos formas: asociados al talco, con hábito acicular, blanquecinos, con un desarrollo cristalino que no sobrepasa algunos milímetros, en el contacto con el cuerpo ultrabásico. En el segundo tipo, relacionado con el esquisto, los cristales presentan un mayor desarrollo, alcanzan los 8 cm de largo, son de color verde, muy frágiles y los interespacios están rellenos por cloritas y talco. Maiza *et al.* (1981), al describir la mineralogía de Doce Hermanos mencionan la presencia de tremolita en la zona de alteración débil, en el contacto entre las vetas de cuarzo y la serpentinita. Bjerg *et al.* (1984), determinan que el mineral del grupo de los anfíboles descrito en mina Salamanca es actinolita.

Durante décadas la empresa encargada de la producción del talco de mina Salamanca fue Minera CEMA SAICF. En la actualidad la explotación en este yacimiento se encuentra inactiva, el ingreso a estos depósitos no es posible ya que las labores se encuentran en condiciones de derrumbe. En el año 1998 esta mina produjo 198 Tn de talco

de 1ª calidad, 476 Tn de 2ª y 138 Tn de talco industrial. La planta de beneficio que procesaba estos materiales estaba ubicada en Gutierrez (Gran Mendoza). Esta planta procesaba diferentes materias primas: arcillas, baritina, caolines, carbonatos, talco, yeso, etc. Los métodos de tratamiento de la planta eran principalmente molienda en seco y el destino de la producción Buenos Aires, para diversos usos, especialmente en membranas, carga de pesticidas, masilla, industria del papel y cerámica y en carga de pinturas y farmacopea.

Con respecto a Doce Hermanos, el movimiento observado de producción es bajo, existen algunos acopios de materiales, pero su producción ha disminuido con respecto a los años 90. Actualmente se está implementando lentamente su reactivación debido a que la mayor parte de talco que se consume en el país es importado. La explotación es subterránea y el acceso a los frentes de explotación se realiza a través de un socavón de 180 m de largo que une galerías laterales de donde se extrae el mineral. Las reservas totales (indicadas + inferidas) + potenciales de Doce Hermanos son de 26.000 Tn, distribuidas en 10.000 Tn de talco industrial, 9.000 Tn de talco de 2ª, 7.000 Tn de talco de 1ª (Fallet 1991). La producción mensual en los años '90 fue de 150 Tn talco de 1ª y los productos obtenidos fueron: talco de 1ª y de 2ª, molido a distintas mallas, según requerimiento del mercado. Esta empresa no posee planta de beneficio propia, y el destino final de la producción era para fábricas de pinturas.

3.2.1.1 Salamanca

En mina Salamanca se muestreó una gran labor a cielo abierto en el contacto entre la roca de caja y los cuerpos ultrabásicos (Figura 3.12A). En este trabajo se considerará la zona de alteración y la transición entre el cuerpo estatizado y la roca esquistosa, lugar donde se desarrollan las grandes masas de anfíboles. Esta zona es de desarrollo variable, siendo en algunos sectores del orden de varios metros.

El primer muestreo se realizó en cercanías del contacto con el esquisto (Figura 3.12B), donde el desarrollo de los anfíboles es significativo alcanzando más de 10 cm de largo, son de color verde, frágiles y de forma prismática. A su vez esta zona se dividió en dos sectores, uno en el contacto con la roca esquistosa y donde se observan bolsones de cristales de anfíboles fibrosos desarrollados en la roca de caja (Figura 3.13A). En este caso los cristales son de color verde oscuro, de hábito prismático, se disponen en estructuras tipo soles y presentan un gran desarrollo cristalino alcanzando 8 cm de largo y 5 mm de

espesor (Figura 3.13B). El talco, en este perfil de alteración, es escaso ya que los cristales de anfíboles se presentan adheridos entre sí, constituyendo una masa macroscópicamente monomineral. El otro sector es similar pero los anfíboles presentan coloraciones verdes blanquecinas, el desarrollo cristalino es considerable, y el hábito es prismático tabular (Figura 3.14A). En esta zona no se reconocieron masas de talco, pero sí aparece, en cantidades menores, intercrecido con carbonatos.

Se realizó un segundo muestreo en el sector proximal a los cuerpos ultrabásicos, denominado “zona de talco”. En este sector del perfil los cristales de anfíboles, en su mayoría, ya no son tan visibles y presentan menor desarrollo cristalino, la apariencia de la roca es talco-esquistosa (Figura 3.14B), con presencia de anfíboles de menor tamaño, reconocibles solo en algunos sectores de la rocas aflorantes.

En la Figura 3.15, se muestra un esquema de la geología regional del área de mina Salamanca. En ese perfil, de este a oeste, se observa los cuerpos ultrabásicos que desarrollan una alteración en el contacto con la roca de caja, provocando a ambos lados, un halo de reacción donde cristalizó talco en forma de veta. Las galerías subterráneas, como se observa en esta figura, por las que se accedía a la veta de talco, se encuentran aterradas e imposibilitadas de transitar ya que han estado cerradas por un largo período de tiempo. En un recuadro del área esteatizada se ubicó la zona de muestreo y en la Figura 3.16, se observa un detalle de ésta. El muestreo se concentró en dos áreas, considerando las variaciones en la mineralogía y textura. Estos cambios están vinculados a la cercanía al cuerpo ultrabásico. El primer sector se localiza en las proximidades de roca de caja. En éste se encuentra una faja de anfíboles de color verde oscuro, claramente diferenciable de la zona de talco y de la roca esquistosa. En la segunda zona, ya más cercana al cuerpo esteatizado, se observa una zona diferenciada en cuanto al color de la roca, textura y tamaño de cristales. Esta zona, es de color blanquecino, y se reconoce una clara disminución en el tamaño de cristales.

Si bien la zona de muestreo no está en producción en la actualidad, fue explotado durante décadas tanto a cielo abierto como a través de labores subterráneas, sin estudios ambientales que evaluaran la presencia de anfíboles-asbestos.

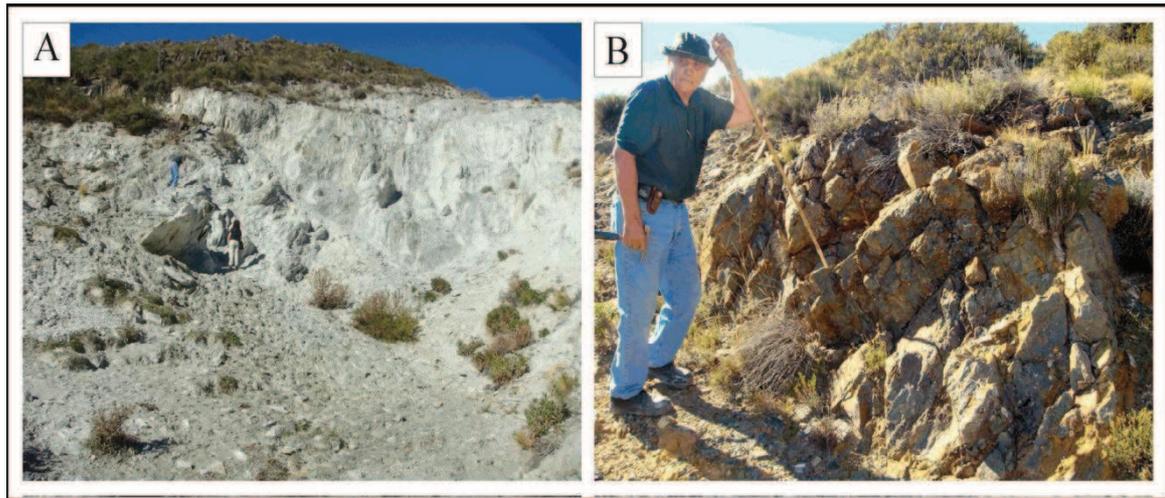


Figura 3.12: A. Salamanca, pit a cielo abierto, zona de talco + anfíboles. B. Esquisto.

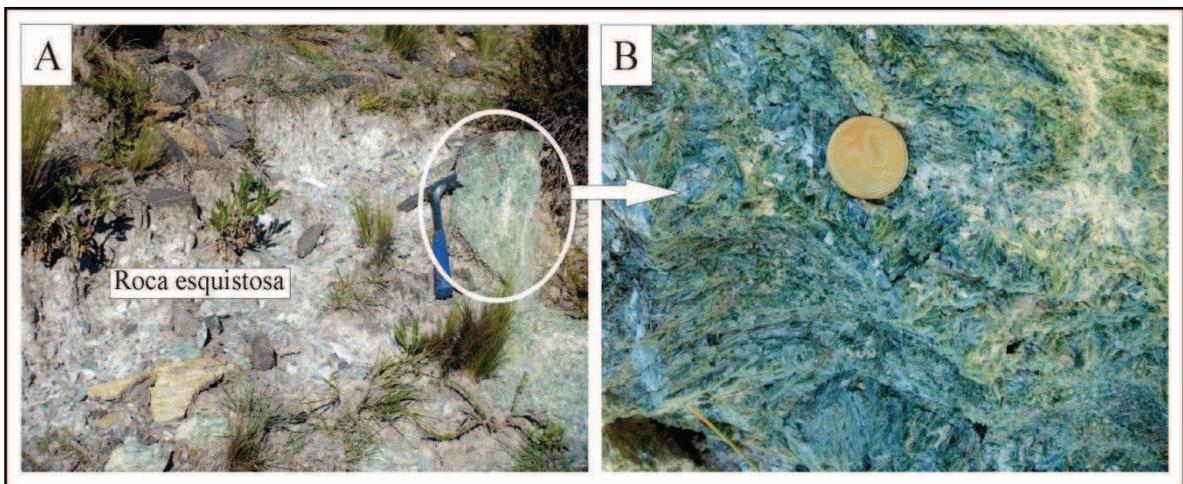


Figura 3.13: A. Bolsones de anfíboles dentro del esquisto. B. Detalle de los anfíboles.

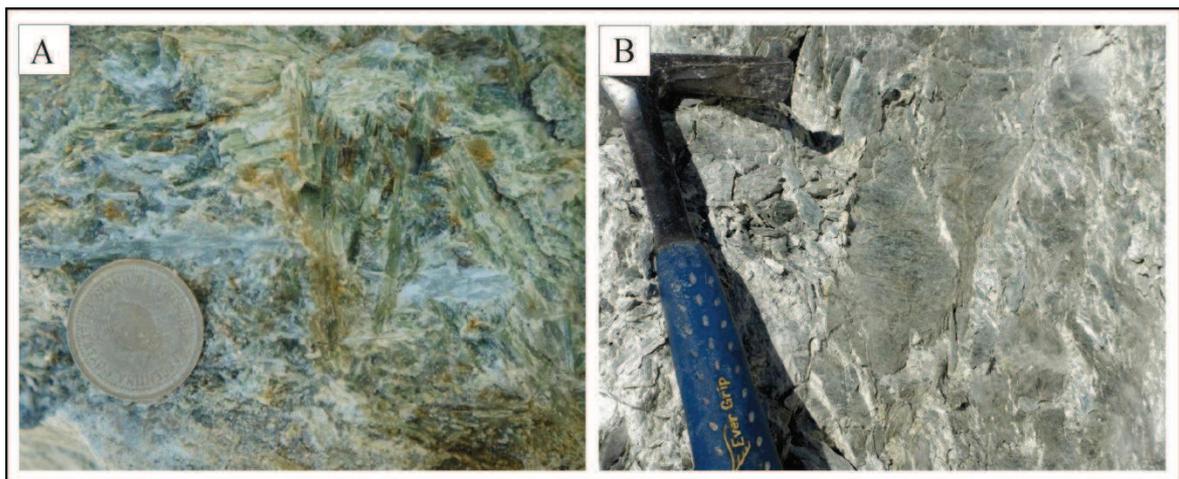


Figura 3.14: A. Anfíboles prismáticos en la zona del primer muestreo. B. Aspecto del talco esquistoso en la zona del segundo muestreo.

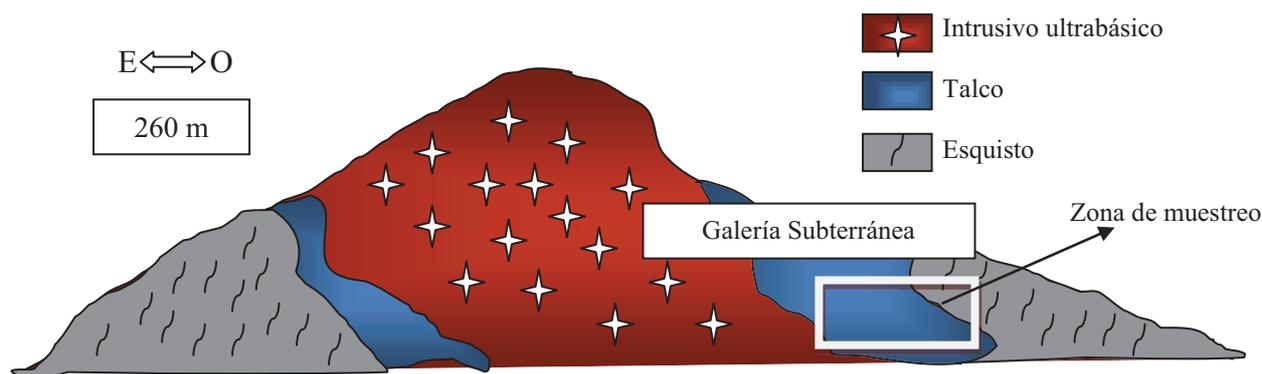


Figura 3.15: Perfil esquemático de mina Salamanca. Muestra la relación entre el esquisto, el cuerpo ultrabásico y la zona esteatizada.

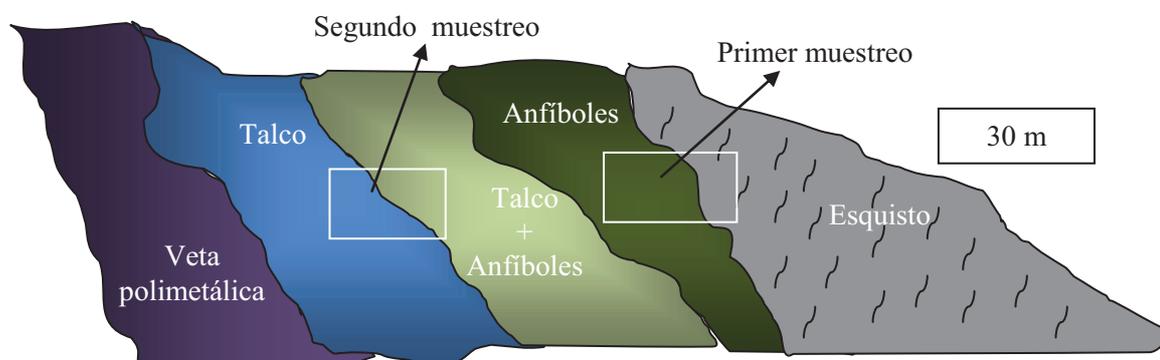


Figura 3.16: Perfil de la zona de muestreo. Asociaciones minerales.

3.2.1.2 Doce Hermanos y Teniente Matienzo

A 38 Km al oeste de la Villa Tupungato y a 3 Km al NE de mina Salamanca se encuentra la mina Doce Hermanos. Se accede a través de un camino minero que comienza 8 km antes de llegar al puesto Santa Clara de Gendarmería Nacional en la ruta que une a ésta, con la localidad de Tupungato. A 150 m al NE de la mina Doce Hermanos se encuentra la mina Teniente Matienzo en un nivel estimado en 50 m más abajo.

Doce Hermanos está constituida por tres labores subterráneas, una ubicada en el nivel +10, otra en el nivel 0 y la última en el nivel -10. Estas tres labores se desarrollan subparalelamente a la veta, separadas entre sí por aproximadamente 15 metros. El nivel +10 posee una longitud de 130 m en dirección SO, se desarrolla en serpentina y esquistos, donde la veta puede alcanzar hasta 15 metros de potencia. El rumbo es N55°E con un buzamiento de 76° al NO (Gregori y Bjerg 1992). En el nivel 0 las vetas de talco no presentan potencias considerables para la explotación. El nivel inferior -10, presenta una extensión aproximada de 200 m y se desarrolla en el contacto entre esquistos anfibólicos y

serpentinitas. Este nivel se encuentra totalmente anegado y fue imposible su reconocimiento.

Los cuerpos de serpentina que se relacionan a estos depósitos de talco, son generalmente irregulares, lenticulares, globosos, de orientación SSO a NNE, casi concordantes con la esquistosidad general del área, compuestos casi totalmente por antigorita, con clorita y actinolita asociadas, con una potencia de 35-40 m y una corrida que puede alcanzar algunos centenares de metros (Maiza *et al.* 1981). Las concentraciones de talco, constituyen “vetas” de hasta 10 m de espesor y bolsones de varios metros cúbicos, comúnmente alojados a modo de rosario en fracturas que interesan las serpentinas o cerca del contacto de éstas con la roca encajante, esquistos micáceos y rocas carbonáticas (Angelleli *et al.* 1980).

Teniente Matienzo ha sido explotada solo en labores subterráneas, sobre vetas con dirección SO y OSO. Las vetas de talco en este caso presentan un rumbo predominantemente al NE (Gregori y Bjerg 1992).

En la Figura 3.17A, se puede observar el sector de muestreo en la mina Doce Hermanos. El material extraído del nivel + 10 es depositado y movilizado por gravedad hacia un sector donde los camiones tienen acceso y recogen el talco para ser transportado.

Hay un galpón donde funciona un grupo electrógeno para proveer de energía eléctrica al campamento y aire comprimido para las maquinarias utilizadas en la extracción del mineral, especialmente para los martillos neumáticos. Con el objetivo de determinar la presencia de minerales asbestiformes en las menas de talco que son explotadas, se tomaron muestras del vertedero y en la base de la explanada (Figura 3.17B).

En la Figura 3.18A se observa el nivel de explotación superficial de la mina Teniente Matienzo. Se reconocieron los esquistos micáceos que impurifican las menas y las variaciones de color que presenta el talco. En este sector se realizó un muestreo desde la zona de alteración talco esquistosa, hasta la zona de talco + anfíboles, llegando a la zona en la que se concentran los anfíboles. Además se recolectaron muestras de la playa de acopio (Figura 3.18B). El objetivo de este muestreo es evaluar la participación de los anfíboles y asbestos en las menas que se obtienen, calificarlos y establecer su origen.

El contacto entre el talco y los anfíboles, en algunos casos es transicional y en otros neto (Figura 3.19A). Estos últimos presentan un desarrollo cristalino considerable alcanzando tamaños superiores a los 12 cm de longitud, con hábito prismático y en algunos casos desarrollan texturas tipo soles (Figura 3.19B). Dentro del talco esquistoso se

reconocen macroscópicamente los prismas de anfíboles, como se puede observar en la Figura 3.19C. Son abundantes en la zona esteatizada y en los bolsones de material rico, donde los anfíboles participan en cantidades variables. Desde el punto de vista ambiental es perjudicial ya que al extraer el material estos anfíboles son liberados, ya sea por el manipuleo de la extracción, al secarse en el acopio, durante el transporte y aún durante el proceso de purificación (este tratamiento se realiza en seco). En todas estas etapas, los anfíboles además de ser liberados, cambian su morfología, reduciendo su tamaño y son más fácilmente removilizados.

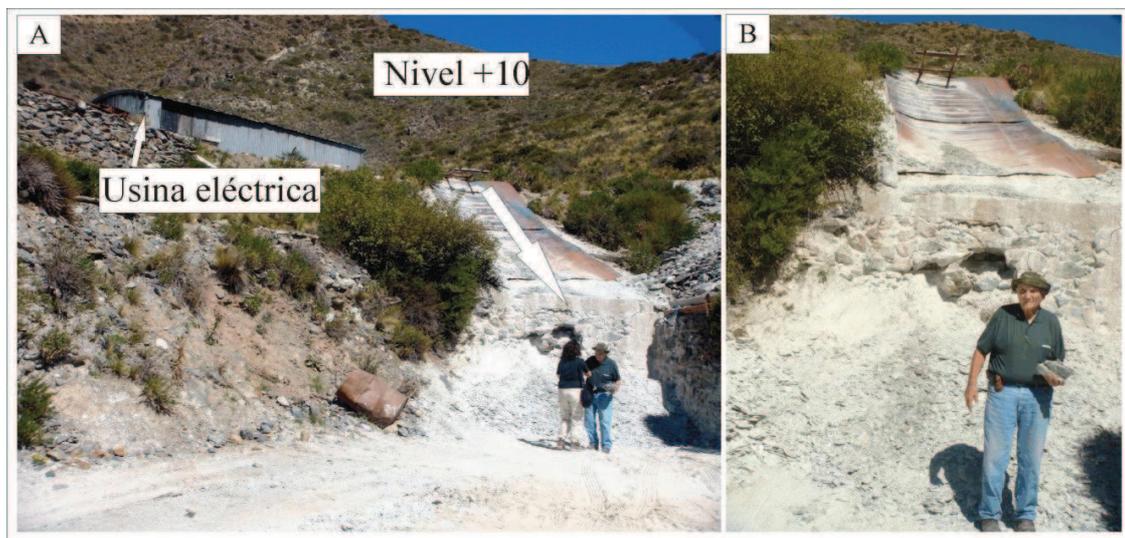


Figura 3.17: A. Doce Hermanos. Zona de vertedero del material, extraído del nivel +10.
B. Final de la explanada, muestreo del material explotado.

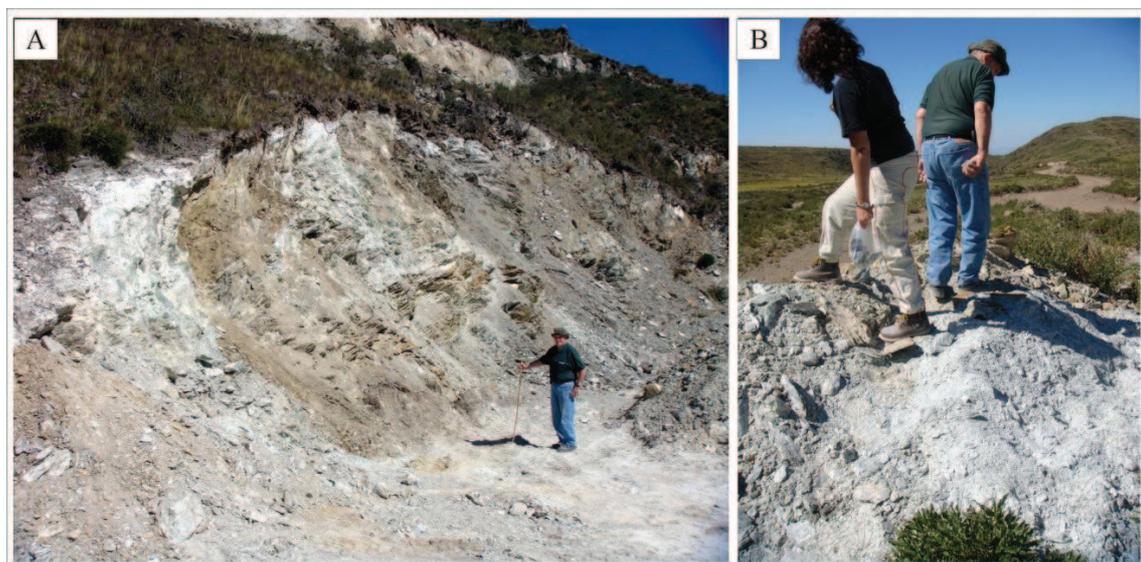


Figura 3.18: Teniente Matienzo. A. Frente de explotación. B. Playa de acopio.

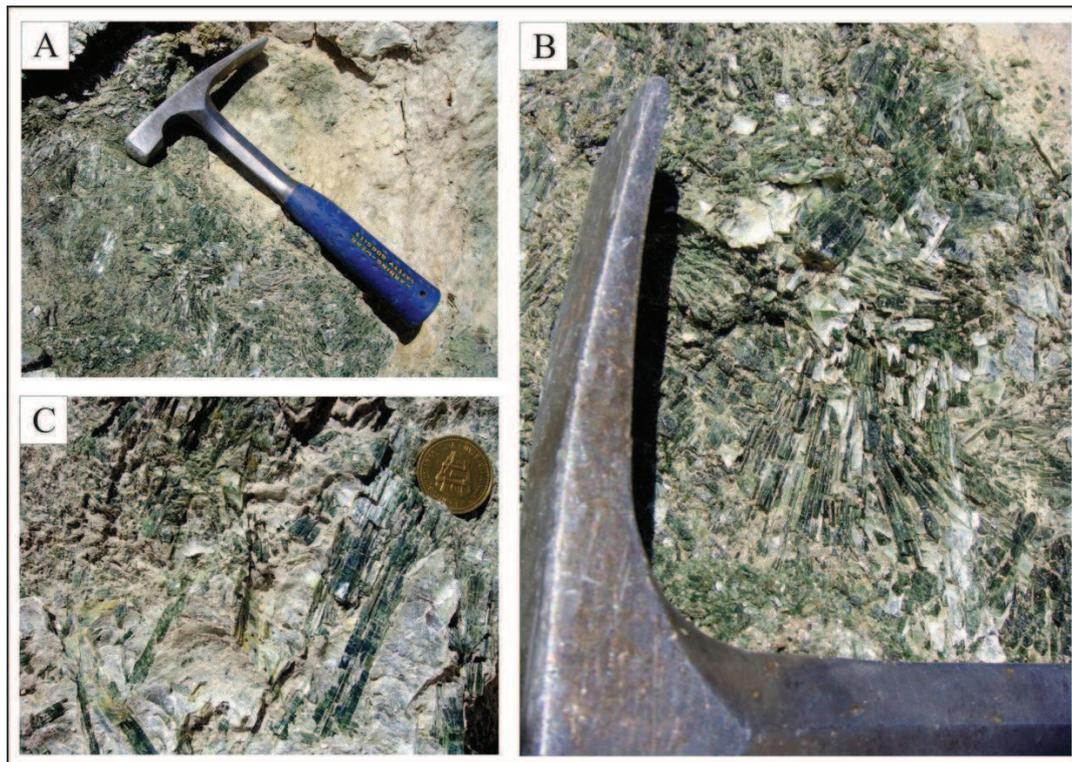


Figura 3.19: Anfíboles en Teniente Matienzo. A. Contacto entre la masa de anfíboles y el talco. B. Textura tipo soles. C. Prismas de anfíboles de gran desarrollo.

3.2.2 Distrito Minero Uspallata

Los yacimientos de talco, minas Rivadavia y La Mendocina, se localizan en el faldeo occidental del Cordón de Bonilla, Departamento de Uspallata (Provincia de Mendoza), separados entre sí por no más de 3 Km. Se accede desde la localidad de Uspallata por un camino que une a ésta con la localidad de Villavicencio, por la Quebrada de Santa Elena. En la Figura 3.20 se muestran los accesos a estas minas.

El primer trabajo geológico del área consistió en un mapa general regional, realizado por Avé Lallement (1892), quien le adjudicó una edad precámbrica a los cuerpos serpentínicos y a la roca de caja. Posteriormente Zardini (1960), estudió la faja serpentínica de Mendoza y analizó los fenómenos de metamorfismo de contacto. Determinó que la roca de caja de las serpentinitas es una caliza, que aparece también incluida como tabiques dentro de los cuerpos serpentínicos. Roemer (1964), trabajó en la geología de la zona de “El Choique” ubicada entre el Cordón de Farallones y el Cordón de Bonilla. Cosentino (1968) estudió el área de Mina Rivadavia considerando especialmente la litología, estructura y los fenómenos de metamorfismo. Determinó como roca de caja a

filitas, calizas y además menciona la presencia de una faja dolomítica ferruginosa generalmente en el contacto de las serpentinitas con la roca de caja. Dristas y Hayase (1974) determinaron la presencia de muscovita crómica (fuschsita) relacionada con dolomitas del área de Mina La Mendocina. Maiza y Hayase (1977) estudiaron ambas minas, y realizaron un relevamiento topográfico-geológico de superficie y subterráneo de las principales labores. Analizaron el comportamiento de la minearlización y los procesos de alteración que actuaron sobre la roca de caja. Villar y Escayola (1996) estudiaron la petrología de todas las fajas máficas-ultramáficas de Argentina.

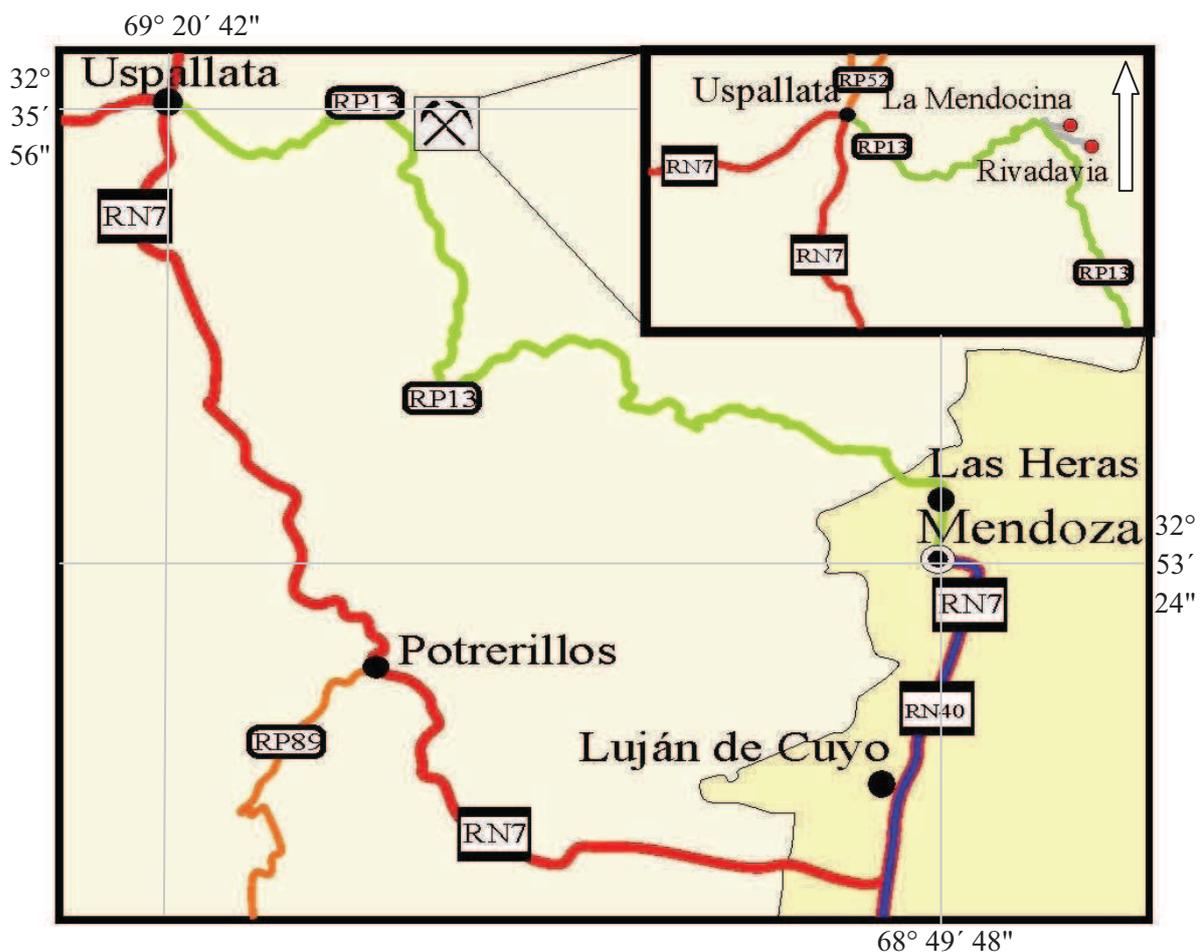


Figura 3.20: Acceso a las minas La Mendocina y Rivadavia.

La explotación de estos yacimientos de talco, durante décadas, fue una de las más importantes de nuestro país, tanto por su extensión como por su calidad. En la Figura 3.21A se observa una imagen panorámica de mina La Mendocina. Estos yacimientos se desarrollaron en su mayoría en galerías subterráneas (Figura 3.21B). Son lenticulares irregulares o en forma de chimeneas alargadas cercanas y paralelas al contacto. Su tamaño puede llegar a 100 m de largo por unos metros de ancho. La menas están constituidas casi

exclusivamente por este mineral, en algunos casos es posible reconocer antigorita y rara vez algo de piritita (Maiza y Hayase 1977).

El área está constituida por cuerpos de rocas ultrabásicas que intruyeron a una caliza en forma concordante con la estratificación. Los cuerpos de talco se alojan especialmente en el contacto entre las rocas ultrabásicas serpentinizadas y la caliza. Maiza y Hayase (1977) describieron la mineralogía de los cuerpos ultrabásicos serpentinizados y mencionan que están constituidos por cristales fibrosos de antigorita de color verde oscuro. El tamaño de estas fibras en mina La Rivadavia alcanzan valores superiores 15 cm de largo. En la Figura 3.22 A y B se observa venillas de antigorita con hábito fibroso, de difente tamaño, cortando de forma irregular los cuerpos de serpentinitas.

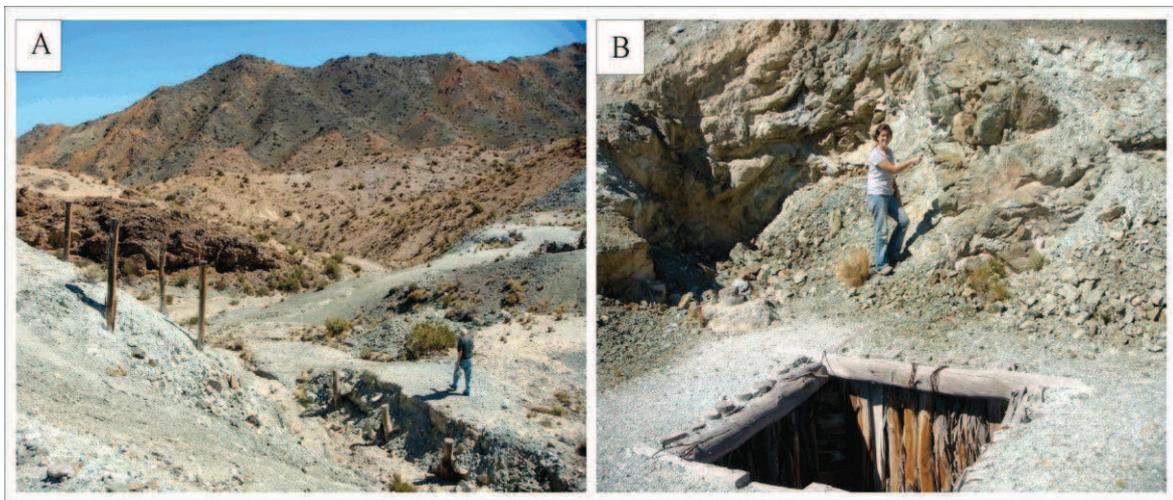


Figura 3.21: A. Panorámica de La Mendocina. B. Pique de acceso a labores subterráneas

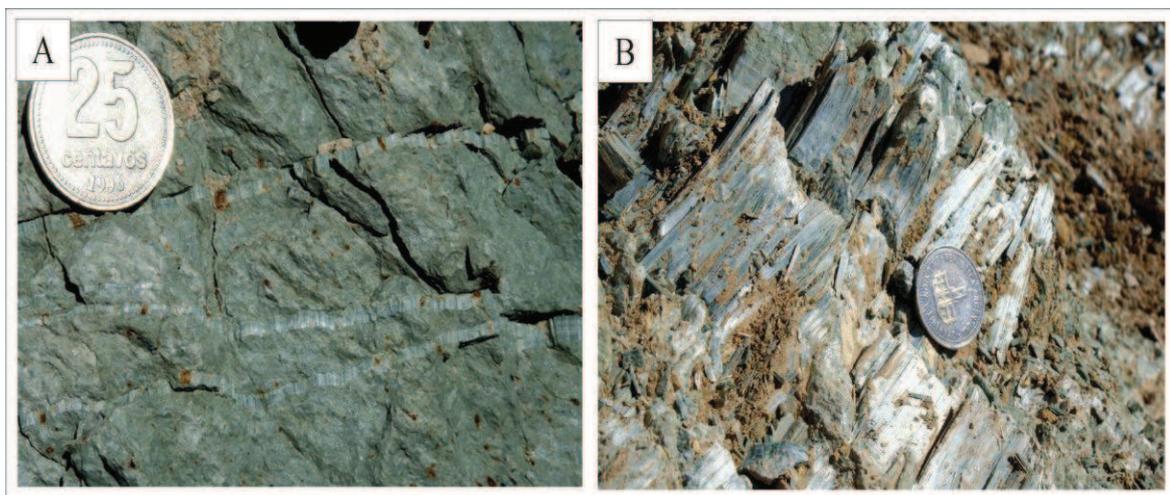


Figura 3.22: A. Venillas de antigorita fibrosa dentro de la serpentinita en mina La Mendocina. B. Fibras extensas dentro de un pit en mina Rivadavia.

Los minerales del grupo de la serpentina presentan polimorfos cuyas constantes cristalográficas se indican en la Tabla 3.2. Como se puede observar, la ortoantigorita posee una gran longitud en el eje c (14,53 Å) es decir que este mineral se encuentra elongado dos veces a lo largo del este eje. Por el contrario, la antigorita 6M tiene su eje a de 43,5 Å, lo que significa que se superponen ocho celdas unidades a lo largo del eje a. Maiza y Hayase (1977) definen al mineral serpentínico de Mina La Mendocina y Mina Rivadavia como antigorita 6M. Según Hess *et al.* (1952) la antigorita se forma a partir de rocas ultrabásicas metamorfizadas termodinámicamente reemplazando al ortopiroxeno por serpentina, desarrollándose generalmente antigorita en las rocas que han estado sometidas a fuerza de deslizamiento.

Mineral	a (Å)	b (Å)	c (Å)
Crisotilo monoclinico	5,32	9,20	14,6
Crisotilo rómbico	5,32	9,20	14,6
Paracrisotilo (Whittaker 1956)	14,7	9,24	5,3
Lizardita (Whittaker y Zussman 1956)	5,31	9,2	7,32
Ortoantigorita (Brindley y Knorring 1954)	5,32	9,21	14,53
Antigorita 6M (Aruja 1945)	43,5	9,26	7,28

Tabla 3.2: Constantes cristalográficas de los minerales serpentínicos.

3.3 Provincia de Río Negro

3.3.1 Sepiolita

En Mina La Adela, provincia de Río Negro, la sepiolita fue descrita por primera vez por Maiza y Marfil (1993) y luego por Cortelezzi *et al.* (1994). Estos autores mencionan que la característica destacable de esta sepiolita es su gran desarrollo cristalino, superando en algunos casos los 10 cm de longitud. Se halla en diaclasas como alteración de dolomías, conformadas por dolomita, tremolita, antofilita y flogopita. Maiza y Marfil (1993), concluyen que la mineralización fue desarrollada por un proceso hidrotermal, que comenzó con la precipitación de talco en medio ácido a temperatura cercana a 300°C y culminó con

la cristalización de sepiolita en medio alcalino, a temperatura ambiente. Domínguez y Maiza (1984), mencionan procesos de alteración relacionados al vulcanismo Mioceno-Plioceno al que atribuyen mineralizaciones semejantes en el área norte de la meseta de Somuncurá.

Esta mina se encuentra localizada en el Departamento de San Antonio Oeste, a unos 15 km al sureste de Mina Gonzalito, a 75 km al NNW de Sierra Grande en la Provincia de Río Negro (Figura 3.23).

El frente de cantera tiene unos 100 metros de largo (Figura 3.24A). Se explotó por materiales carbonáticos pero en la actualidad se encuentra inactiva.

Macroscópicamente, la sepiolita se presenta en agregados fibrosos, flexibles, de color blanco, es muy liviana, relativamente suave al tacto y de baja dureza (2-2,5) (Figura 3.24B). Las fibras se presentan en paquetes, desarrollados paralelos a fracturas dentro de rocas dolomíticas, comúnmente asociadas a calcita y otros minerales (Figura 3.24C). Tienen un desarrollo cristalino destacable ya que las fibras, en algunos sectores, superan los 10 cm de longitud. Jones y Galán (1988) describen tamaños máximos de sepiolita en Madagascar del orden de unos pocos milímetros.

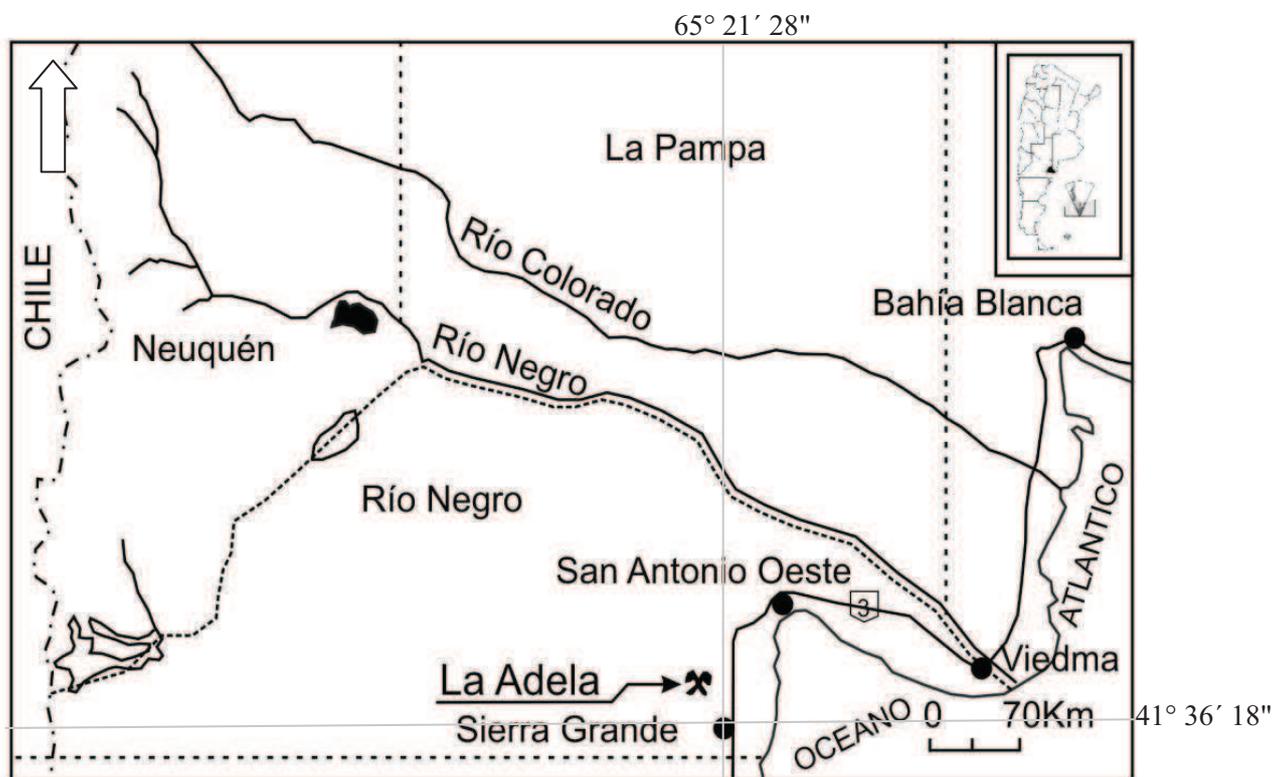


Figura 3.23: Mapa de ubicación de Mina La Adela.

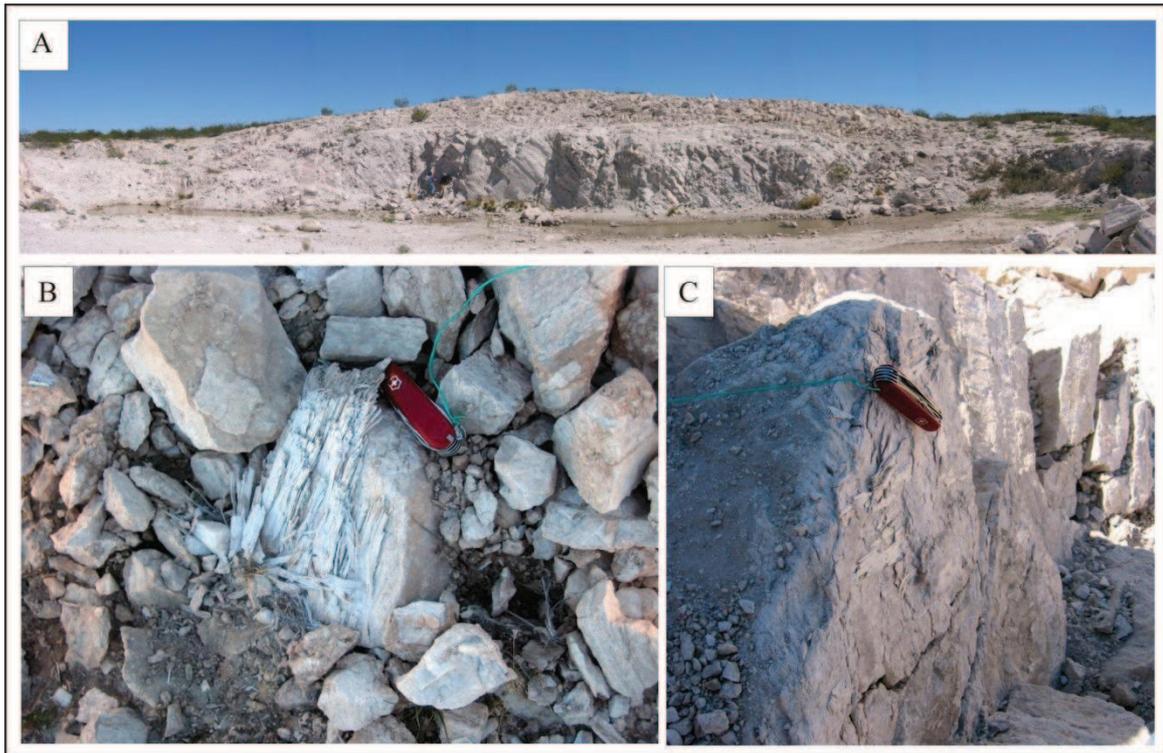


Figura 3.24: A. Frente de cantera. B. Fibras de sepiolita de desarrollo considerable.
C. Fibras desarrolladas en diaclasas en la roca dolomítica.

Capítulo 4

MATERIALES Y MÉTODOS

4.1 Materiales

- El crisotilo, corresponde a mina La Bélgica, provincia de Córdoba. Se presenta en venillas dentro de serpentinitas con un desarrollo considerable.
- Los minerales del grupo de los anfíboles utilizados son de la provincia de Mendoza, correspondientes a la serie tremolita-ferroactinolita del distrito minero Salamanca. Los anfíboles se reconocen en el campo, en contacto e intercrecidos con talco. Estos minerales, según su morfología, son asbestiformes y a su vez, dentro del grupo, son los más nocivos para la salud. También se usaron los minerales asbestiformes reemplazados seudomórficamente de las minas La Mendocina y Rivadavia del distrito minero Quebrada de Santa Elena.
- La sepiolita de la provincia de Córdoba se obtuvo en zonas de fractura dentro de serpentinitas y pertenece a la mina *Árbol Seco*.
- En lo que respecta a la sepiolita de Río Negro, se utilizó la de mina La Adela y se aplicaron técnicas específicas para su purificación y separación. La sepiolita se extrajo de las fracturas de la roca dolomítica.
- Para determinar la influencia del tamaño de partícula y morfología de nanocargas aciculares de sepiolita en la cristalización de polipropileno, se utilizó como matriz polimérica un polipropileno homopolímero, Cuyolén 1102 H, grado inyección (MFI= 1,8 g/10 min, $M_n= 72200$ g/mol, $M_w= 309300$ g/mol), provisto por Petroquímica Cuyo. Para este trabajo se emplearon dos muestras de sepiolita provenientes de mina La Adela (Prov. de Río Negro) y de minera Tolsa (España).
- Para los estudios toxicológicos se utilizaron minerales naturales extraídos de los yacimientos mencionados (crisotilo: mina La Bélgica (Córdoba), anfíboles: mina Salamanca (Mendoza), sepiolita: mina La Adela (Río Negro)) y materiales de uso comercial, artificiales, removidos de instalaciones de la Universidad Nacional del Sur, (fibra de vidrio, obtenida del desguace de calderas del Departamento de Geología (Figura 4.1A)). La fibra de vidrio se emplea en productos de uso cotidiano, principalmente como aislante térmico y/o acústico. Existen trabajos que hablan de la

nocividad de este material pero no se han registrado estudios sobre los efectos de la fibra de vidrio que se comercializa en nuestro país. La fibra cerámica fue aportada por el Departamento de Ingeniería de la UNS (Figura 4B). Este material es uno de los más utilizados en la actualidad como sustituyente de los asbestos para refractarios, ya que soporta elevadas temperaturas.

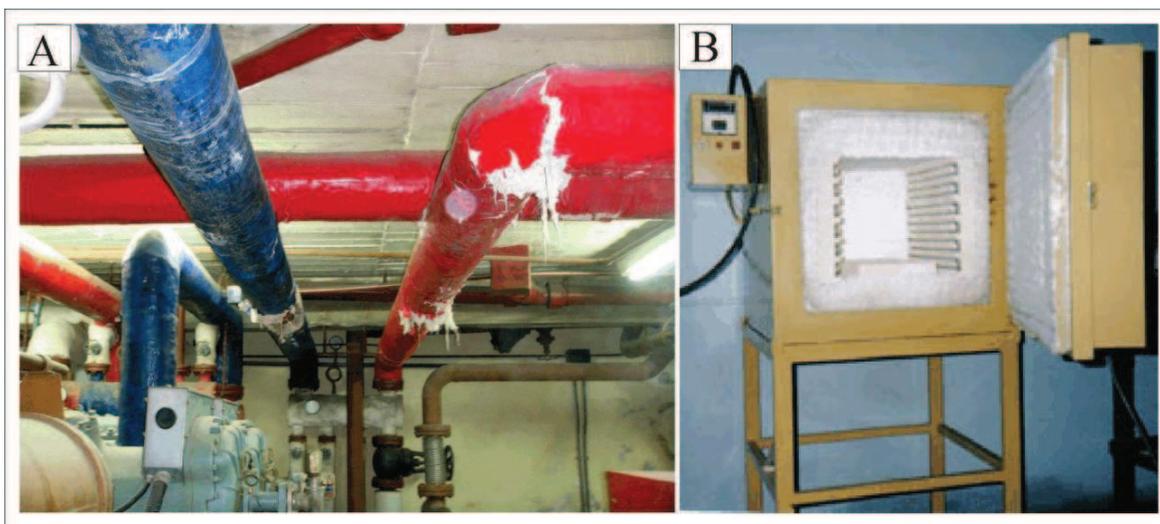


Figura 4.1: A. Caldera del Dpto. de Geología-UNS. B. Fibra cerámica en horno industrial.

- Para la experiencia toxicológica se utilizaron 60 ratones (30 hembras y 30 machos), expuestos a 12 horas de luz artificial (de 6:00 a 18:00 hs) y 12 de oscuridad (de 18:00 a 6:00 hs), a presión atmosférica, sometidos a un rango de temperatura entre 25 y 30°C y entre 40 y 70% de humedad, con ventilación adecuada (15 cambios de aire por hora como mínimo), alimentados ad libitum, con comida comercial y agua corriente filtrada.

4.2 Métodos

Se describen los métodos, condiciones de trabajo y equipos utilizados para la caracterización mineralógica de los diferentes materiales. No se mencionan en este apartado metodologías particulares, las cuales son abordadas en cada Capítulo.

- Previo a la caracterización mineralógica microscópica, se separaron los minerales de la roca de caja en forma manual, purificados y concentrados con un

estereomicroscopio Olympus trinocular SZ-PT. Se molieron las especies en mortero de ágata hasta el tamaño requerido para cada experiencia seleccionándose el tamaño por tamizado.

- Se utilizó un sistema microscópico, con procesador de imágenes, integrado con un microscopio petrográfico Olympus trinocular B2-UMA, con una cámara de video Sony 151A incorporada, monitor de alta resolución, procesador de imágenes Image Pro Plus versión 3.1 y programas computarizados para tratamiento de imágenes.
- Para el análisis por rayos X (DRX) se utilizó un difractómetro Rigaku D-Max III-C con radiación de Cu K α y monocromador de grafito, con 35 Kv y 15 mA y para las muestras sobre películas moldeadas por compresión se utilizó un equipo Philips PW 1710 a 45 kV y 30 mA, con ánodo de cobre y monocromador curvo de grafito.
- También se usó un microscopio electrónico de barrido (SEM), JEOL JSM 35 CP equipado con una sonda EDAX para el análisis químico cualitativo de microáreas sobre muestras metalizadas con oro.
- Los análisis térmicos se realizaron con un equipo Seiko modelo Exstar 6300, a una velocidad de 10°C/min, hasta 1000°C y un NETZSCH 409/c, a una velocidad de 10°C/min, hasta 1000°C.
- El análisis de infrarrojo fue realizado con un espectrómetro FT-IR Nicolet-Nexus 470, como dispersión sólido en sólido (1 mg del material seco en 100 mg de KBr), dentro del rango de frecuencias 400 a 4000 cm⁻¹, con 64 escáner de barrido, además se utilizó un equipo Nicolet 520 FT-IR sobre muestras sólidas de sepiolita dispersas en pastillas de KBr. La resolución empleada fue de 4 cm⁻¹, con 100 barridos, en el rango de 400-4000 cm⁻¹ y en el modo transmitancia.
- Los análisis químicos de elementos mayoritarios y traza se realizaron mediante ICP en Activation Laboratories Ltd. (ACTLABS, Canadá).

Capítulo 5

MINERALES ASBESTIFORMES: GRUPO DE LA SERPENTINA

En Argentina se conocen algunos yacimientos que fueron, en décadas pasadas, explotados por crisotilo. Mina La Bélgica fue una de las más importantes productoras de Argentina y su mena se utilizó para muchos productos industriales. El crisotilo, con un buen desarrollo cristalino, se emplaza en venillas dentro de rocas serpentínicas. Si bien esta mina hoy se encuentra clausurada, se ubica en cercanías a centros poblados pudiendo causar un problema ambiental para las personas que habiten las zonas aledañas, ya que en la actualidad estos minerales y los relaves están expuestos al ambiente exógeno. A partir del relevamiento de estos yacimientos se muestrearon y caracterizaron los minerales asbestiformes del grupo de la serpentina teniendo en cuenta su emplazamiento, ubicación y degradación.

5.1 Crisotilo de mina La Bélgica (Provincia de Córdoba)

5.1.1 Microscopía de polarización

El estudio de las texturas serpentínicas se realizó basándose en la clasificación de Wicks y Whittaker (1977), quienes las dividen en pseudomórfica, no-pseudomórfica y en venillas. Además se tuvieron en cuenta los conceptos de O'Hanley y Wicks (1995), quienes mencionan que las texturas en venillas de crisotilo se forman a partir del crecimiento del mineral, debido a un metamorfismo de progrado, desde una peridotita primaria y las consideran como no-asbestiformes. En cambio las texturas asbestiformes se forman a partir de un metamorfismo retrógrado, asociado a la generación de fracturas, en cuyo relleno cristaliza crisotilo en asociación con carbonatos, brucita y talco, genéticamente relacionados. Los asbestos pueden cristalizar transversalmente a la fractura generando las denominadas cross-fiber o en su defecto, subparalelamente generando las denominadas slip-fiber.

En la Figura 5.1A y B, se muestra venillas subparalelas, con un bandeamiento irregular, a veces asimétrico, donde el crisotilo cristalizó en forma transversal. También se

destacan otras venillas transversales correspondientes a un evento posterior con características texturales y morfológicas semejantes, sin desplazamiento, es decir, que la fractura donde se desarrolló el mineral no experimentó cizalla. La extinción de los cristales en la venilla es paralela (Figura 5.1C). El carbonato se presenta como último estadio de cristalización. Las venillas de carbonatos son, en algunos casos, paralelas a la venilla central no-asbestiforme y en otros discordantes. En los bordes del carbonato se reconocen óxidos e hidróxidos de hierro. En la serpentinita se observan texturas no-pseudomórficas entrelazadas, con minerales opacos euhedrales bien cristalizados. Los cristales de antigorita, con elongación positiva y hábito planar, contienen crisotilo tipo slip-fibers. A su vez, dentro de la venilla, es frecuente la formación de guías de clorita magnésiana incolora (Figura 5.1D). En menor medida, se reconocen texturas pseudomórficas, con bastitas de piroxenos y piroxenos levemente serpentinizados. Son frecuentes los minerales opacos y las venillas de carbonatos atravesando relictos de piroxenos (Figura 5.1E). En la Figura 5.1F, se muestra una venilla no-pseudomórfica atravesada por otra de crisotilo, con textura cross-fiber y carbonato asociado.

La textura de la matriz es, en parte, no-pseudomórfica interpenetrativa, compuesta por cristales de antigorita elongados y anhedrales, fibrosos, con aspecto de placas u hojas y dispuestos al azar (Figura 5.2A). También se reconoce una textura no-pseudomórfica entrelazada, compuesta por cristales de antigorita y lizardita, de dimensiones variables e irregulares. En esta textura (Figura 5.2B) se desarrollan cristales de antigorita, como si fueran parches que crecen y se articulan entre sí por un proceso de recristalización.

Además, se reconocen venillas de crisotilo cross-fiber, emplazadas en líneas de debilidad que cortan a ambas venillas, relacionadas con eventos póstumos de la serpentización y posteriores a la formación de la lizardita y antigorita de la matriz. Estas venillas se desprenden, en forma oblicua, de una venilla de crisotilo con textura no-asbestiforme (Figura 5.2C).

En algunos sectores se observa una transición entre las dos texturas no-pseudomórficas (entrelazada e interpenetrativa) y a su vez, también se puede distinguir una transición entre ambas, formadas por bastitas con relictos de piroxenos totalmente serpentinizados, constituidos por lizardita. Este mineral se altera transicionalmente a antigorita. A su vez las venillas cross-fiber continúan presentes y cortan la asociación anteriormente mencionada (Figura 5.2D). En los bordes se distinguen oxidados de hierro y en la matriz minerales opacos.

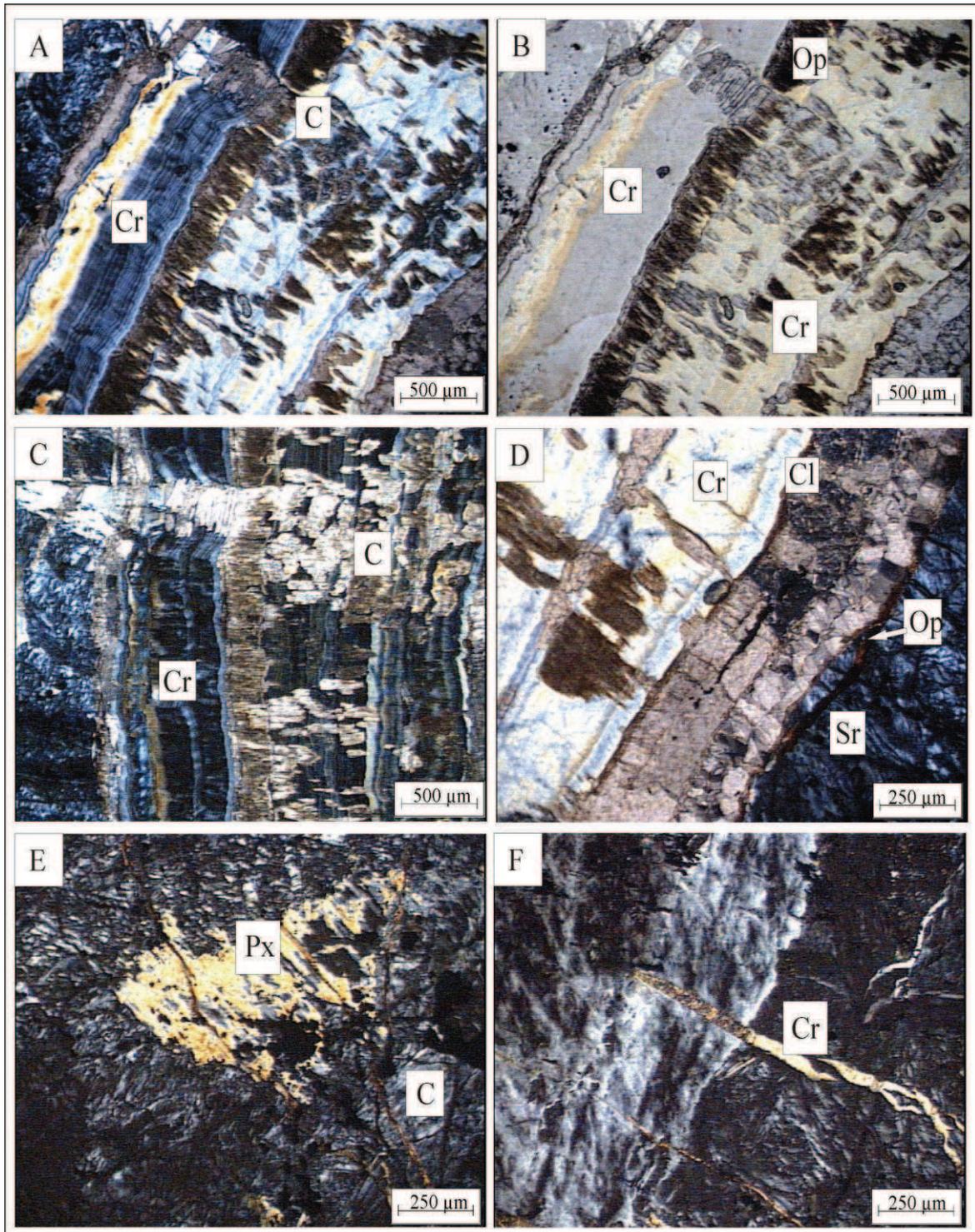


Figura 5.1: A. Textura en venillas no-asbestiformes de crisotilo, con nicules cruzados. B. La misma, con luz paralela. C. Venilla de crisotilo con extinción paralela, atravesada por una venilla de carbonato. D. Venilla de carbonato paralela a la no-asbestiforme. E. Relictos de piroxenos. F. Venillas cross-fiber. (Cr: crisotilo, C: carbonato, Cl: clorita, Sr: serpentina, Px: piroxeno, Op: minerales opacos).

En la Figura 5.3 se observa una venilla no-asbestiforme bandeada, simétrica, de 250 μm de ancho con minerales opacos en los sectores externos. A su vez dentro de ésta, se presenta una venilla de menor tamaño, con minerales opacos en su interior. También puede observarse fibras asbestiformes irregulares, de hasta 4 μm de ancho, paralelas a la no-asbestiforme. La matriz está constituida por finos cristales que forman una fábrica interpenetrativa de lizardita (Figura 5.3A). Se reconocen carbonatos en forma de venillas dentro de la matriz.

En la Figura 5.3B se muestra varias venillas no-asbestiformes que corresponden a diferentes etapas de cristalización de crisotilo. Las venillas se entrecruzan dando una idea de su formación en el tiempo. También hay venillas cross-fiber entre la serpentinita. El espesor es variable, siendo las mayores las que presentan textura tipo no-asbestiforme.

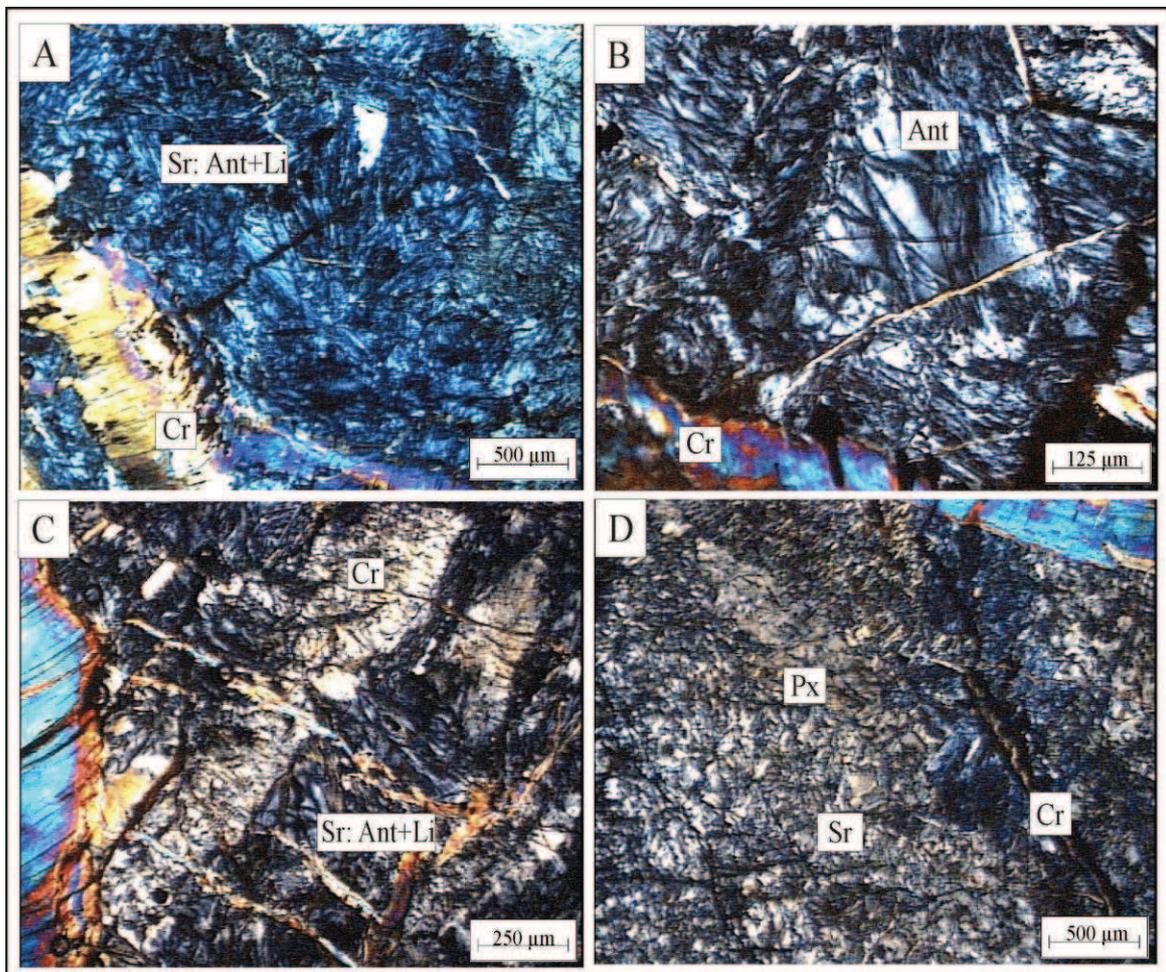


Figura 5.2: A. Textura no-pseudomórfica interpenetrativa y entrelazada. B. Parches de antigorita. C. Venillas de crisotilo asbestiformes cross fiber. D. Relictos de piroxenos serpentinitizados (Sr: serpentina, Ant: antigorita, Li: lizardita, Cr: crisotilo, Px: piroxeno).

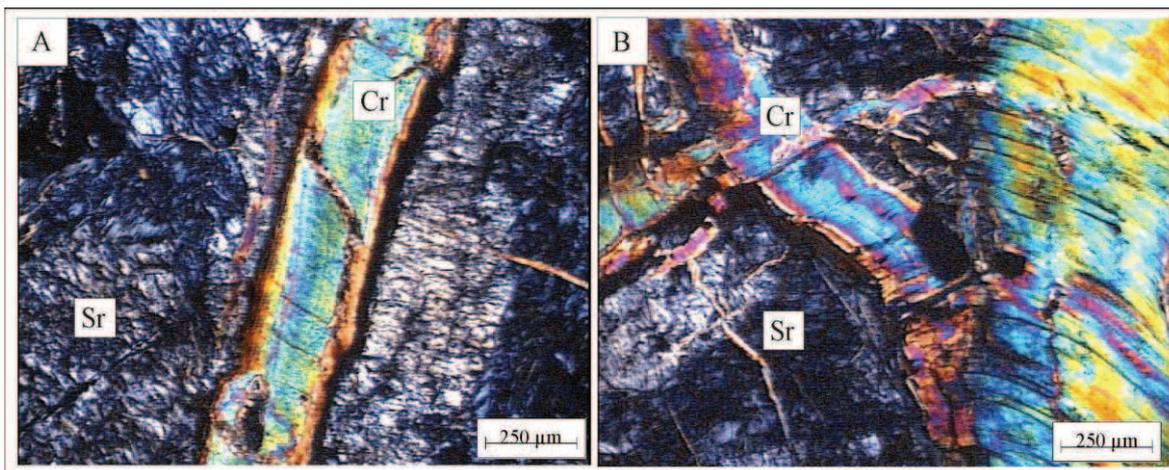


Figura 5.3: A. Venilla de crisotilo simétrica. En la pasta cristaliza lizardita.

B. Venillas de crisotilo. Diferentes pulsos de cristalización. (Sr: serpentina, Cr: crisotilo)

5.1.2 Análisis químicos

Se analizó la composición química de las venillas de crisotilo y de la roca total de mina La Bélgica. El crisotilo es un silicato de magnesio ($Mg_3SiO_5(OH)$), con contenidos de SiO_2 entre 38 y 40%, de MgO entre 38 y 42% y una pérdida de peso entre 12 y 14% (Heidermanns 1979). En la Tabla 5.1 se muestra los análisis de tres muestras de crisotilo separadas de diferentes venillas, donde se reconoce valores de SiO_2 entre 32 y 42 % y de MgO entre 33 y 40 %. El resto de los óxidos superan los valores de la muestra analizada por Brindley y Zussman (1957) relacionado a impurezas, principalmente de óxidos e hidróxidos de hierro, como magnetita y goetita, observadas en secciones delgadas. Es por esto que el hierro total de las tres muestras alcanza un valor máximo de 11%. La pérdida de peso se condice con la estudiada por los autores mencionados anteriormente. La fórmula estructural del crisotilo para las tres muestras, calculada a partir de los resultados de los análisis químicos es: $(Mg,Fe,Al)_{2.88} Si_{1.96} O_5 (OH)_{4.27}$ para crisotilo (1), $(Mg,Fe,Al)_{2.58} Si_{1.94} O_5 (OH)_{4.54}$ para crisotilo (2) y $(Mg,Fe,Al)_{3.03} Si_{1.85} O_5 (OH)_{4.89}$ para crisotilo (3). Se comparan estas formulas con la calculada a partir de los análisis químicos propuestos por Brindley y Zussman ($(Mg,Fe,Al)_{2.95} Si_{1.95} O_5 (OH)_{4.25}$) observándose una muy buena coincidencia entre ambos resultados.

En cuanto a la roca total, se observa un aumento en el contenido de Fe_2O_3 total relacionado al incremento de minerales opacos en la pasta serpentínica y un leve aumento en el calcio relacionado a los carbonatos póstumos de la serpentización.

5.1.3 Difractometría de rayos X

Por difracción de rayos X se determinó que el mineral fibroso es crisotilo. Este mineral presenta dificultades para la molienda ya que las fibras se alinean y se genera en el mortero una malla tejida de fibras pequeñas. En la Figura 5.4 se muestra el difractograma obtenido con los valores de “d” en Å correspondientes.

Análisis químicos de elementos mayoritarios en %					
Óxidos	Crisotilo (1)	Crisotilo (2)	Crisotilo (3)	Roca total (1)	Roca total (2)
SiO ₂	42,7	42,07	36,1	29,33	25,7
Al ₂ O ₃	0,38	1,19	0,62	0,68	0,83
Fe ₂ O _{3(T)}	3,26	6,72	11,11	18,38	43,46
MnO	0,076	0,11	0,04	0,07	0,141
MgO	40,2	33,33	33,51	29,7	21,97
CaO	0,04	0,15	0,18	0,96	0,07
Na ₂ O	0,02	<0,01	<0,01	<0,01	0,12
K ₂ O	0,03	0,04	0,04	0,05	0,06
TiO ₂	0,007	0,03	0,01	0,02	0,02
P ₂ O ₅	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01
LOI	13,96	15	11,88	19,28	8,01
Total	100,7	99,03	93,87	98,7	99,78

Tabla 5.1: Análisis químicos del crisotilo y roca total serpentínica de mina La Bélgica.

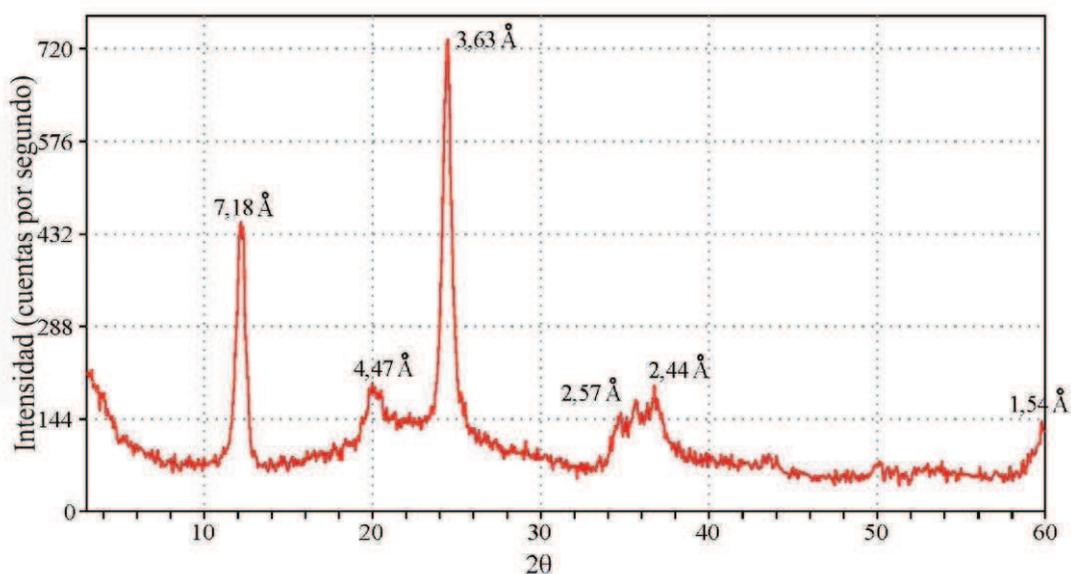


Figura 5.4: Difractograma del crisotilo de mina La Bélgica con los principales valores de “d” expresados en Å.

En la Tabla 5.2 se comparan los valores de las distancias interplanares (d Å) del crisotilo de mina La Bélgica con los de las fichas ICDD (ICDD 1986). El valor promedio del pico de intensidad 100% de las fichas ICDD es 7,2 Å y el que le sigue en intensidad 3,64 Å. En el crisotilo de la Prov. de Córdoba aparecen estas reflexiones pero con sus intensidades invertidas debido a la orientación de la muestra al montarla. El resto del espectro es totalmente coincidente.

El crisotilo es un polimorfo del grupo de la serpentina, junto con la lizardita y la antigorita. Los tres presentan una estructura laminar tipo 1:1 compuesta por una capa tetraédrica y una octaédrica. A partir de la diferencia de las dimensiones entre estas capas, se genera un desajuste geométrico cuya compensación da como resultado tres morfologías diferentes (Wicks y O'Hanley 1988) con pequeñas variaciones en la estructura que pueden ser identificadas por rayos X. Por lo tanto esta técnica es una herramienta útil para diferenciar estos polimorfos.

Crisotilo Mina La Bélgica			Crisotilo-2Ortor. (ICDD 25-645)		Crisotilo-2M (ICDD 21-1262)		Crisotilo -2M (ICDD 31-808)		Crisotilo-2Ortor. (ICDD 25-645)	
d Å	Intensidad	hkl	d Å	Intensidad	d Å	Intensidad	d Å	Intensidad	d Å	Intensidad
7,18	67,2	002	7,36	100	7,28	55	7,31	100	7,1	100
4,47	12,6	020	4,56	50	4,54	100	4,57	50	4,40	40
3,63	100	004	3,66	80	3,64	35	3,65	70	3,55	68
2,57	7,6	210	2,54	20	2,62	35	-	-	-	-
2,44	14,3	202	2,50	50	2,45	35	2,45	10	2,50	51
1,81	4,8	051	1,82	30	1,82	10	1,82	30	-	-
1,53	4,4	029	1,53	65	1,53	45	1,53	50	1,54	33

Tabla 5.2: Comparación: crisotilo La Bélgica con los de las fichas ICDD (ICDD 1986).

En la Tabla 5.3 se comparan los valores de espaciado interplanar del crisotilo con los de lizardita de las fichas ICDD. Se observa que los valores en 7Å son comparables, pero el pico en 2,50 Å con intensidad de 100% no aparece el difractograma de mina La Bélgica.

En la Tabla 5.4 se compara con las fichas ICDD de antigorita, donde se observa que el pico de 7 Å tiene similar intensidad, pero en la antigorita el pico más intenso se encuentra en 2,52 Å y en el crisotilo no aparece. A su vez, entre los 6 Å y los 5 Å se reconocen tres picos de intensidad 40% que no se registran en el crisotilo de La Bélgica.

Crisotilo Mina La Bélgica		Lizardita 1T (ICDD 18-779)		Lizardita 6T (ICDD 9-444)		Lizardita 6T Al (ICDD 13-4)	
d Å	Intensidad	d Å	Intensidad	d Å	Intensidad	d Å	Intensidad
7,18	67,2	7,40	100	7,33	100	7,09	100
-	-	4,6	80	4,6	60	4,60	40
4,47	12,6	-	-	-	-	-	-
-	-	3,9	50	3,9	5	3,86	20
3,63	100	3,67	80	3,66	100	3,55	70
2,57	7,6	2,50	100	2,50	100	2,49	80
2,44	14,3	-	-	2,45	10	-	-
-	-	2,15	80	2,15	60	2,13	35
1,81	4,8	1,79	50	1,81	5	-	-
1,53	4,4	1,53	80	1,53	80	1,53	50

Tabla 5.3: Comparación: crisotilo La Bélgica con fichas ICDD de lizardita (ICDD 1993).

Crisotilo Mina La Bélgica		Antigorita 1M (ICDD 21-963)	
d Å	Intensidad	d Å	Intensidad
7,18	67,2	7,29	100
-	-	6,43	40
-	-	5,82	40
-	-	5,15	40
4,47	12,6	4,64	20
3,63	100	3,61	80
2,57	7,6	2,59	20
-	-	2,52	100
2,44	14,3	2,45	60
-	-	2,17	60
1,81	4,8	1,81	20
-	-	1,69	60
1,53	4,4	-	-

Tabla 5.4: Comparación: crisotilo La Bélgica con antigorita (ICDD 1993).

5.1.4 Microscopía electrónica de barrido

Se analizaron las fibras del crisotilo de mina La Bélgica, utilizando SEM, para observar su morfología asbestiforme. En la Figura 5.5A se reconocen paquetes comprimidos de fibras naturales de las venillas, elongadas, con sus extremos abiertos donde se puede ver la incipiente separación de las mismas. Por EDS se determinó que

cualitativamente la composición de este mineral coincide con la del crisotilo, siendo muy claras las reflexiones de Mg, Si, Fe y O (Figura 5.5B).

Para una mejor observación de la morfología de las fibras se separaron manualmente, comprobándose que son muy extensas, poco densas y flexibles (Figura 5.5C y D). A su vez, durante este proceso, se logra una red de fibras de diferente tamaño donde las más pequeñas miden unos pocos micrones de largo, con una relación largo/ancho superior a 100.

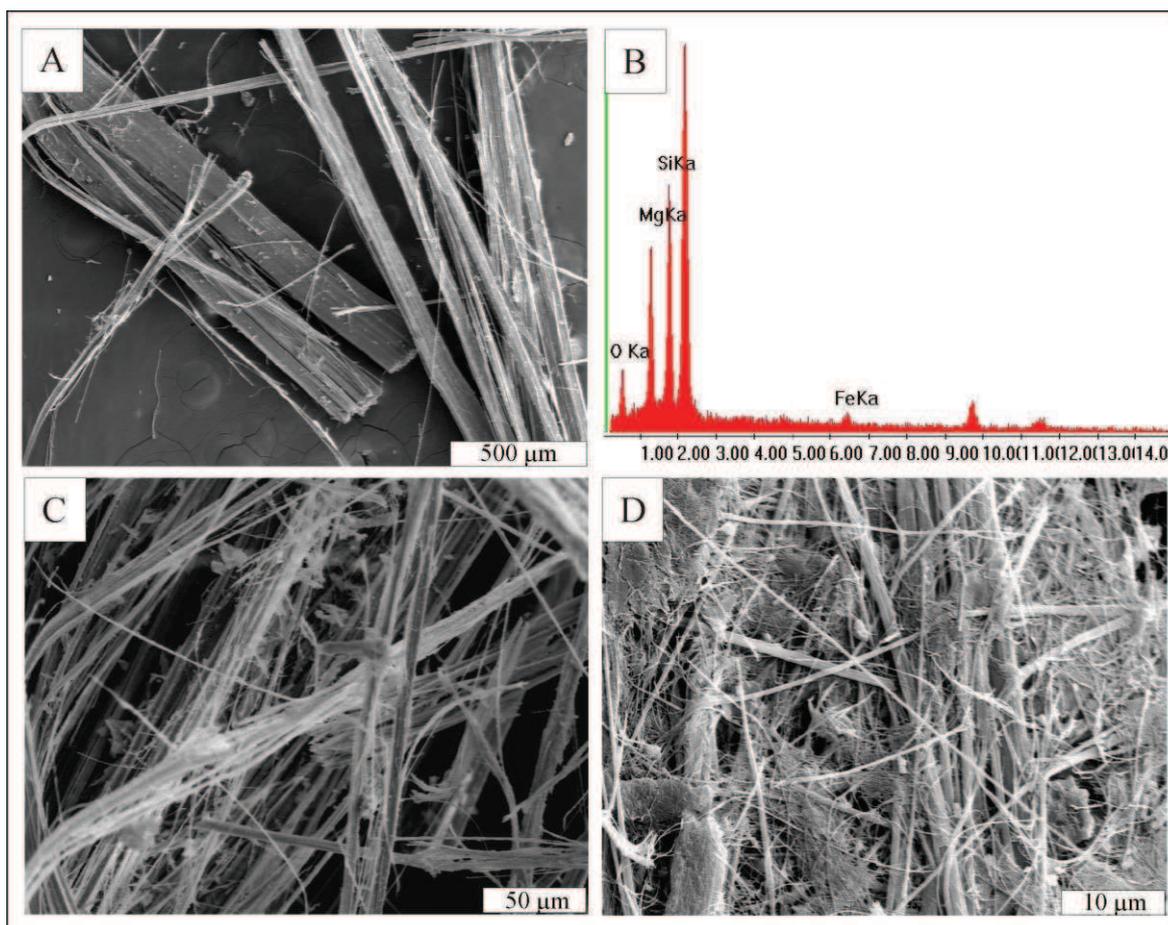


Figura 5.5: SEM. A. Paquetes de fibras de las venillas naturales. B. EDS del crisotilo. C. Fibras separadas manualmente, extensas y flexibles. D. Fibras de tamaño variable, aglutinadas.

5.1.5 Análisis térmico gravimétrico y térmico diferencial (TG – DTA)

El crisotilo presenta impurezas mineralógicas reconocidas en el análisis térmico diferencial. El pico exotérmico en 326°C está relacionado a la oxidación del hierro, como es el caso de la magnetita reconocida con microscopio de polarización como impurezas

dentro de las fibras. Además, en 392°C se observa un pequeño pico exotérmico relacionado a la deshidroxilación de la brucita.

El crisotilo se compara con curvas de DTA y TG típicas de este mineral asbestiforme estudiado en detalle por Hodgson y Robertson (1972). Describen un pico endotérmico en 593°C y uno exotérmico en 647°C relacionado a la mayor reacción de deshidroxilación del mineral, acompañado de una pérdida de peso de un 11% comparable con la que se muestra en los análisis térmicos teóricos para este tipo de minerales industriales. El gran pico exotérmico en 826°C refleja una repentina liberación de energía cuando la mayor parte del crisotilo deshidroxilado recrystaliza a forsterita (Figura 5.6).

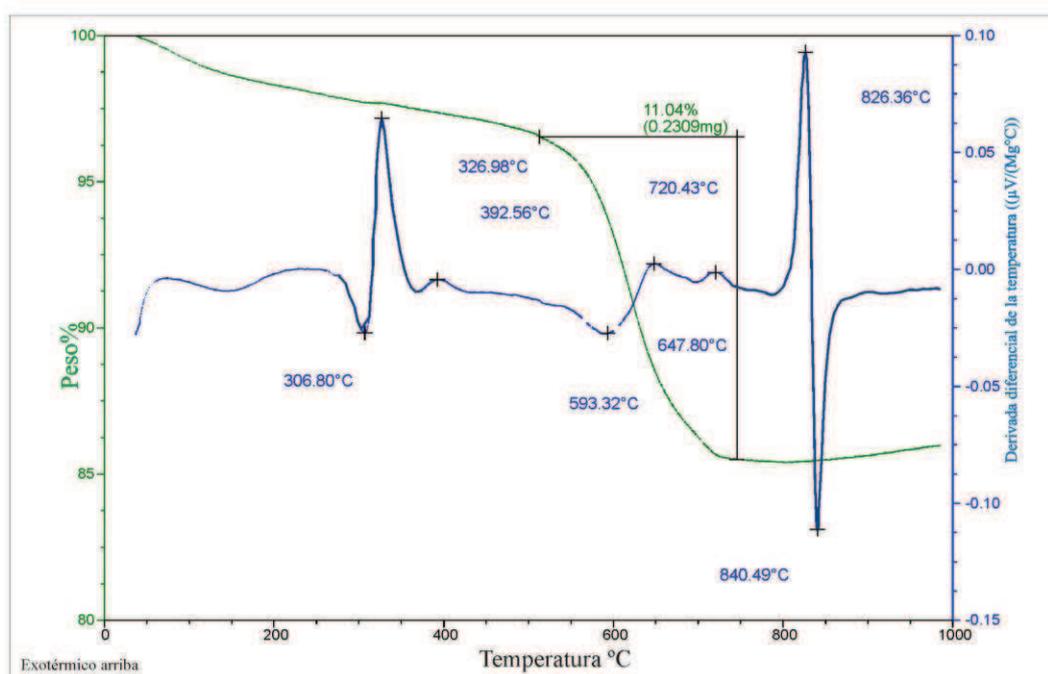


Figura 5.6: Análisis térmico gravimétrico y térmico diferencial del crisotilo de mina La Bélgica.

5.2 Discusión de los resultados

El crisotilo es el único polimorfo del grupo de la serpentina que presenta características asbestiformes, fue el más utilizado en productos y durante décadas presentó el mayor auge en la industria de asbestos.

El material producido en Argentina se exportó a diferentes países de Latinoamérica. En los últimos años antes de su prohibición, fueron exportados a Europa, principalmente

para uso en automóviles en Francia y Gran Bretaña (países en los que ya existía una prohibición en el uso comercial de asbestos) (Pedersen 2002). La Bélgica fue una de las minas de crisotilo asbesto que se mantuvo activa durante años explotando y exportando estos minerales. Es decir que muchos de los productos que se han realizado en nuestro país y en otros países, fueron manufacturados con el mineral estudiado en este capítulo.

En mina La Bélgica las venillas de crisotilo presentan un desarrollo considerable dentro de la roca serpentinitica. Se observaron a lo largo de fracturas o zonas de cizalla. En secciones delgadas se reconocieron tanto venillas “cross y slip fiber” y asbestiformes. Merenko (1958), ha estudiado y descrito la serpentización en venillas de crisotilo y minerales asbestiformes y menciona que en el desarrollo de tipo slip fiber, como las observadas en este yacimiento, predomina la lizardita y fundamentalmente el crisotilo. A su vez, en algunos sectores, en secciones delgadas, se observó antigorita de morfología planar, la cual marca el inicio de la deshidratación de la roca ya que la antigorita contiene menor cantidad de H₂O que los otros e indica mayor temperatura y presión del sistema (Caruso y Cherrnosky 1979).

La temperatura juega un papel muy importante en la formación de crisotilo. No todas las rocas serpentinizadas presentan este mineral en su composición. Whittaker y Wicks (1977) proponen que los depósitos de asbestos crisotilo se encuentran confinados a rocas serpentiniticas y se forman en condiciones especiales de metamorfismo, a baja presión y temperatura. Además son importantes las condiciones estructurales necesarias para generar fracturas y cizallas en las que cristalizan las fibras de asbestos crisotilo. Las venillas resultan de la combinación de procesos como precipitación, reemplazo y disolución de minerales. Su desarrollo envuelve el reemplazo progresivo de cristales lo que genera un aumento de volumen en la roca. Esto último es mencionado por Cogulu y Laurent (1984), quienes estudiaron venillas de crisotilo en un yacimiento en Quebec, que presenta similitudes con mina La Bélgica, tanto genética, mineralógica y morfológicamente.

A partir de enero de 2003, entró en vigencia la resolución N° 823 del Ministerio de Salud la cual prohíbe, en todo nuestro país, la producción, importación, comercialización y uso de fibras de asbesto variedad crisotilo y productos que las contengan. A raíz de esto, todas las minas que explotaban crisotilo debieron cesar su producción, incluida la mina en estudio. Sin embargo en la actualidad, sus escombreras y relaves han quedado expuestos a

los agentes exógenos, pudiendo ser un riesgo para la salud de las personas que residen en poblados cercanos.

Ross *et al.* (1993), fueron uno de los primeros investigadores en llegar a la conclusión de que no todas las formas de asbestos son igualmente cancerígenas o deletéreas para la salud. Estudios similares indican que el crisotilo se puede romper o quebrar con mayor facilidad en fibras más cortas, y por tanto puede ser eliminado más fácilmente por los pulmones, en cambio los anfíboles son menos solubles en los fluidos corporales y no pueden ser eliminados tan fácilmente por el cuerpo (van Oss *et al.* 1999; Churg *et al.* 1989). Es decir que crisotilo es menos nocivo que los anfíboles, sin embargo en exposiciones prolongadas pueden causar enfermedades pulmonares. Teniendo en cuenta que la exposición a estos minerales durante la explotación de la mina La Bélgica, fue continua y prolongada para las personas que trabajaron allí durante años y que las fibras de crisotilo en la actualidad se encuentran dispersas en los relaves y escombreras, con posibilidades de dispersarse fácilmente por largas distancias, los resultados obtenidos en este capítulo sirven como un alerta para futuros monitoreos ambientales en los alrededores de la mina y de personas que puedan estar afectadas por enfermedades pulmonares debido a la inhalación de estos minerales

Capítulo 6

MINERALES ASBESTIFORMES: GRUPO DE LOS ANFIBOLES

Si bien existen antecedentes de estudios académicos realizados en los yacimientos de los distritos mineros Salamanca y Uspallata en la provincia de Mendoza, en su mayoría están relacionados con las explotaciones de talco, aunque en varios de ellos se menciona la presencia de serpentinita y anfíboles asociados. Estos últimos no fueron tratados desde el punto de vista de su contaminación, principalmente en los pasivos producidos en las escombreras, dispersión en el ambiente exógeno, etc. Durante años la minería de talco en la provincia de Mendoza fue muy importante destacando su explotación subterránea con grandes galerías. El personal estuvo expuesto a las nubes de polvo de talco que se generaban durante su explotación y además a la presencia de anfíboles de morfología asbestiforme en el aire, que hasta el momento no fueron mencionadas ni evaluadas.

En este capítulo se presentan las observaciones geológicas de los afloramientos, su exposición al medio ambiente, coleccionándose el material necesario para las etapas experimentales que se describirán más adelante. A su vez en el distrito minero Uspallata, se analizaron y caracterizaron minerales que en el campo presentaron morfologías asbestiformes en contacto y dentro del talco, (grandes fibras elongadas) para discernir dudas acerca de la presencia de algún mineral asbestiforme contaminante de la mena.

6.1 Distrito minero Salamanca (Prov. de Mendoza)

6.1.1 Microscopía de polarización

Las muestras en cercanías del cuerpo esquistoso, sitio donde los anfíboles desarrollan grandes cristales prismáticos, están constituidas, en algunos casos, por más del 95% de este mineral tabular, con secciones basales de clivajes con ángulos de 56 y 124°. Es incoloro a verde pálido, levemente pleocroico con extinción aproximadamente de 14°. Es biáxico negativo con un ángulo 2V muy grande. No presenta evidencias de alteración ya que se desarrolla principalmente dentro de la masa de talco. Por sus propiedades ópticas se determinó como actinolita. En los espacios intercristalinos se observó escasa cantidad de

antigorita reléctica con alteración incipiente a talco. En la Figura 6.1A, se muestra la actinolita con su clivaje característico en dos direcciones y otros individuos prismáticos aciculares, de bajo color de interferencia y extinción recta, determinados como antigorita. En el borde de los cristales es posible observar el pasaje transicional a talco.

Tanto la presencia de talco como de antigorita en los espacios intercristalinos de la actinolita de hábito columnar, favorecerían los procesos de desintegración de los cristales, donde el clivaje juega un papel predominante para definir la morfología final. En la Figura 6.1B, se muestra un detalle del proceso de degradación de la actinolita. Se desarrolla principalmente en los sectores prismáticos, en las partes terminales de las “columnas” y es bastante estable en el sector periférico basal donde se reconocen los dos clivajes. El mineral que rellena los espacios intercristalinos es principalmente antigorita, con talco subordinado.

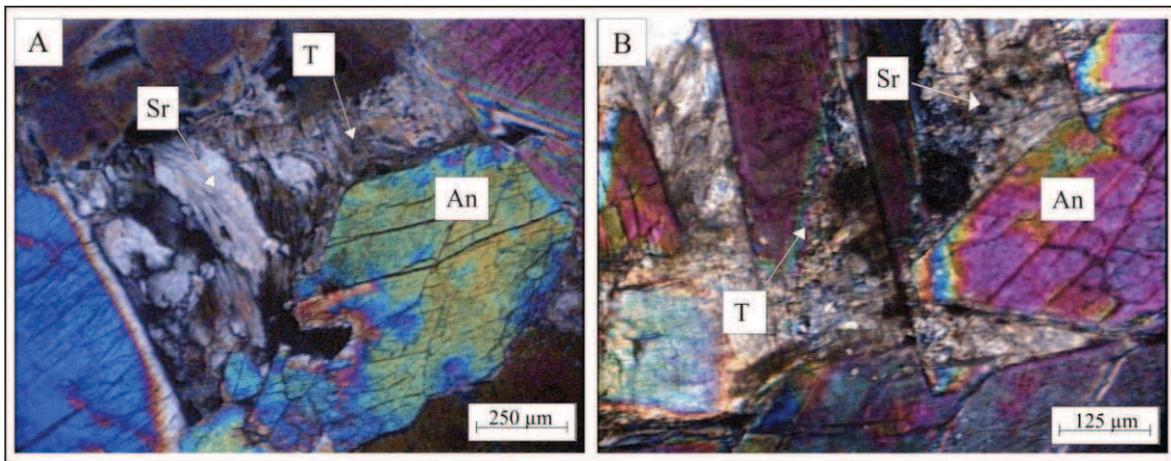


Figura 6.1: A. Cristales de actinolita basal. B. Actinolita degradada. Sr: serpentina (antigorita), T: talco, An: anfíbol (actinolita).

Se amplió el muestreo hacia el oeste de la labor, debido a que allí los cristales de anfíboles, presentan una coloración verdosa oscura y grandes masas cristalinas, casi monominerales. Las muestras están constituidas mayoritariamente por cristales tabulares de actinolita (ángulo de extinción 14°). No se reconocen evidencias de alteración. Los espacios intercristalinos están rellenos por antigorita, con trazas de clorita. La Figura 6.2A muestra grandes cristales de actinolita, de hábito prismático, sin evidencias de alteración. En la Figura 6.2B se muestra un espacio intercristalino generado por grandes cristales de actinolita relleno por una masa microcristalina compuesta principalmente por antigorita

y clorita. En él, es posible observar finas agujas de actinolita. Además se puede identificar actinolita basal con sus dos direcciones de clivaje.

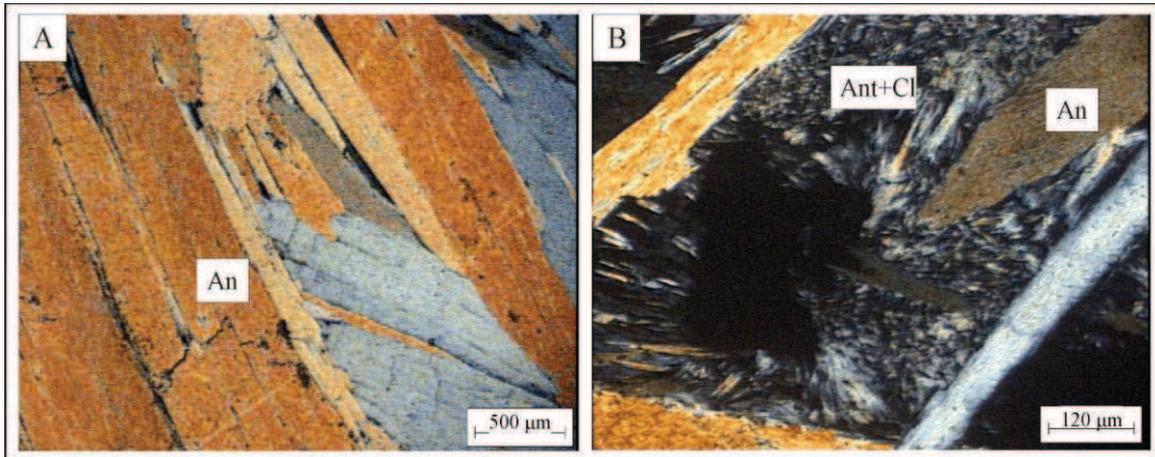


Figura 6.2: A. Cristales prismáticos elongados de anfíboles (An: anfíboles). B. Cristales de anfíboles, que encierran una masa de antigorita y clorita (Ant: antigorita, Cl: clorita).

Cerca de la roca de caja, se observan grandes cristales tabulares, con leve pleocroísmo y extinción oblicua (entre 10 y 14°) determinado como anfíbol de la serie tremolita/actinolita. En las secciones basales se ven perfectamente las dos direcciones de clivaje. La separación de las tablillas (principalmente en formas aciculares) está controlada por la elongación del cristal. La actinolita está contenida en una masa de clorita y antigorita. En algunos sectores aparecen grandes cristales de dolomita.

En la Figura 6.3A se muestra cristales tabulares de actinolita evolucionando a formas aciculares, sin indicios de alteración, contenidos en un agregado fino de clorita + antigorita. En la Figura 6.3B, se observa una masa de carbonato (adjudicado a magnesita) conteniendo formas tabulares de actinolita. Entre estos cristales se identificaron agregados granulares muy finos de clorita + antigorita. En la Figura 6.3C se observó, en un sector de la muestra, bandas alternadas de actinolita con clorita + antigorita granular masiva.

El material del contacto con el complejo ultrabásico, presenta variaciones significativas con respecto a la zona previamente descrita, especialmente en la mineralogía y textura sobre secciones delgadas.

Las muestras están constituidas por una masa afieltrada de fibras, de muy bajo pleocroísmo, de aproximadamente 200 µm de largo, por lo general agrupadas en sectores, definiendo una morfología columnar, aunque no alineadas, lo que le otorga un carácter masivo. Este mineral es de baja birrefringencia y de extinción casi recta. Por sus

características ópticas se define al mineral fibroso como anfíbol de la serie tremolita-actinolita.

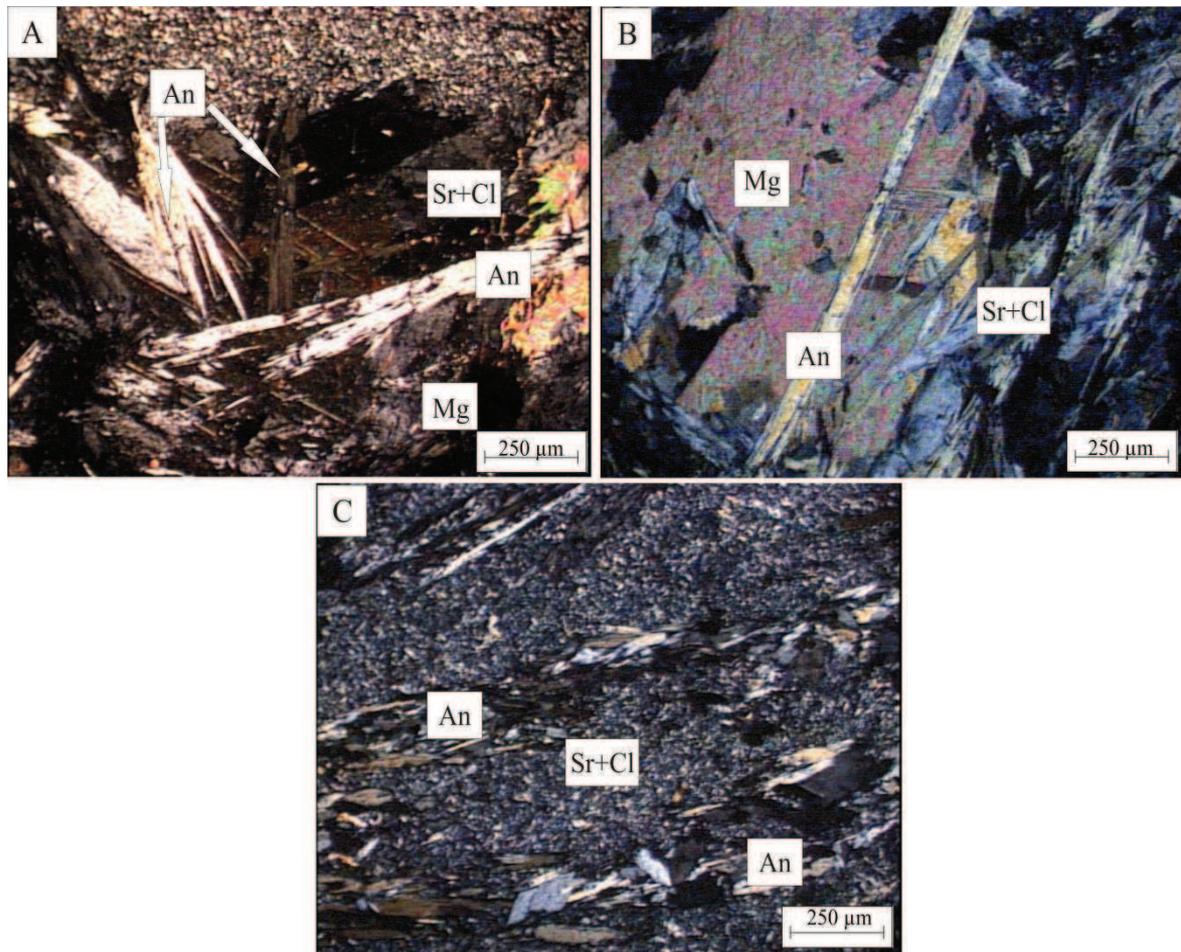


Figura 6.3: A. Cristales tabulares a fibrosos aciculares de anfíboles. B. Masa de carbonatos y formas tabulares de anfíboles. C. Bandeamiento mineral. (An: anfíbol, Sr: antigorita, Cl: clorita. Mg: Carbonatos).

La estrecha relación entre estos minerales (anfíbol + clorita + talco) le confiere a la masa rocosa la característica de un material muy deleznable que se desagrega fácilmente. En la Figura 6.4A y B (con nicoles cruzados y luz paralela respectivamente), se observa el hábito tabular fibroso de la actinolita/tremolita, agrupada en forma columnar-radial con áreas de orientación diferente, aumentando la posibilidad de desagregación de la masa. En algunos sectores los cristales fibrosos presentan hábito acicular.

En la Figura 6.5A, se observa dos sectores donde predomina clorita y la actinolita cristalizó como prismas aislados. En otros sectores, la actinolita se dispone en forma transversal a la estructura general. En la Figura 6.5B, se reconocen venillas de carbonato

rellenando fracturas. Por DRX, no se identificaron reflexiones de carbonatos, ya que la participación porcentual en la muestra es muy escasa, por lo que no se pudo determinar que carbonato es.

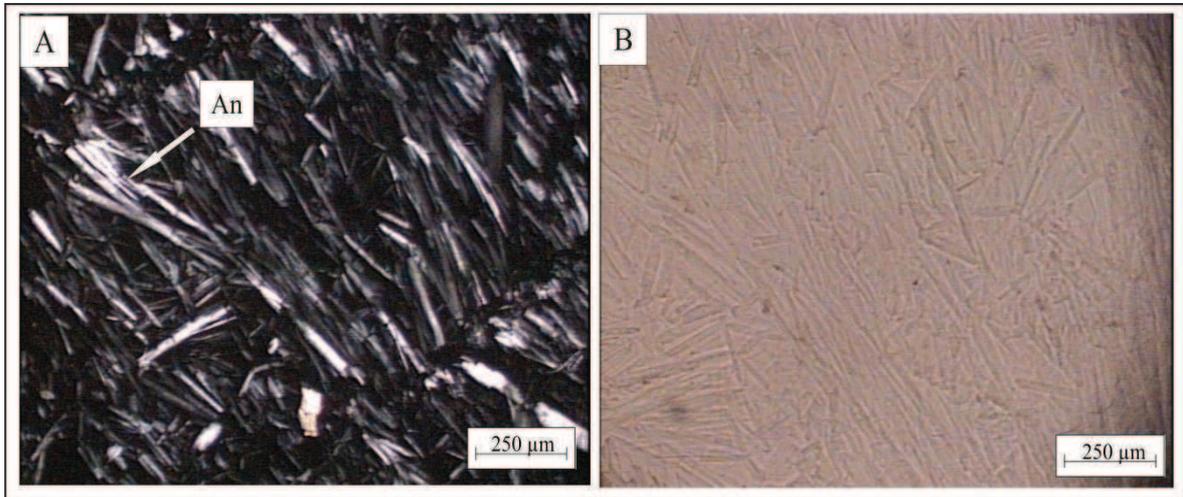


Figura 6.4: Afieltrado de anfíboles: A. nicoles cruzados. B. luz paralela. An: anfíboles.

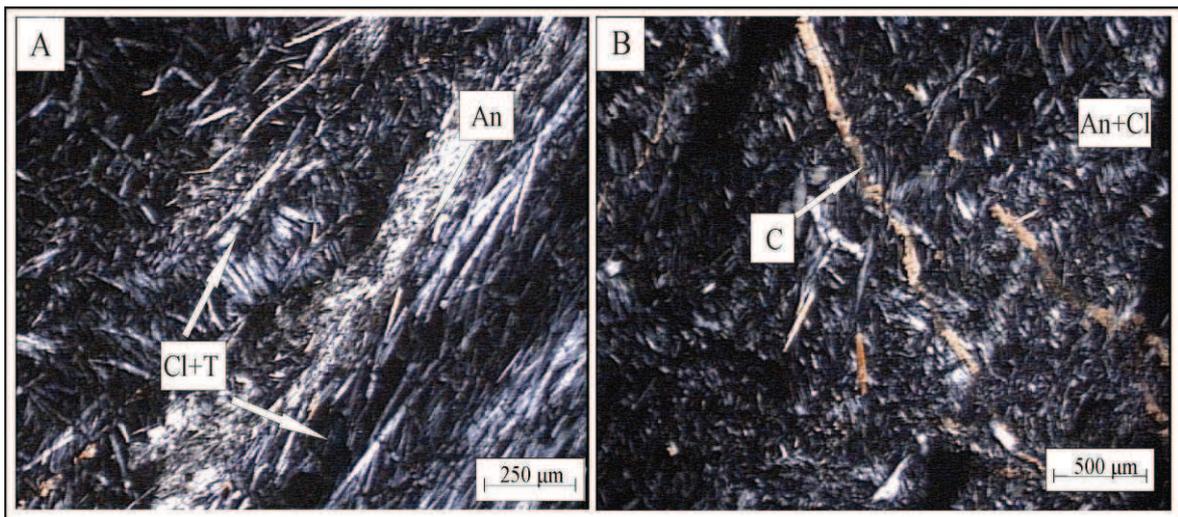


Figura 6.5: A. Actinolita (An) entre clorita + talco (Cl+T). B. Venillas de carbonato (C), entre una masa de anfíboles + clorita (An+Cl).

En algunos sectores con talco + anfíboles, se identificó una asociación de actinolita, antigorita y clorita con una textura totalmente desordenada, atribuida principalmente al cambio de volumen que se desarrolló durante el proceso metasomático. Los minerales que participan son frágiles, se encuentran asociados a otros más flexibles y/o plásticos por lo que se produce un bandeamiento caracterizado por sectores más o menos columnares de anfíbol, de extinción oblicua y color de interferencia de segundo orden, con abundante antigorita y clorita intercrecidas. Es común observar cristales aislados aciculares

y/o tabulares dentro de la masa de antigorita/clorita y son escasos los minerales opacos y los carbonatos.

En la Figura 6.6A se muestra la disposición columnar de los anfíboles, separados en paquetes de fibras, que contienen clorita y antigorita. Además se muestra la textura que se desarrolla en el sector apical de un paquete de fibras de anfíboles (actinolita/tremolita). La degradación se ve favorecida por el crecimiento de la antigorita y clorita entre las fibras. Algunas de éstas quedan separadas de la masa de los anfíboles. En la Figura 6.6B se muestra un detalle de la textura de la actinolita/tremolita en su pasaje a antigorita y clorita. Estos dos minerales juegan un rol muy importante durante la degradación de este material en el ambiente exógeno.

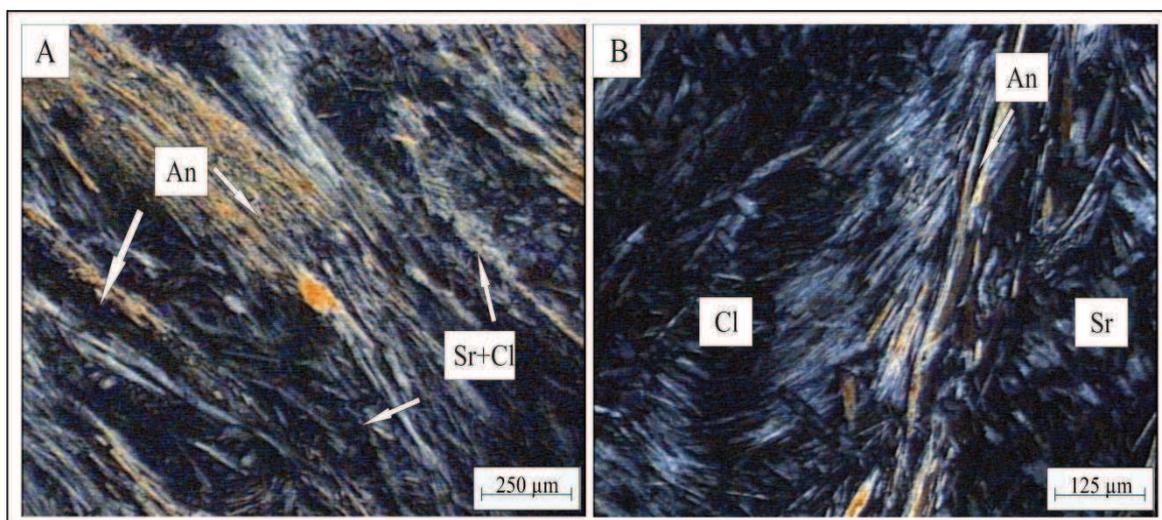


Figura 6.6: A. Fibras de anfíboles, entre clorita y antigorita. B. Anfíboles alterados a clorita y antigorita. An: anfíbol, Sr: antigorita, Cl: clorita.

Las muestras, en muchos casos, están constituidas por paquetes de fibras de tremolita/actinolita con intercalaciones de sectores de clorita/antigorita distribuidas aleatoriamente, aunque en la mayoría de los casos es sub-concordante con el anfíbol. Son frecuentes las venillas de carbonatos totalmente discordantes. En la Figura 6.7A, se muestra paquetes de fibras de tremolita/actinolita con sectores intercalados de clorita/antigorita. Una venilla de magnesita atraviesa la muestra. La actinolita está dispersa, en cristales o grupos de cristales sin orientación definida contenidos en una masa de clorita + antigorita. Las venillas de magnesita pueden reconocerse en toda la muestra. En la Figura 6.7B se muestra la textura desarrollada por la orientación de los cristales de actinolita. Entre estos paquetes cristalizó antigorita y clorita.

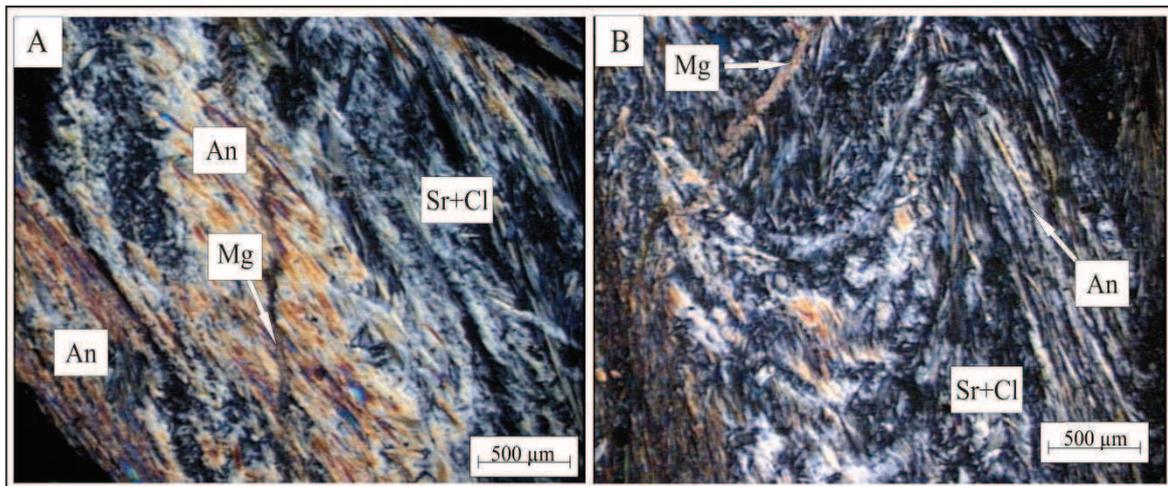


Figura 6.7: A. Actinolita con intercalaciones de antigorita + clorita. B. Cristales de anfíboles orientados. An: anfíboles, Sr: antigorita, Cl: clorita, Mg: magnesita.

Las muestras de la playa de acopio, de mina *Doce Hermanos*, están constituidas principalmente por agregados granulares finos de talco, masivo, compacto, de color gris verdoso, con clorita y antigorita subordinadas. Además se destacan grandes cristales de carbonato especialmente dolomita. La textura general de la roca es esquistosa a planar debido a su deformación. Dentro de la masa de talco se reconocen cristales de hábito tabular de anfíboles de la serie tremolita/actinolita, de extinción levemente oblicua y moderado pleocroísmo. Por sus características ópticas se determinó como actinolita. En la Figura 6.8A, con luz paralela, se muestra la masa de talco, conteniendo un cristal tabular de actinolita y pequeños cristales de dolomita. En el sector superior izquierdo de esta figura se pueden observar pequeños cristales de actinolita de hábito acicular. En la Figura 6.8B, se muestra una masa cristalina tabular de actinolita, parcialmente alterada, intercalada con zonas ricas en clorita. Son abundantes los carbonatos destacándose grandes cristales de dolomita distribuidos subparalelamente a los de actinolita. Ésta presenta hábito tabular con sus bordes alterados a talco y clorita (Figura 6.9A). En la Figura 6.9B, los cristales grandes de actinolita están contenidos en bandas de talco/clorita.

En secciones delgadas de la mina *Teniente Matienzo*, se determinaron los minerales de mena, predominan talco y clorita con sectores muy ricos en anfíboles de la serie tremolita-actinolita. La clorita habitualmente se presenta estrechamente vinculada a la antigorita. La actinolita se reconoce por la extinción oblicua, aproximadamente 15° , leve pleocroísmo y formas aciculares aisladas aunque también se presenta en cristales tabulares

y masivos. El tamaño varía entre 150 μm y 600 μm de largo. No presentan un arreglo paralelo, sino que se encuentran desordenados y sin orientación preferencial.

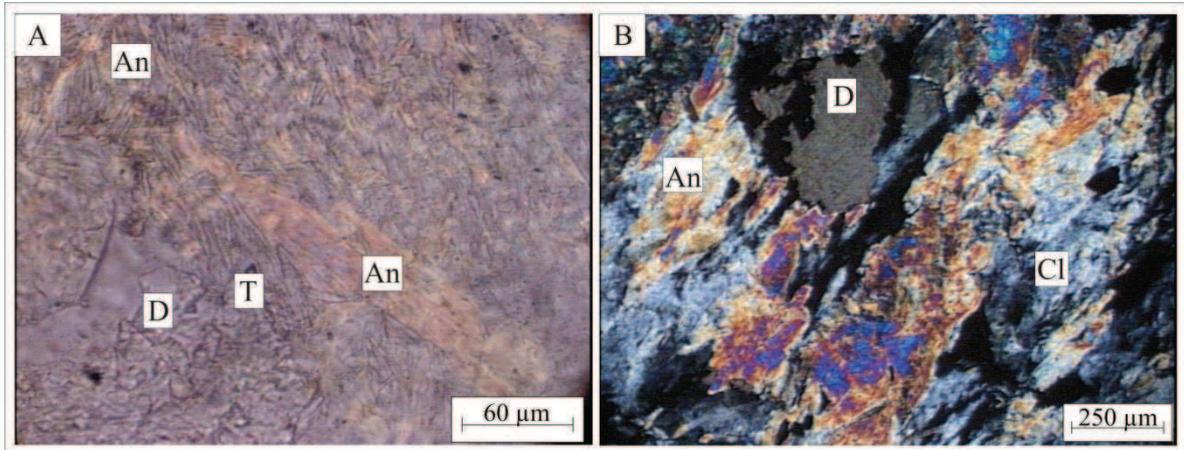


Figura 6.8: A. Anfíbol tabular en masa de talco. B. Anfíboles entre bandas de clorita.

D: dolomita, T: talco, An: anfíbol, Cl: clorita.

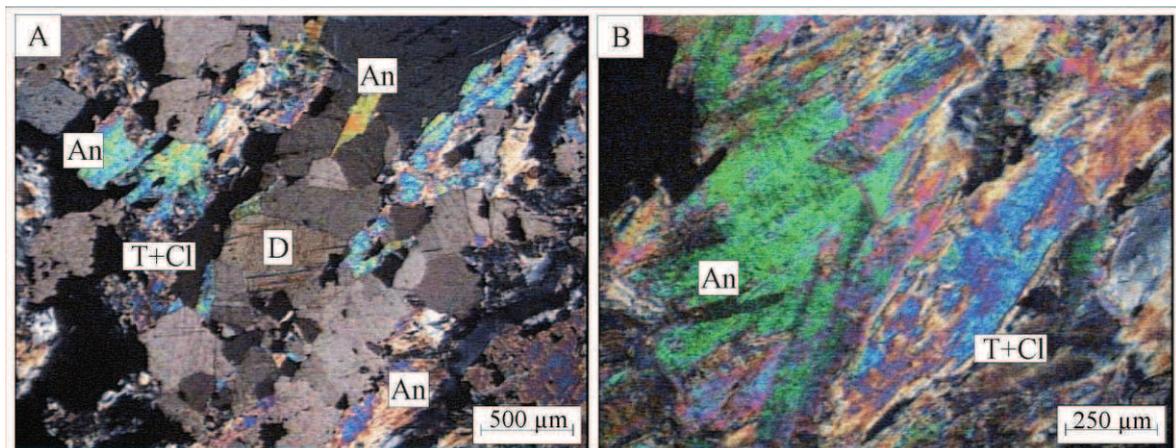


Figura 6.9: A. Carbonatos: dolomita, con cristales de anfíboles dispuestos subparalelamente. B. Anfíbol, entre una masa de talco y clorita.

D: dolomita, T: talco, An: anfíbol, Cl: clorita.

En la Figura 6.10A, se muestra los cristales aciculares y fibrosos de actinolita, contenidos en una masa de clorita. Presentan tamaño variable y a veces están curvados. En otros sectores, la clorita se presenta con una textura bandeada contenida en una masa de talco (Figura 6.10B). En la Figura 6.10C se muestra la textura y morfología de una masa de clorita con pequeñas venillas de antigorita. En la Figura 6.10D, el talco y la clorita están incluidos en la antigorita, disponiéndose en bandas subparalelas. El talco se presenta en lentes, de espesores variables, contenido en las bandas de clorita-antigorita.

En otro sector, próximo a la roca de caja, se ubicó una zona con abundantes anfíboles. En secciones delgadas se determinó que los cristales tabulares corresponden a la serie tremolita-actinolita, con los espacios intercristalinos rellenos de escasa cantidad de antigorita. En algunos casos, los cristales tienen extinción oblicua, son levemente coloreados y con marcado pleocroísmo. Entre éstos, la antigorita ocupa los espacios y defectos cristalinos, especialmente los planos de clivaje. En la Figura 6.11A se observa grandes cristales tabulares prismáticos de anfíboles con agregados de talco y antigorita ocupando los espacios intercristalinos. En la Figura 6.11B se muestra un detalle de este material compuesto por clorita, antigorita y en menor cantidad dolomita, alojado en espacios abiertos según el clivaje prismático. Proporcionalmente predomina la antigorita con menor cantidad de clorita. En la masa de estos minerales son abundantes pequeños cristales aciculares de actinolita.

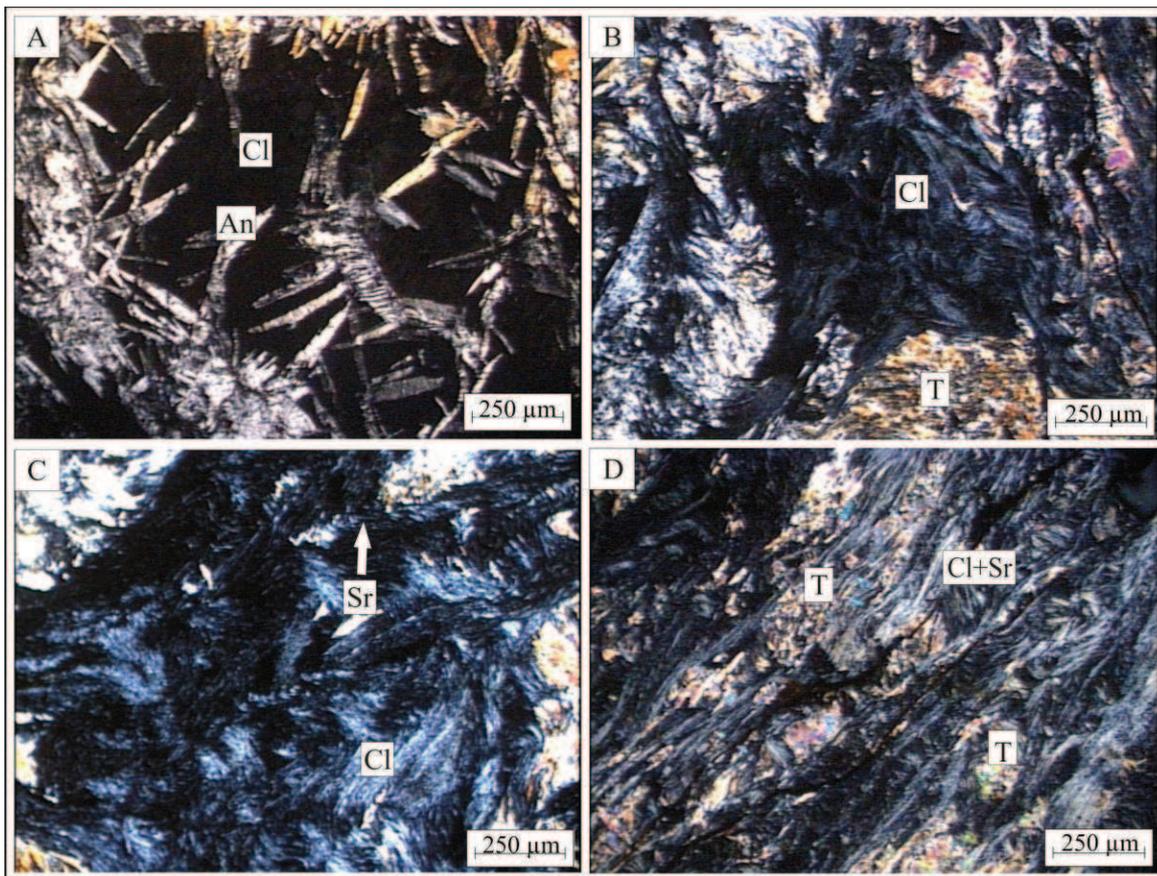


Figura 6.10: A. Cristales fibrosos de anfíboles en una masa fina de clorita. B. Clorita intersticial en una masa de talco. C. Venillas de antigorita con sus cristales aciculares transversales a la venilla de la clorita. D. Bandas de talco + clorita + antigorita.

Cl: clorita, An: actinolita, Sr: serpentina (antigorita) y T: talco.

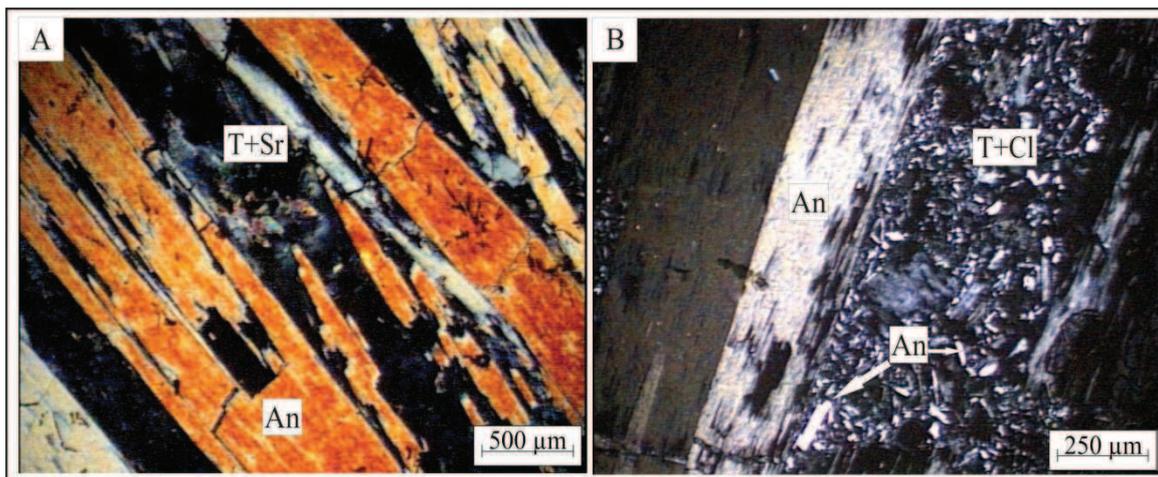


Figura 6.11: A. Anfíboles tabulares con talco + antigorita cristalizados según el clivaje. B. Material intercrystalino: talco + clorita y cristales aciculares de anfíboles. T: talco, Sr: serpentina (antigorita), An: anfíboles y Cl: clorita.

En otra muestra, ya dentro de la zona de anfíboles, próxima al sector esteatizado se observó una concentración masiva de estos minerales los que, por sus propiedades ópticas se adjudicaron a actinolita. En algunos sectores, se observó una textura de brecha donde se destacan grandes cristales de anfíboles, de diferentes dimensiones y formas, contenidos sin una orientación preferencial, en una matriz fina de antigorita, talco y microcristales fibrosos de anfíboles de igual composición que los mayores. En otros, la actinolita de mayor tamaño presenta un arreglo textural controlado por la deformación a la que fue sometida. En la Figura 6.12A, se observa la mineralogía y textura de la roca con características “brechosas”, donde la forma y tamaño de la actinolita es variada sin ninguna orientación. En otros sectores, los cristales de actinolita se presentan orientados, en un arreglo ordenado indicando un control estructural. Entre los cristales mayores de actinolita cristaliza antigorita, como pequeñas hojas, del orden de los pocos micrones, como se puede observar en la Figura 6.12B.

En algunas muestras de talco, se observó una asociación talco + flogopita + antigorita y actinolita con cantidades subordinadas de clorita. La flogopita y el talco se presentan en íntima asociación, disponiéndose en bandas subparalelas, mientras que la antigorita y la clorita ocupan los sectores intercrystalinos con gran cantidad de cristales aciculares de actinolita. Son abundantes los fenocristales de dolomita y/o magnesita. En la Figura 6.12C se muestra la textura y la disposición alternada de flogopita/talco con

antigorita/clorita. En la Figura 6.12D, se observa un sector rico en antigorita/clorita con finos cristales, en su mayoría aciculares, de actinolita.

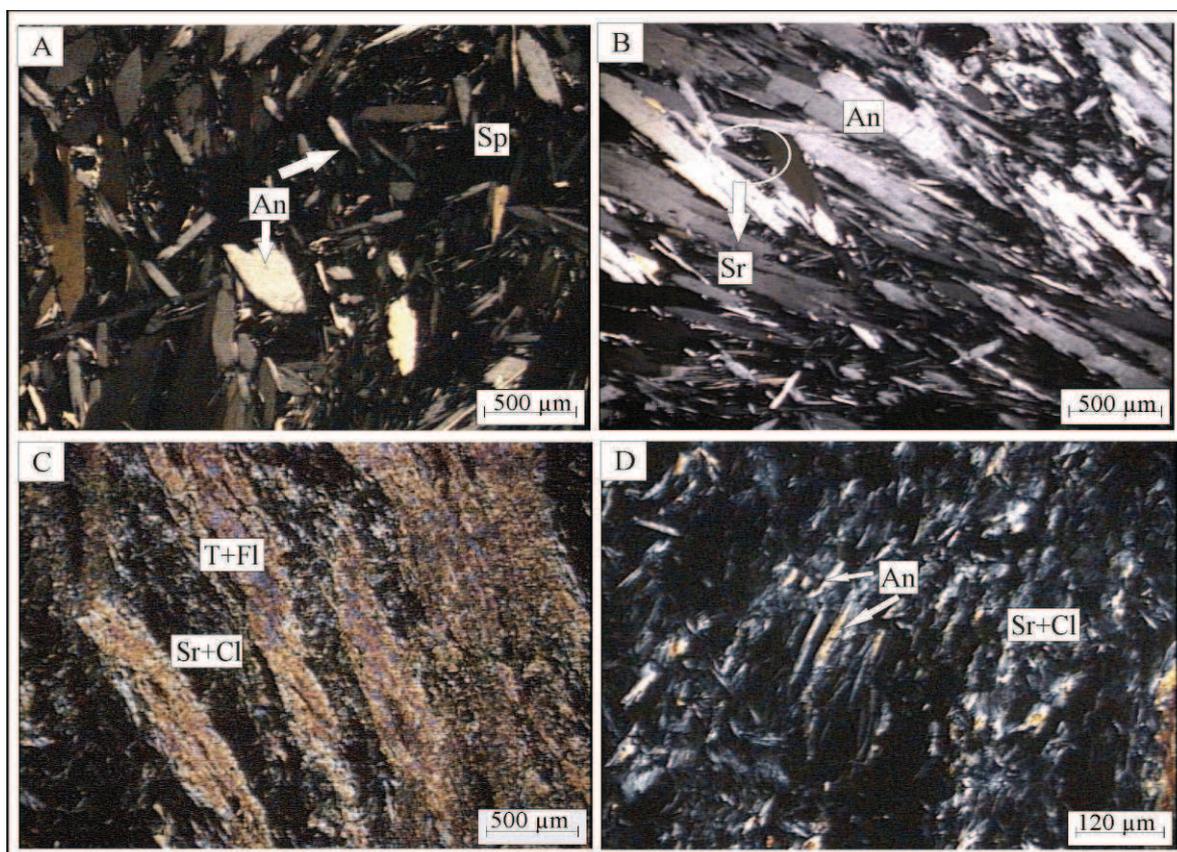


Figura 6.12: A. Zona de anfíboles. Textura brechosa. B. Anfíboles orientados unidireccionalmente. En un círculo se destaca la antigorita (Sr) entre las fibras. C. Sector rico en talco. D. Bandas alternadas. Actinolita acicular en una masa de antigorita y clorita.

An: anfíbol, T: talco, Sr: antigorita, Cl: clorita, Fl: flogopita.

6.1.2 Difractometría de rayos X

En los difractogramas de las Figuras 6.13 y 6.14, se reconocen las reflexiones de los minerales de la zona del primer muestreo de mina Salamanca. En ambos casos se identificaron mayoritariamente reflexiones de minerales del grupo de los anfíboles, de la serie tremolita-actinolita, con sus principales reflexiones en 3,11, 8,3 y 2,7 Å comparables con las fichas ICDD 41-1366 y 13-437 de actinolita y tremolita respectivamente. En cantidades subordinadas, en la Figura 6.13, se reconocieron picos de un mineral del grupo de la serpentina, adjudicados a antigorita con sus máximas intensidades en 7,39, 2,52 y 2,45 Å comparables con la ficha ICDD 21-963 (ICDD 1993). En el difractograma de la

Figura 6.14, además de actinolita se reconocen picos de un mineral de la familia de las cloritas, que por sus reflexiones en 14,2, 7,10, 3,55 y 1,54 Å se adjudica a clinocloro, comparable con la ficha ICDD 16-362 (ICDD 1993).

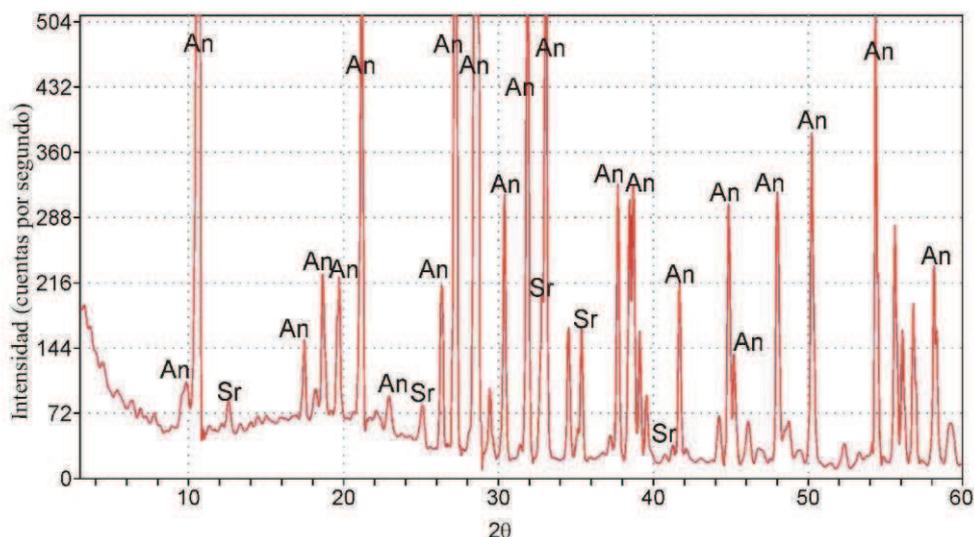


Figura 6.13: Diffractograma de la zona del primer muestreo en cercanías de la roca de caja.

An: anfíbol, Sr: serpentina.

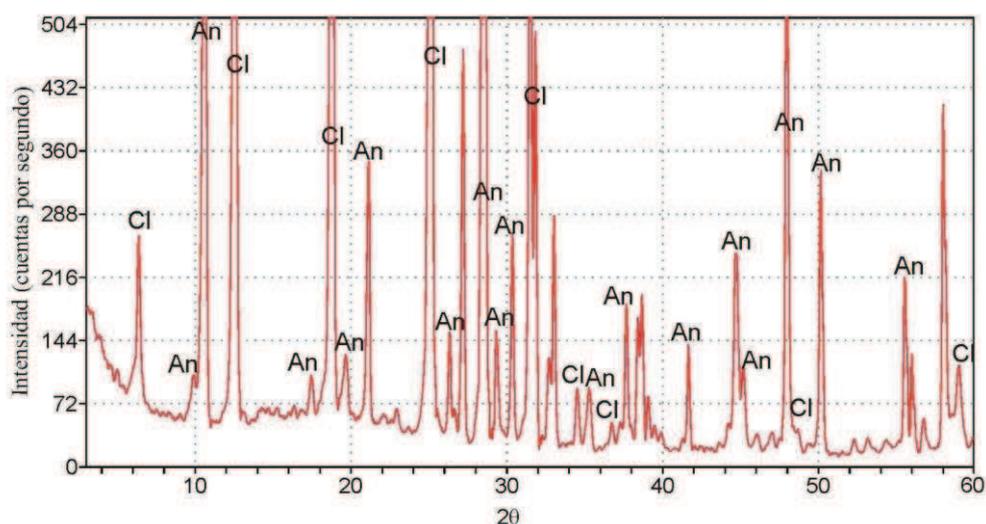


Figura 6.14: Diffractograma de la misma zona.

An: anfíbol, Cl: clorita (clinocloro) y Sr: serpentina (antigorita).

En la zona esteatizada se determinó la presencia de minerales del grupo de los anfíboles de la serie tremolita-actinolita con intensidades en 3,13 y 8,43 comparable con la ficha ICDD de actinolita antes mencionada. En ambos casos el mineral de la familia de las

cloritas, se encuentra presente con sus máximas intensidades en 14,2, 7,08 y 3,54 adjudicables a clinocloro comparable con la ficha ICDD 16-362. La antigorita, mineral del grupo de la serpentina se reconoce en cantidades subordinadas. En las Figuras 6.15 y 6.16 se muestran dos difractogramas de la roca total analizada donde se distingue la mineralogía mencionada. Ambos presentan una mineralogía similar.

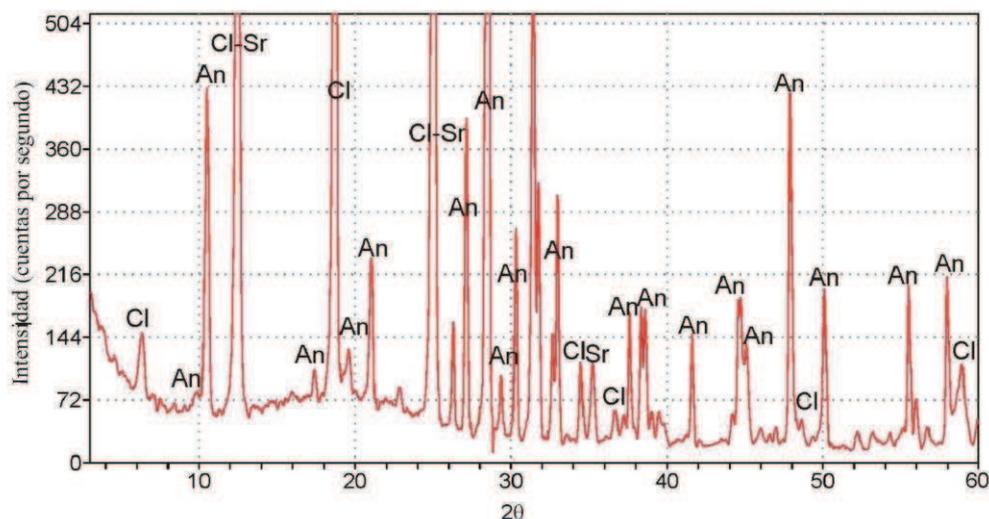


Figura 6.15: Difractograma de la zona del segundo muestreo, zona alterada.

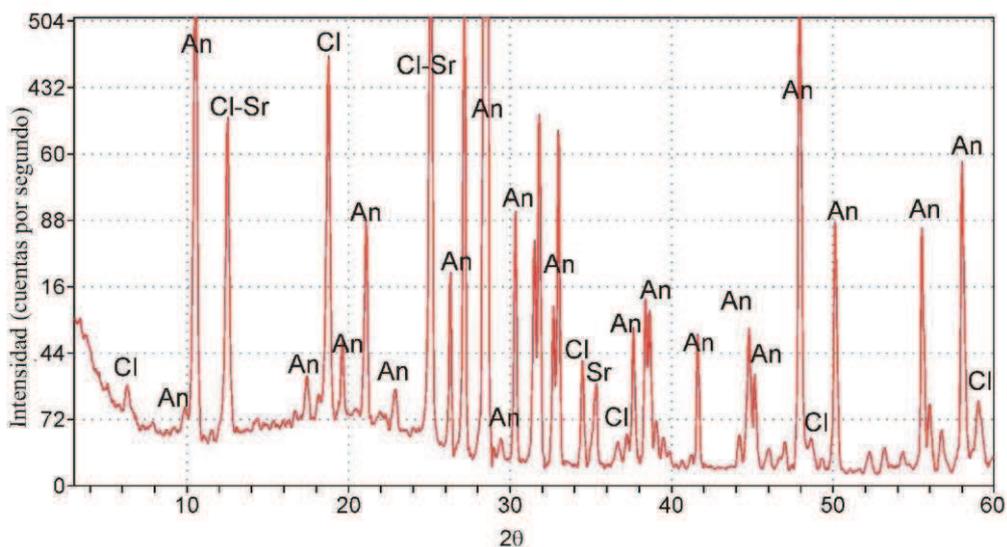


Figura 6.16: Difractograma de la zona del segundo muestreo, zona alterada .

An: anfíbol, Cl: clorita (clinocloro), Sr: serpentina (antigorita).

En el área de Teniente Matienzo, se analizó la zona rica en anfíboles y se determinó la presencia de actinolita, como mineral del grupo de los anfíboles, con sus máximas

intensidades en 3,11, 8,3 y 2,7 Å comparable con la ficha ICDD 41-1366. Además se reconocen picos de serpentina adjudicados a antigorita con sus valores en 7,39 y 2,52 Å y talco con sus principales reflexiones en 9,25, 4,70 y 3,11 semejante a los valores de la ficha ICDD 13-558 de talco-2M. En cantidades menores se identificó clorita con sus principales reflexiones en 14,3 y 7,09 Å (Figura 6.17).

En la Figura 6.18 se muestra otro diagrama del área de los anfíboles alejada de la zona de talco puro. Se distinguen las reflexiones de actinolita, con sus principales valores en 8,3, 3,2 y 2,7 Å. En cantidades subordinadas se reconocen picos de minerales de grupo de la serpentina adjudicados a antigorita.

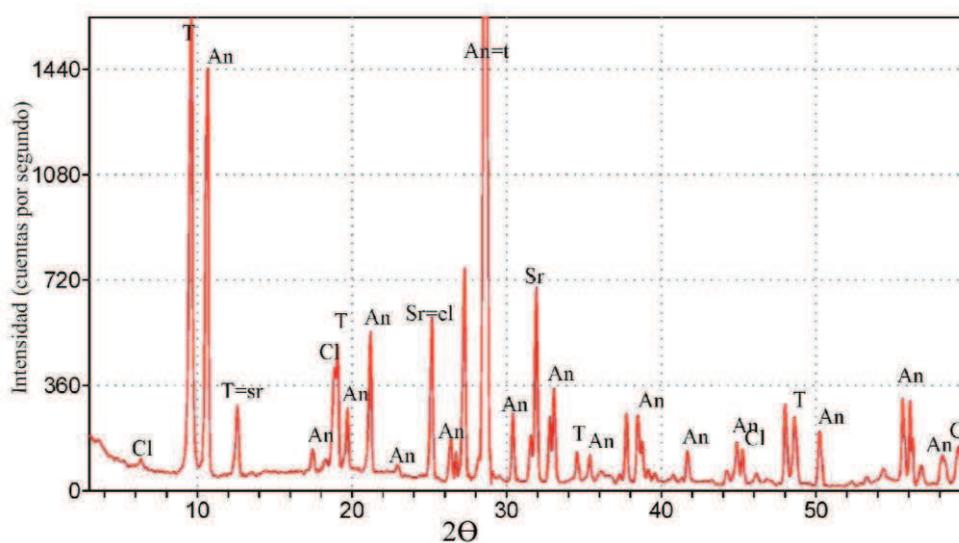


Figura 6.17: Diffractograma de la zona rica en anfíboles.

Cl: clorita, An: anfíbol, T: talco, Sr: serpentina.

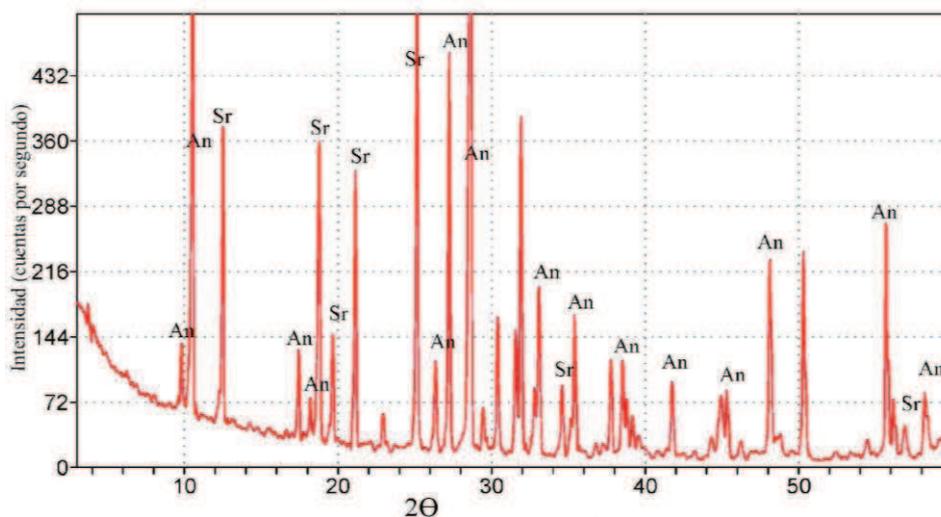


Figura 6.18: Diffractograma de la zona rica en anfíboles. An: anfíbol, Sr: serpentina.

En una zona intermedia, entre los anfíboles y la zona de talco + clorita + serpentina, se analizó la mineralogía, obteniéndose el difractograma que se muestra en la Figura 6.19. Se identifican minerales del grupo de los anfíboles, talco, antigorita y un mineral micáceo adjudicado a flogopita con sus máximos picos en 9,96, 3,34 y 2,61 Å comparable con la ficha ICDD 10-495. En cantidades subordinadas se reconoce clorita.

En la zona rica en talco, no se identificaron minerales del grupo de los anfíboles. Aunque es de hacer notar que en secciones delgadas estos minerales se reconocen claramente. No fueron determinados por DRX debido a su baja proporción en la muestra total. Se identificó talco, antigorita y clorita, comparables con las fichas previamente mencionadas.

En la zona de Doce Hermanos, se determinó la presencia de talco, clorita y dolomita con sus máximas intensidades en 2,88, 2,19 y 1,78 Å, comparables con la ficha ICDD 36-426. No se reconocieron reflexiones atribuibles a minerales de la serie tremolita-actinolita (Figura 6.20).

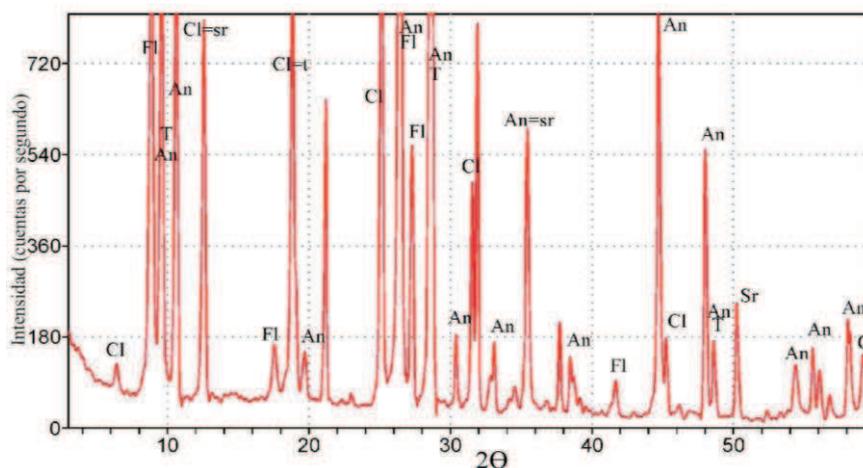


Figura 6.19: DRX de la zona de transición. Cl: clorita, Fl: flogopita, T: talco, An: anfíbol.

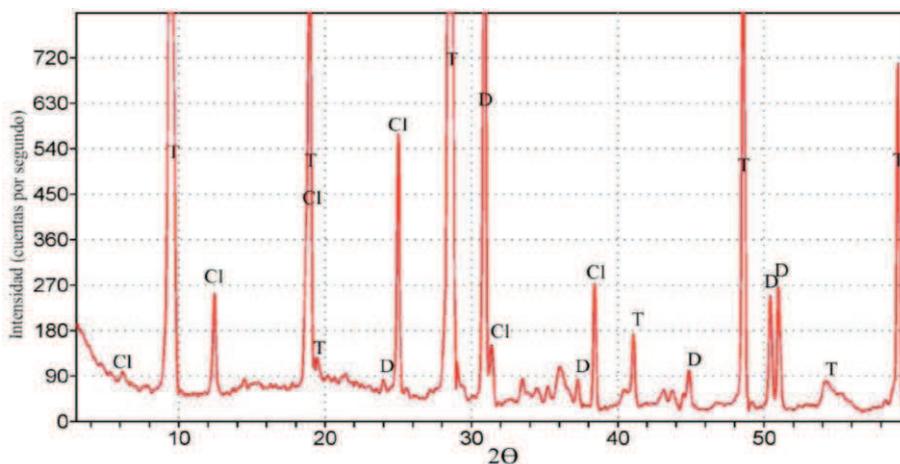


Figura 6.20: DRX del material de Doce Hermanos. Cl: clorita, T: talco, D: dolomita.

6.1.3 Análisis mineralógico y químico

En la Tabla 6.1 se resumen los resultados obtenidos por DRX y se ponderan los minerales identificados, teniendo en cuenta las intensidades relativas.

En los difractogramas de las muestras del Distrito Minero Salamanca, (mina Salamanca, Teniente Matienzo y Doce Hermanos), se identificaron anfíboles de la serie tremolita/actinolita, clorita, minerales del grupo de la serpentina, talco y dolomita.

En mina Salamanca se reconocieron dos mineralogías diferentes, la de la zona próxima a roca de caja, que en el campo se identifica como una faja de color verde (ZAn) constituida por anfíboles y la otra ya en contacto con la zona esteatizada donde se reconocen minerales de alteración (ZT).

Las reflexiones de anfíboles en las dos primeras muestras (ZAn), son intensas, predominan sobre la clorita y serpentina. Las muestras pertenecientes a la zona de alteración (ZT), están constituidas por anfíboles de la serie tremolita/actinolita, aunque sus reflexiones son de baja intensidad y se reconoce una mayor cristalinidad de otros minerales como clorita y serpentinas. La clorita, según su relación de picos, es rica en hierro aunque su participación en la muestra total es muy baja.

En mina Doce Hermanos se analizó el material extraído de la planta de acopio (ZAc), en el cual predomina talco con clorita y dolomita subordinadas.

En Doce Hermanos se analizaron muestras de la zona de anfíboles cercana a la roca de caja y de la zona esteatizada. En la primera (ZAn), prevalecen los anfíboles y en menor proporción, clorita serpentina y talco. En la zona de transición al talco (ZT), se reconocen anfíboles, clorita, serpentina, talco y flogopita. Los anfíboles no se identificaron en todas las muestras, pero donde aparecen son abundantes y se relacionan con minerales de alteración como clorita y serpentinas subordinadas. El talco se reconoce en abundancia.

En la Tabla 6.2 se muestra la composición modal de los minerales que componen las muestras estudiadas en secciones delgadas. Del cuadro se desprende que existen coincidencias con los resultados obtenidos por difracción de rayos X. Sin embargo se observan además, algunos minerales en baja proporción, como dolomita y talco, que se encuentran entre los minerales de mayor desarrollo cristalino, no detectables por DRX.

A partir de los estudios mineralógicos se concluye que mina Salamanca es la que presenta mayor cantidad de anfíboles.

Mina	Muestra	Tremolita Actinolita	Clorita	Serpentina	Dolomita	Talco	Flogopita
Salamanca	ZAn	***	-	<*	-	-	
	ZAn	***	<*	-	-	-	
	ZT	**	<*	<*	-	-	
	ZT	**	*	<*	-	-	
	ZT	***	<*	<*	-	-	
	ZT	**	<*	-	-	-	
Doce Hermanos	ZAc	-	<*		<*	***	
Teniente Matienzo	ZAn	***	<*	*	-	*	-
	ZAn	***	-	*	-	-	-
	ZT	-	*	-	-	***	-
	ZT	**	<<*	*	-	**	<*

Tabla 6.1: Minerales identificados por DRX. *** muy abundante, **abundante, * escaso, <* muy escaso. ZAn: zona anfíboles, ZT: zona de alteración a talco y ZAc: zona de acopio.

Mina	Muestra	Tremolita Actinolita	Clorita	Serpentina	Carbonato	Talco	Flogopita
Salamanca	ZAn	90	2	4	Trazas	4	-
	ZAn	90	1	3	1	5	-
	ZT	75	8	10	3	3	-
	ZT	76	8	12	1	3	-
	ZT	82	4	10	2	2	-
	ZT	72	8	6	8	6	-
Doce Hermanos	ZAc	15	10	10	35	30	
Teniente Matienzo	ZAn	90	3	3	-	4	-
	ZAn	80	8	9	-	3	-
	ZT	20	10	10	-	60	-
	ZT	61	10	7	5	7	10

Tabla 6.2: composición modal (%).

En la Tabla 6.3 se muestra los resultados de los análisis químicos de elementos mayoritarios (expresado en óxidos %) sobre 6 muestras. Para determinar la composición de los anfíboles en mina Salamanca, se analizaron dos muestras de la zona cerca de la roca de caja y dos muestras de la zona más alterada. En mina Doce Hermanos se analizó el material de acopio y en Teniente Matienzo la zona rica en anfíboles.

En la Tabla 6.4 se muestra la composición química teórica promedio de los minerales identificados en los yacimientos estudiados de diferentes lugares del mundo, con el propósito de comparar los valores porcentuales obtenidos por otros autores con los de las minas de estudio (Deer *et al.* 1962; Anthony *et al.* 1995). Estos son: tremolita – actinolita $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Fe})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ de Estados Unidos y Gales, talco $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ de Italia y Noruega y una clorita de Austria.

%	Salamanca				Doce Hermanos	Teniente Matienzo
	ZAn	ZT	ZT	ZAn	ZAc	ZAn
SiO ₂	56,19	49,64	53,17	57,3	44,67	56,81
Al ₂ O ₃	2,68	5,93	2,96	1,51	0,64	1,89
FeO	4,94	5,46	6,88	4,13	4,73	5,09
MgO	20,61	22,65	20,42	21,78	26,76	21,88
CaO	11,84	10,06	12,25	12,70	7,90	11,04
Na ₂ O+K ₂ O	0,49	0,16	0,17	0,33	0,02	0,27
LOI	3,20	5,13	4,05	2,57	15,37	2,37

Tabla 6.3: Análisis químico de elementos mayoritarios. Minas Salamanca, Doce Hermanos y Teniente Matienzo. ZAn: zona de anfíboles, ZT: zona alterada, ZAc: zona de acopio.

%	Clinocloro	Tremolita		Actinolita	Talco	
		X	S		X	S
SiO ₂	33,83	57,93	1.93	55,17	61,86	1,67
Al ₂ O ₃	12,95	0,83	0.81	2,69	0,82	0,80
Fe ₂ O ₃	2,25	0,09	0.01	11,07	1,58	0,23
MgO	34,94	24,50	0.12	16,21	30,85	0,02
CaO	-	12,14	0.16	12,08	0,20	0,28
Na ₂ O	-	1,76	0.44	0,82	-	-
K ₂ O	-	0,65	0.05	-	-	-
LOI	13,11	0,98	0.68	-	4,97	0,07

Tabla 6.4: Composición química promedio de los minerales de los yacimientos estudiados (X: promedio; S: desvío estándar) (Deer *et al.* 1962; Anthony *et al.* 1995).

Del análisis de los resultados de la composición química y teniendo en cuenta los minerales determinados por DRX y con microscopio óptico puede decirse que las muestras ZAn de mina Salamanca corresponden a un anfíbol prácticamente puro. Por el contenido de alúmina, hierro y magnesio se trata de un mineral de la serie tremolita-actinolita. La disminución en el contenido de sílice en las muestras ZT así como el incremento en la

pérdida de peso y en el contenido Fe_2O_3 y alúmina (en especial en la muestra 02) se debe a la presencia de clorita. La muestra de Doce Hermanos está totalmente alterada. Los resultados de los análisis químicos son coincidentes las determinaciones por DRX y microscopía óptica. El anfíbol está alterado a talco y clorita. La composición química de la muestra de la mina Teniente Matienzo es coincidente con las de mina Salamanca y corresponde a un anfíbol (actinolita-tremolita).

La clasificación de los anfíboles se basa en la nomenclatura propuesta por Leake *et al.* (1997). Según los cationes que ocupen la posición B se pueden distinguir cuatro grupos de anfíboles fundamentales: 1) Anfíboles: (Fe, Mg y Mn) cuando $(\text{Ca}+\text{Na})_B < 1,34$ c.p.f.u (cationes por fórmula unidad); 2) Anfíboles (Ca): con $(\text{Ca}+\text{Na})_B > 1,34$ c.p.f.u y $\text{Na}_B < 0,67$ c.p.f.u; 3) Anfíboles (Ca, Na) con $(\text{Ca}+\text{Na})_B > 1,34$ y $0,67$ c.p.f.u $< \text{Na}_B < 1,34$ c.p.f.u y 4) Anfíboles (álcali) cuando $\text{Na}_B > 1,34$ c.p.f.u. De ellos, sólo algunos de los del primer grupo pueden ser ortorómbicos (ortoanfíboles), mientras que los restantes siempre son monoclinicos (clinoanfíboles). En cuanto a estos últimos, como son los extremos de la serie tremolita-actinolita, dentro de la clasificación de cálcicos, Leake *et al.* (1997) utiliza, a partir del cálculo de la fórmula estructural, el cuadro composicional expuesto en la Figura 6.21.

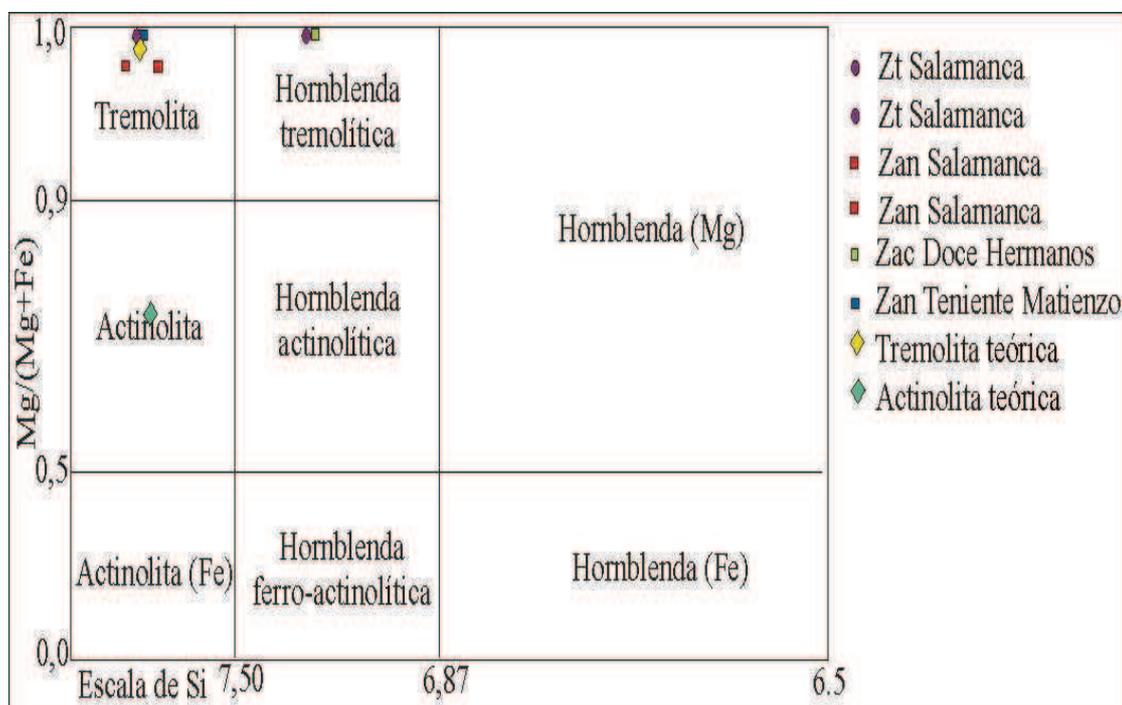


Figura 6.21: Clasificación de los anfíboles analizados en el diagrama $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe})$ vs. Si (Leake *et al.* 1997).

Se volcaron los valores recalculados de las muestras estudiadas y se observó que la zona de anfíboles (ZAn) de mina Salamanca presenta una composición que cae claramente dentro del campo de la tremolita. Sin embargo Bjerg *et al.* (1984) determinaron que el mineral del grupo de los anfíboles descrito en mina Salamanca es actinolita. Esta variación podría deberse a un incremento en el Mg relacionado al talco que se distingue como impureza entre los cristales lo cual generaría un aumento en la relación $Mg/(Mg+Fe)$. A su vez la composición del anfíbol de Teniente Matienzo (ZAn) también es cae dentro del campo de la tremolita.

En cuanto a la composición del anfíbol de mina Doce Hermanos, recuperado de la playa de acopio (ZAc), los resultados se ubican en el campo de la hornblenda tremolítica con una proporción menor de Si, que la expuesta por Maiza *et al.* (1981), quienes mencionan que el anfíbol de Doce Hermanos es tremolita.

6.1.4 Análisis morfológico

En el distrito minero Salamanca, la mayoría de las muestras analizadas presentan minerales del grupo de los anfíboles en su composición. Sin embargo su morfología no es asbestiforme en todos los casos. Para realizar el análisis morfológico se comparó el largo y radio de cristales de anfíboles, para determinar en primer lugar si son partículas que presentan características fibrosas y en segundo lugar si estas fibras presentan propiedades asbestiformes. Además se analizó la morfología de los cristales diferenciando los prismáticos, de los fragmentos de clivaje y de fibras asbestiformes.

De acuerdo con estándares de regulación de la OSHA en lo que respecta a los asbestos, define a una partícula mineral de asbestos a aquella que cumpla las siguientes propiedades:

1. Tener una longitud de 5 μm o mayor y una proporción morfológica de al menos 3:1 (largo:ancho), por lo general superior a 100:1.
2. La falta de estrías longitudinales, sugiere que la partícula es un "fragmento de clivaje" (Campbell *et al.* 1979; Zoltai 1981), los cuales están exentos de regulaciones sobre la base de una sentencia en 1992 de la OSHA (Administración de Seguridad y Salud 1992).
3. Deben estar compuestas por uno de los seis minerales que, según regulaciones, se encuentran dentro del grupo de los asbestos. Estas composiciones minerales y morfologías han sido asociadas a enfermedades pulmonares como asbestosis.

Además la OSHA señala que: "Las fibras de asbesto se encuentran en paquetes que pueden ser fácilmente separados, muestran una estructura fina longitudinal y en los extremos presentar un haz de finas fibras" (Título 29, Código de Regulaciones Federales, 1999 (29 CFR 1910.1001)). Otra pauta a tener en cuenta, es que las fibras de asbesto son flexibles y delgadas que parecen doblarse, pero no se rompen (Zoltai, 1981).

En este estudio, se aplicó el término "fibra" o "fibroso" de acuerdo con las normas de regulación para asbesto de la OSHA.

Con respecto a la morfología teórica de las partículas, se consideran cuatro tipos principales de hábitos: masivo, prismático, acicular fino y asbestiforme. Desde hace más de 20 años, existen controversias entre la distinción de fragmentos de clivaje, cristales de anfíboles y fibras (Zoltai, 1979). La razón subyacente es que los fragmentos de clivaje, cuando se inhalan, parecen ser menos perjudiciales que las fibras (Davis *et al.* 1991).

Para mina Salamanca se analizó la morfología de los anfíboles que se encuentran en las diferentes zonas de muestreo: anfíboles y zona de alteración compuesta por talco y anfíboles. En la Tabla 6.5 se resumen los resultados obtenidos mediante el estudio morfológico por microscopía de polarización, analizando el largo y ancho de los cristales, su relación y promedio.

En la zona de anfíboles (ZAn) los cristales presentan morfologías en general prismáticas a tabulares, y en algunos casos equidimensional. La relación largo/ancho, supera, en muy baja proporción, el valor teórico para la definición de fibra propuesto la OSHA. Los cristales se observan fracturados a lo largo de los planos de clivaje. Los hábitos asbestiformes están ausentes. El tamaño es variable pero en promedio presentan un largo de 1800 μm y un ancho de 293 μm por lo que la relación largo/ancho no supera el valor 6. Algunos tamaños alcanzan dimensiones tan grandes que exceden el campo del microscopio. Si bien en esta zona los anfíboles prevalecen por sobre las otras especies minerales, no se observaron morfologías asbestiformes.

A diferencia de lo antes descrito en la zona más alterada, los anfíboles, conjuntamente con el talco, son más pequeños y su hábito, en general, es fibroso, asbestiforme y acicular. En promedio el largo es de 272 μm y el ancho de 21 μm , con una relación superior a 12 alcanzando en algunos casos valores superiores a 60. Las fibras son extremadamente finas, elongadas y de características asbestiformes.

MINA	ZONA	LARGO (μm)	ANCHO (μm)	RELACIÓN (L/A)	MORFOLOGÍA
SALAMANCA	Anfíboles	1600	360	4,4	Prismático
		3000	440	6,8	Prismático
		1700	180	9,4	Prismático
		1000	300	3,3	Prismático
		900	240	3,75	Prismático
		1350	210	6,4	Prismático
	Promedio	1592	288	5,7	
	Desvío	759	98	2,3	
	Anfíboles	2400	400	6	Prismático
		2800	500	5,6	Prismático
		1300	200	6,5	Prismático
		2200	200	22	Prismático
		2400	300	11	Prismático
		800	100	8	Prismático
	Promedio	1983	283	9,85	
	Desvío	765	147	6,3	
	Zona Talco	220	20	11	Fibroso
		320	10	32	Fibroso
		600	40	15	Fibroso
		290	10	29	Fibroso
		100	10	10	Fibroso
		150	10	15	Fibroso
	Promedio	280	17	19	
	Desvío	177	12	9	
	Zona Talco	350	60	5,8	Prismático
		170	10	17	Fibroso
		160	5	32	Fibroso
		250	20	12,5	Fibroso
		320	5	64	Fibroso-Acicular
		200	2	40	Fibroso-Acicular
	Promedio	242	17	28,5	
	Desvío	79	22	20,4	
Zona Talco	300	20	15	Prismático	
	550	40	13,7	Prismático	
	1600	50	32	Fibroso	
	250	40	6,25	Prismático	
	450	10	22,5	Fibroso	
	200	5	40	Fibroso-Acicular	
Promedio	558	27	22		
Desvío	527	18	12		
Zona Talco	220	20	11	Fibroso	
	300	20	15	Fibroso	
	240	40	6	Prismático	
	300	40	7,5	Prismático	
	320	20	16	Fibroso	
	400	40	10	Fibroso	
Promedio	297	30	11,6		
Desvío	64	11	4		

Tabla 6.5: Análisis morfológico y de tamaño de anfíboles de mina Salamanca.

En la mina Doce Hermanos se analizaron los anfíboles presentes como impurezas en el talco de muestras de la playa de acopio. Las morfologías observadas en general son prismáticas con una relación promedio largo/ancho de los cristales de 8. No se distinguieron hábitos fibrosos asbestiformes (Tabla 6.6).

En cuanto a los anfíboles de la zona de concentración de mina Teniente Matienzo, se pudo analizar la morfología de pocas muestras ya que la mayoría los cristales presentaban dimensiones que sobrepasaban el campo del microscopio de polarización. Se distinguió una gran heterogeneidad en los tamaños de los cristales, destacándose largos que superan los 1000 μm y otros no sobrepasaban los 20 μm , traducido en un alto valor de desvío standard. En la Tabla 6.7 se muestra el análisis de algunos cristales y se destaca que existen formas fibrosas delgadas de características asbestiformes y otras prismáticas. La relación largo/ancho en promedio es superior a 9.

MINA	ZONAS	LARGO (μm)	ANCHO (μm)	RELACIÓN (L/A)	MORFOLOGÍA
DOCE HERMANOS	Acopio	150	20	7,5	Fibroso
		200	40	5	Prismático
		810	100	8,1	Prismático
		240	60	4	Prismático
		700	120	5,8	Prismático
		120	10	18	Prismático
	Promedio	370	58	8	
	Desvío	303	44	5	

Tabla 6.6: Análisis morfológico y de tamaño de anfíboles en la zona de acopio de mina Doce Hermanos.

MINA	ZONAS	LARGO (μm)	ANCHO (μm)	RELACIÓN (L/A)	MORFOLOGÍA
TENIENTE MATIENZO	Anfíboles	960	120	8	Prismático
		400	50	8	Fibroso
		1940	100	19,4	Prismático
		1100	200	5,5	Prismático
		700	40	17,5	Fibroso
		1200	100	12	Prismático
	Promedio	1050	102	12	
	Desvío	523	57	6	

Tabla 6.7: Análisis morfológico y de tamaño en la zona de anfíboles de mina Teniente Matienzo.

6.2 Distrito minero Uspallata (Prov. de Mendoza)

6.2.1 Características macroscópicas

En mina La Mendocina se analizaron los minerales fibrosos que se encuentran dentro de la serpentinita con el objetivo de determinar la composición y discernir dudas acerca de la presencia de asbestos dentro del talco. Estos cristales fibrosos se presentan en agregados muy finos, elongados, curvados y flexibles (Figura 6.22A). Son de color verde claro y aparecen asociados en venillas dentro de las menas emplazadas en el cuerpo serpentínico. En el campo se analizaron pequeñas venillas que se encuentran en la masa serpentínica de color verde, posteriores a todos los eventos de alteración y mineralización (Figura 6.22B).

En Mina Rivadavia, en el exterior de los pits, se relevaron sectores con un bandeamiento de color verde relacionado a la diferentes rocas que componen los relaves (Figura 6.22C). Hacia el interior del pit, se analizaron muestras de la roca casi en su totalidad esteatizadas y de la zona de contacto donde se observa un gran desarrollo de minerales fibrosos determinados como antigorita (Figura 6.22D).

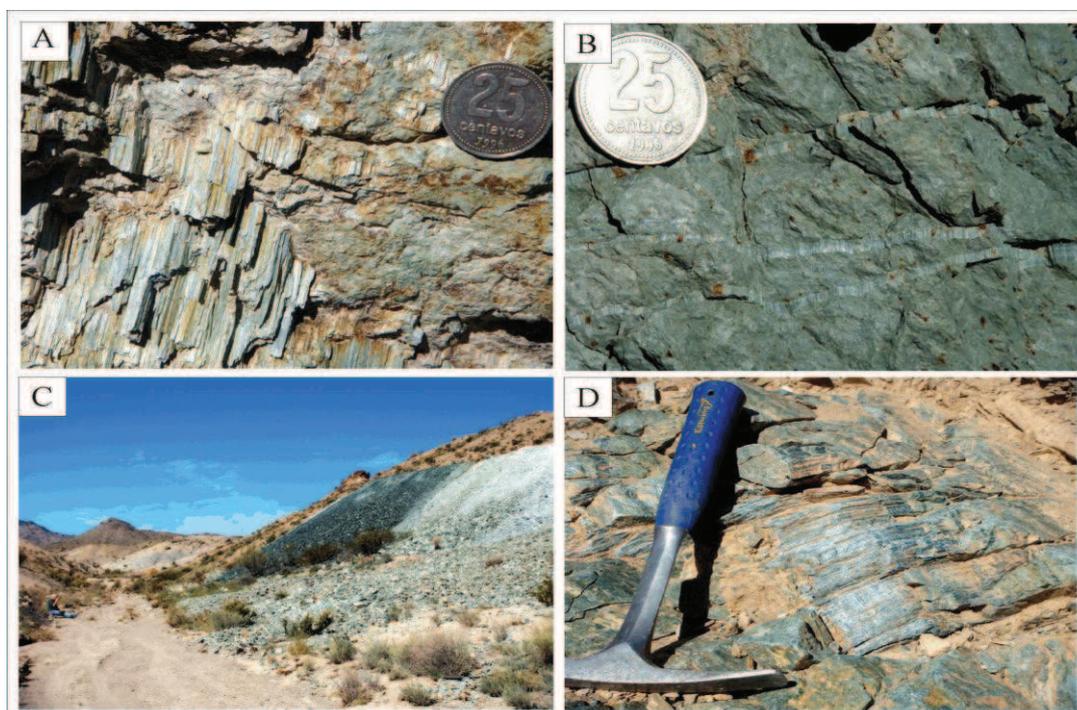


Figura 6.22: A. Mineral fibroso en La Mendocina y B. Venillas en la roca serpentínica. C. Vista general de las escombreras de mina Rivadavia. D. Cristales fibroso de gran tamaño dentro de un pit de este yacimiento.

6.2.2 Microscopía de polarización

En los planos de clivaje de los cristales de dolomita y aún en otros sectores, se reconocieron finos y largos cristales, con hábito fibroso y color de interferencia azul determinados como antigorita. Presentan extinción paralela y elongación positiva. En la Figura 6.23A se muestra grandes cristales de dolomita, idiomorfos, con buen desarrollo de clivaje y maclados. En los contactos entre cristales se observó antigorita parcialmente cloritizada. En los planos de clivaje también se reconoció antigorita con hábito filiforme, gran desarrollo cristalino y color de interferencia alto (0,015 o más). En un sector de la mesostasis se observó una textura granular fina, compuesta por antigorita, con cloritas asociadas. En la Figura 6.23B se observa grandes cristales de antigorita fibrosa que se desarrollan entre los cristales de dolomita. En otros sectores se forman venas irregulares, discordantes, que ocasionalmente invaden los planos de clivaje de la serpentina.

En la Figura 6.23C se muestra una venilla de antigorita fibrosa con sectores teñidos con óxidos de hierro. Es frecuente observar el reemplazo de la antigorita por dolomita (Figura 6.23D) y la deformación del hábito cristalino y del clivaje de la antigorita debido a la cristalización de la dolomita.

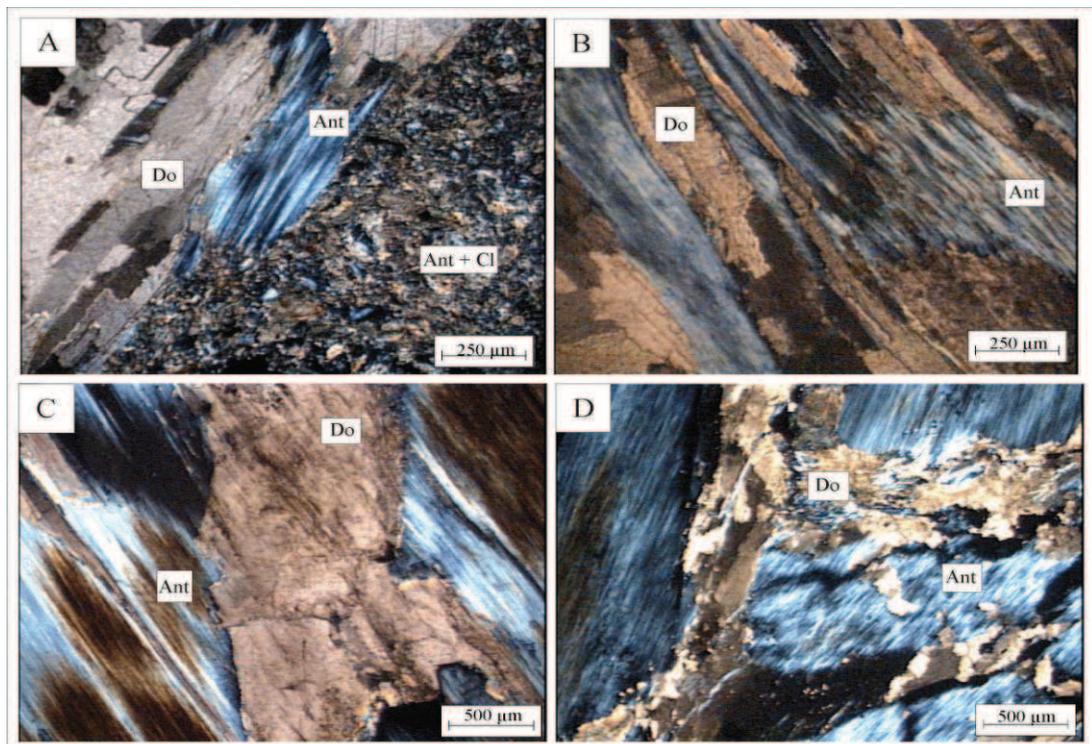


Figura 6.23: La Mendocina. A. Antigorita dentro de una masa de dolomita. B. Antigorita fibrosa. C. Antigorita teñida por óxidos de hierro. D. Venilla carbonática entre la antigorita. Do: dolomita, Ant: antigorita, Cl: clorita.

En otras muestras se reconocieron venillas de menor tamaño compuestas principalmente por antigorita, con extinción paralela y leve pleocroísmo (Figura 6.24A). Los cristales se desarrollan perpendiculares a la dirección de las fracturas. A su vez la antigorita se presenta en cristales de hábito acicular contenidos en la masa de serpentina (Figura 6.24B). Se observan escasos relictos de dolomita.

En otro sector, próximo a la roca de caja, se observaron grandes cristales de dolomita, con relictos de antigorita y talco. Dentro de la dolomita se reconocieron cristales aciculares, muy largos y finos de un anfíbol, con extinción oblicua, pleocroicos y flexurados, determinado como tremolita. En la Figura 6.24 C y D se muestra la relación entre la dolomita y el talco y relictos de antigorita.

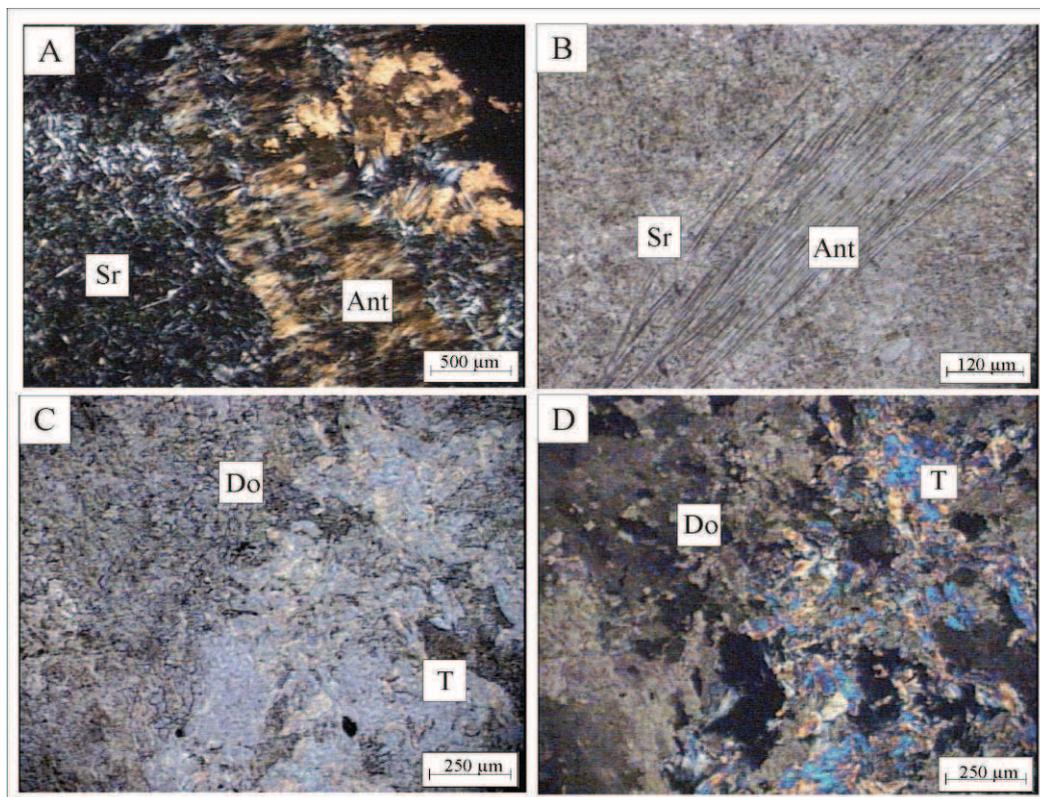


Figura 6.24: La Mendocina. A. Venilla de antigorita fibrosa en una masa de serpentina. B. Antigorita de hábito acicular. C y D. Dolomita y talco, con luz paralela y nicoles cruzados respectivamente. Do: dolomita, T: talco, Ant: antigorita, Sr: serpentina.

En Mina Rivadavia, las rocas conservan su textura bandeada, algunas de estas bandas han sido reemplazadas totalmente por talco masivo. En otras se observa claramente la morfología fibrosa de la antigorita, aunque solo se mantiene la alineación y el clivaje, ya que el mineral está reemplazado por talco y clorita. También hay sectores donde la

crystalización del talco es masiva y desordenada, sin orientación, con abundante clorita. Ésta tiene hábito plumoso, baja birrefringencia y bajo color de interferencia. En la Figura 6.25A se muestra el hábito y morfología de la clorita contenida en una masa de talco y serpentina. En la Figura 6.25B se observa el progresivo avance del proceso de esteatización sobre la masa de minerales del grupo de la serpentina. El mineral original progresivamente pierde su morfología tabular, con clivaje bien definido por una masa desordenada de talco. A su vez se observa el desorden que se produce cuando el talco, con muy poca clorita asociada, reemplaza pseudomórficamente a la serpentina.

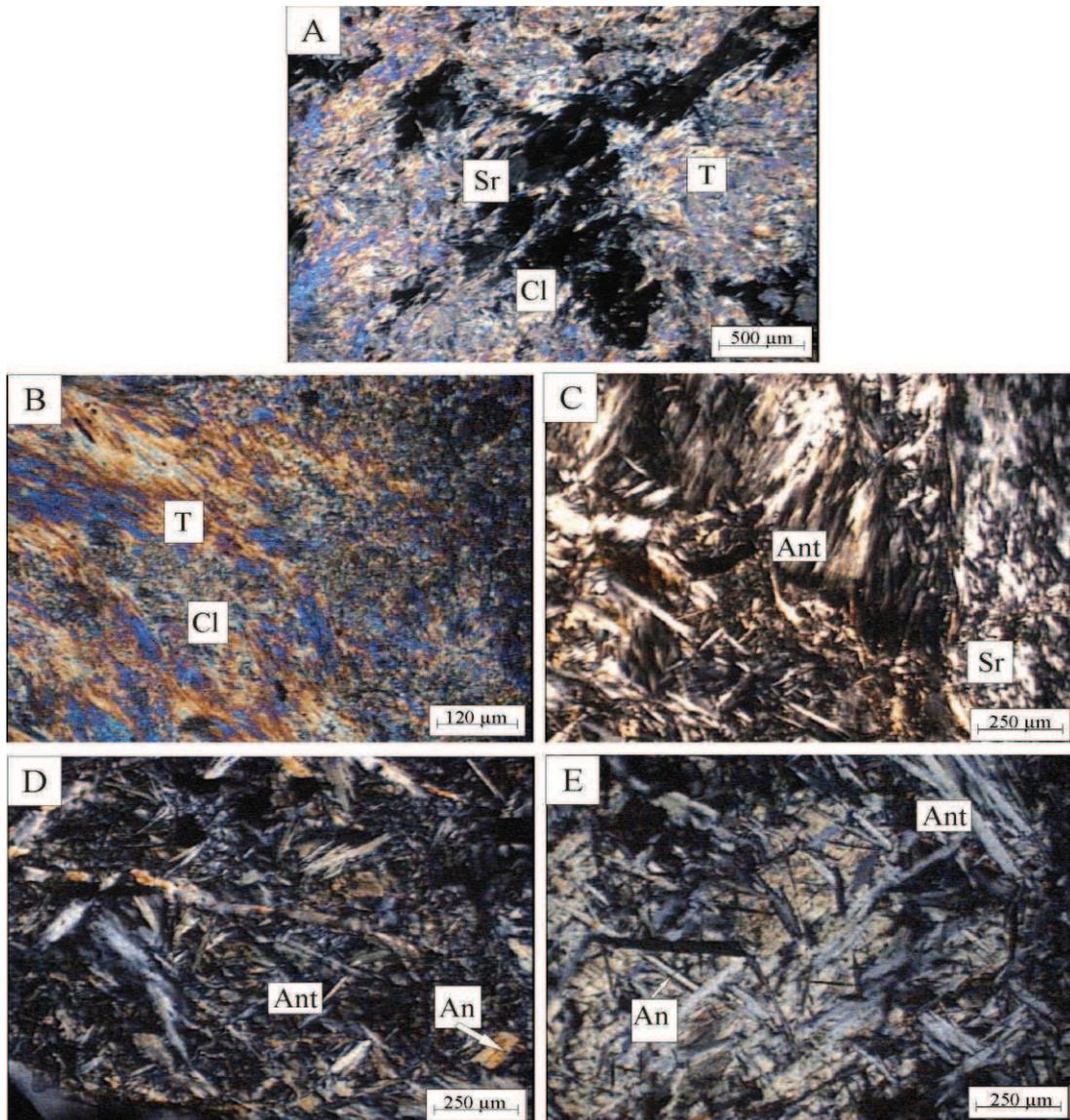


Figura 6.25: Mina Rivadavia. A. Clorita contenida en una masa de talco + serpentina. B. Roca mayormente esteatizada. C. Antigorita con hábito fibroso y masivo. D. Anfíboles dentro de la masa de serpentina. E. Morfología fibrosa de anfíboles y antigorita.

En otros sectores, menos esteatizados, se reconoce una masa fibrosa con orientación definida de serpentina (antigorita), donde el talco la reemplaza conservando su fisilidad. En la Figura 6.25C se muestra la masa de antigorita con un desarrollo cristalino variable. Se asocia con talco y clorita rellenando los espacios intercristalinos. Entre los cristales de antigorita, con extinción paralela, se observan anfíboles dentro de la masa de talco y clorita. Son fibras largas, con extinción oblicua y relieve más alto que el talco (Figura 6.25D).

En la Figura 6.25E se observa cristales aciculares de serpentina desarrollados a expensas de la roca ultrabásica y un detalle del anfíbol original a partir del cual se forman los cristales aciculares de antigorita.

6.2.3 Difractometría de rayos X

En los difractogramas de las muestras de la zona esteatizada de mina La Mendocina (Figura 6.26) se observan las reflexiones de talco, dolomita y antigorita (Figura 6.26 A y D). No presentan variaciones significativas en la mineralogía, sin embargo, en algunas muestras, alejadas de la zona esteatizada, las reflexiones de talco se ven empobrecidas o no se reconocen (Figura 6.26B y C). La antigorita desarrolla reflexiones muy intensas y definidas en 7,29, 3,61 y 2,52 Å comparables con la ficha ICDD 21-963 (ICDD 1993).

Se realizaron difractogramas de la roca esteatizada y del mineral fibroso elongado que se observó en venillas dentro de la roca serpentinitica de las menas de Mina Rivadavia. En la Figura 6.27A, se muestra el difractograma de las fibras de antigorita con sus máximas reflexiones en 7,3, 3,62 y 2,52 Å, comparable con la ficha ICDD 21-963 (ICDD 1993). En el difractograma de la Figura 6.27B se observan los mismos valores de espaciado interplanar atribuidos a la antigorita, aunque además se reconocen los picos de dolomita y cuarzo subordinado.

En la zona más alterada, se identificaron las reflexiones de antigorita, talco y clorita, como se observa en los difractogramas de las Figuras 6.27C y D. La serpentinita se encuentra cloritizada en muchos sectores y es posible por este método identificar ambos minerales. Se diferencian principalmente por la reflexión en 14 Å de la clorita. Presenta muy buena cristalinidad en la mayoría de las muestras.

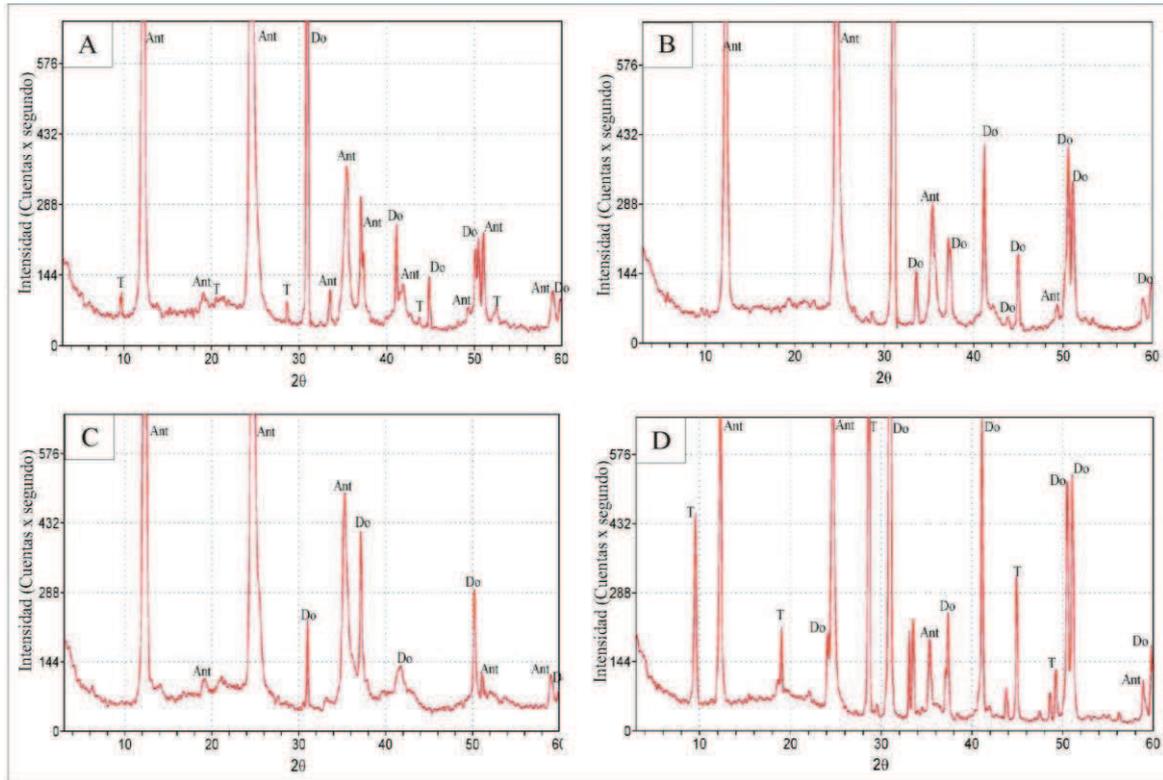


Figura 6.26: Difractogramas de mina La Mendocina. A y D. Diagramas de la zona esteatizada. B y C. Diagramas de la zona más alejada del cuerpo esteatizado.

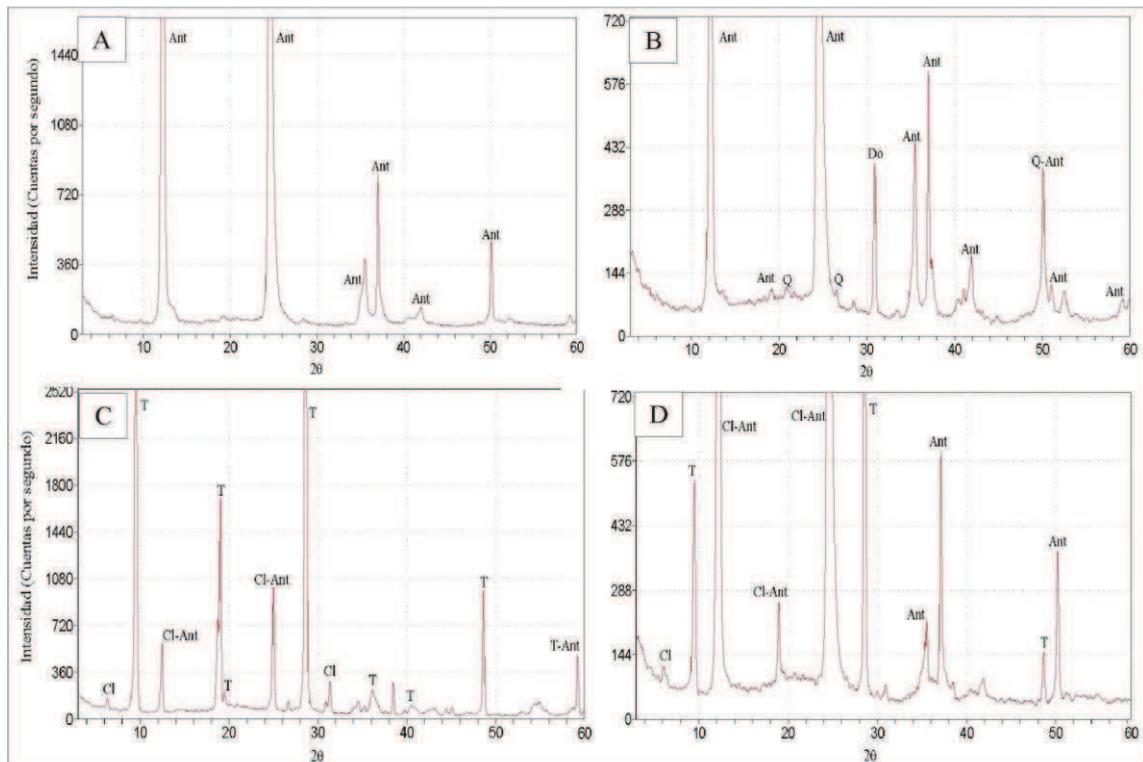


Figura 6.27: Difractogramas de mina Rivadavia. A y B. Diagramas del mineral fibroso. C y D. Zona más alterada (esteatizada).

6.2.4 Análisis químicos

Se realizaron análisis químicos del material fibroso de mina Rivadavia. En la Tabla 6.8 se presentan los resultados obtenidos y se comparan con muestras de otros lugares del mundo. Los valores son comparables, lo que permite confirmar lo estudiado por difracción de rayos x, con que el mineral estudiado es antigorita.

Antigorita	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ (T)	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	LOI	Total
Mina Rivadavia 1	43,31	0,58	5,2	0,08	39,14	0,05	< 0,01	< 0,01	0,007	< 0,01	12,3	100,7
Mina Rivadavia 2	43,44	0,92	6,09	0,09	36,6	0,19	0,02	0,08	0,03	< 0,01	12,1	99,5
Escocia	41,65	0,10	3,04	0,05	41,06						14,22	100,12
Estados Unidos	44,50	1,41	0,35		41,56						12,36	100,18

Tabla 6.8: Análisis químicos (%) de la antigorita de mina Rivadavia, Escocia (Dana 1892), Estados Unidos (Deer *et al.* 1962).

6.3 Discusión de los resultados

Se estudiaron yacimientos de talco del distrito minero Salamanca (Prov. de Mendoza), poniendo especial énfasis en los minerales del grupo de los anfíboles, relacionado a su peligrosidad ambiental.

En diversos trabajos se menciona la presencia de tremolita-actinolita, en minas Salamanca, Doce Hermanos y Teniente Matienzo, como mineral accesorio a la mena de talco, pero no se enfatiza en el problema ambiental que podrían haber generado durante la explotación minera de estos yacimientos. Maiza *et al.* (1982) describen un perfil de la zona de alteración de mina Salamanca y mencionan la presencia de anfíboles asociados a las menas. Estos minerales se presentan de dos formas: asociados al talco, con hábito acicular, blanquecinos, con un desarrollo cristalino que no sobrepasa algunos milímetros, en el contacto con el cuerpo ultrabásico. En el segundo tipo, relacionado con el esquisto, los cristales presentan un mayor desarrollo, alcanzan los 8 cm de largo, son de color verde, muy frágiles y los interespacios están rellenos por cloritas y talco. Maiza *et al.* (1981), al describir la mineralogía de Doce Hermanos mencionan la presencia de tremolita en la zona de alteración débil, en el contacto entre las vetas de cuarzo y la serpentinita. Bjerg *et al.* (1984), determinan que el mineral del grupo de los anfíboles descrito en mina Salamanca es actinolita. Durante décadas el talco extraído de Salamanca y doce Hermanos fue procesado en plantas de tratamiento sin un debido control ambiental.

Teniendo en cuenta los sucesivos tratamientos que sufren estos minerales durante el transporte, trituración, calcinación, etc., la consecuente fragmentación durante el procesamiento y generación de abundante polvo en las distintas etapas de explotación, sumado a su alta volatilidad a medida que el tamaño disminuye, podrían generar riesgo para la salud humana. En este capítulo se caracterizó a los anfíboles y se analizó su ubicación, propiedades morfológicas y químicas en los diferentes yacimientos del distrito minero Salamanca. Se muestreó tanto la zona esteatizada como la zona menos alterada compuesta por anfíboles. Se tuvo en cuenta que, si bien no se pudo acceder a las galerías subterráneas, estas se realizaron paralelas a la veta de talco, sobre las vetas y a través de ellas y en muchos casos, atravesaron en su totalidad la roca. Las menas compuestas mayormente por talco con contenidos variables de anfíboles y los estériles de esas galerías, se movilizaron liberando minerales anfibólicos con posibles morfologías asbestiformes, nocivas tanto para el personal de la mina, como para la gente que reside en cercanías.

La morfología de los cristales es fundamental para clasificar a los anfíboles asbestos. Por más de 20 años han existido controversias acerca de la importancia de la morfología en estos cristales, debido a que los hábitos fibrosos asbestiformes generarían una mayor incidencia en la salud que las formas no asbestiformes (Davis *et al.* 1991).

A partir del análisis de los anfíboles del distrito minero Salamanca, se determinó que la morfología, en general, no presenta un carácter asbestiforme. Se diferenciaron los cristales en prismáticos, fragmentos de clivaje y fibras asbestiformes.

En la zona de anfíboles los cristales presentan morfologías en general prismáticas a tabulares, en algunos casos equidimensionales y los hábitos asbestiformes están ausentes. La relación largo/ancho, supera, en muy baja proporción, el valor teórico para la definición de fibra propuesta por la OSHA. Si bien en esta zona los anfíboles prevalecen por sobre las otras especies minerales, no se identificaron morfologías asbestiformes. En cambio, en la zona más alterada, los anfíboles, conjuntamente con el talco, se reconocen más pequeños y su hábito, en general, es fibroso, masivo, asbestiforme y acicular. En mina Doce Hermanos se analizaron los anfíboles presentes como impurezas en el talco de muestras de la playa de acopio. Las morfologías observadas en general son prismáticas y no se distinguieron hábitos fibrosos asbestiformes. En Teniente Matienzo se estudiaron muestras de la zona de concentración de anfíboles y se determinaron formas fibrosas delgadas de características asbestiformes y otras prismáticas.

Si bien las morfologías estudiadas dentro y en contacto con el talco, no presentan en general, morfologías asbestiformes, debe tenerse en cuenta que Davis *et al.* (1991) realizaron un estudio en el que demostraron que la diferente morfología de tremolita (asbestiforme y no-asbestiforme fibrosa) produce carcinogénesis, con diferente grado de agresividad. A su vez, Oyarzum *et al.* (2009), estudiaron relaves mineros con actinolita, donde estas partículas son consideradas como potencialmente dañinas para la salud humana por su forma acicular y tamaño (en el rango respirable). Sin embargo, si el mismo material se observa en su forma no triturada ni meteorizada, ese rasgo probablemente no estaría presente y el material sería calificado como no-asbestiforme, como es el caso las muestras en general de los yacimientos de distrito minero Salamanca.

Sin embargo en la zona esteatizada, se analizaron muestras de talco que presentan en su composición anfíboles asbestiformes. Es decir que parte del talco explotado pudo haberse movilizado hacia las plantas de procesamiento con minerales accesorios cancerígenos. Muchos de los productos que incorporaron este talco pudieron estar contaminados.

La presencia de anfíboles asbestos como minerales accesorios en algunos depósitos de talco y su potencial incidencia en la salud ha sido, desde hace 30 años, objeto de muchas investigaciones y debates polémicos (Goodwin 1974; OSHA 1992). Un ejemplo de esta cuestión es un caso muy difundido a nivel mundial en el año 2000, en el que el talco utilizado para carga en crayones para niños de la marca más vendida a nivel mundial, presentaban en su composición anfíboles asbestiformes (Beard *et al.* 2001).

En el distrito minero Uspallata, no existen estudios que describan la presencia de minerales asbestiformes, aunque la bibliografía menciona minerales con hábitos fibrosos de similares características a los anfíboles o crisotilo. Maiza y Hayase (1977) describieron la mineralogía de los cuerpos ultrabásicos serpentinizados y mencionan que se encuentran constituidos por cristales fibrosos de antigorita de color verde oscuro. El tamaño de estas fibras en mina La Rivadavia alcanzan valores superiores 15 cm de largo. La antigorita 6M tiene su eje *a* de 43,5 Å, lo que significa que se superponen ocho celdas unidades a lo largo del eje *a*. Maiza y Hayase (1977) definen al mineral serpentínico de Mina La Mendocina y Mina Rivadavia como antigorita 6M. Según Hess *et al.* (1952) la antigorita se forma a partir de rocas ultrabásicas metamorfozadas termodinámicamente reemplazando al ortopiroxeno por serpentina, desarrollándose generalmente antigorita en las rocas que han estado sometidas a fuerza de deslizamiento, como es el caso del mineral en estudio.

En mina La Mendocina se analizaron los minerales fibrosos que se encuentran dentro de la serpentinita con el objetivo de determinar la composición y discernir dudas acerca de la presencia de asbestos dentro del talco. Estos cristales fibrosos de color verde se presentan en agregados finos, elongados, curvados y flexibles. En mina Rivadavia se analizaron muestras de la roca casi en su totalidad esteatizadas y de la zona de contacto donde se observa un gran desarrollo de minerales fibrosos determinados por sus propiedades ópticas y cristalográficas como antigorita. Desde el descubrimiento de la relación entre la exposición al crisotilo y el desarrollo de enfermedades pulmonares como asbestosis, cáncer de pulmón y mesotelioma pleural (Nicholson *et al.* 1978), se comenzó a estudiar el desarrollo de la serpentina y venillas asbestiformes desde varios puntos de vista, morfológico, químico y genético. Aunque se conocen cuales son los minerales que se encuentran dentro del grupo de los asbestos, otros minerales con hábito fibroso pueden desarrollarse en venillas tales como diópsido, antigorita, entre otros (Belluso *et al.* 1995). En la literatura, a la antigorita fibrosa se la define como "antigorita asbestiforme", "picrolita" o "antigorita astillosa" (Hess *et al.* 1952; Riordon 1955; Udovkina *et al.* 1987; Belluso *et al.* 1995; Viti y Mellini 1996). Bajo microscopio de polarización Groppo y Compagnoni (2007), describen venillas fibrosas de antigorita y exponen que pueden confundirse con venillas de crisotilo, sobre todo cuando son delgadas. Esto se condice con lo observado en el campo y en secciones delgadas de las muestras tanto de mina Rivadavia como de La Mendocina, donde la antigorita estudiada presenta similitudes con el crisotilo.

Pugnaloni *et al.* (2010) realizaron un estudio con el propósito de investigar el riesgo biológico que puede causar la antigorita de características asbestiformes. Evaluaron los efectos morfológicos, inmunohistoquímicos y funcionales en células alveolares. Los efectos de antigorita en las células dieron lugar a una mayor síntesis de VEGF, Cdc42 y β -catenina que representan riesgos potenciales para el desarrollo del cáncer. Estos estudios indican una potencial toxicidad celular a partir de antigorita fibrosa. A su vez, Cardile *et al.* (2007) estudiaron los efectos de la antigorita de características fibrosas de los Alpes occidentales en mesoteliomas, para comprender mejor los mecanismos celulares inducidos por las fibras que conducen a daño pulmonar y cáncer. Los resultados revelaron que este mineral estimula la ciclooxigenasa y la formación de radicales hidroxilo y de óxido nítrico. Estos cambios representan respuestas celulares a principios patológicos. Estos estudios toxicológicos fueron realizados con minerales de similares características que los observados tanto en mina Rivadavia como Mendocina.

Capítulo 7

OTROS MINERALES FIBROSOS: SEPIOLITA

La sepiolita es un mineral que presenta un hábito similar a los asbestos y su morfología de características fibrosas y estructura, hacen que sea un material utilizado en muchas industrias sobre todo absorbentes o como sustituyente de los asbestos. En Argentina este mineral no se explota y no conoce como mena en ningún yacimiento. Sin embargo se lo identifica en minas de dolomita y como ganga en serpentinitas. Para esta tesis se realizó su estudio ya que en diversos trabajos se contempla la posibilidad de que sea incluida dentro del grupo de los asbestos, teniendo en cuenta su desarrollo cristalino. El objeto de este capítulo es caracterizar sepiolitas de Argentina, morfológica y químicamente a fin de comparar los resultados obtenidos con los minerales del grupo de los asbestos desde el punto de vista de su comportamiento en el medio ambiente y la potencial incidencia en la salud.

7.1 Sepiolita de la Provincia de Córdoba

7.1.1 Microscopía de polarización

Sobre secciones delgadas, el mineral es incoloro a gris, con relieve bajo, $n <$ bálamo, y birrefringencia bastante fuerte. La extinción es aproximadamente paralela con elongación positiva (largo-lento). En la Figura 7.1A se muestra el contacto entre la sepiolita y la roca de caja serpentinitica. Además se observan minerales oxidados de hierro, producto de la desferrización de los minerales serpentínicos. En la Figura 7.1B, se muestra relictos de la serpentinita dentro de la sepiolita. El crecimiento de este mineral ha sido posterior y engloba a relictos de la roca de caja. En los contactos cristalizan oxidados de hierro. Las Figuras 7.1C y 7.1D, muestran diferentes sectores de la roca de caja. En 7.1C se distinguen cristales de antigorita bien desarrollados y venillas de sepiolita dentro de una masa de serpentinita. A su vez se destaca la presencia de fenocristales relicticos de clinopiroxenos con serpentinización incipiente en los planos de clivaje (Figura 7.1D).

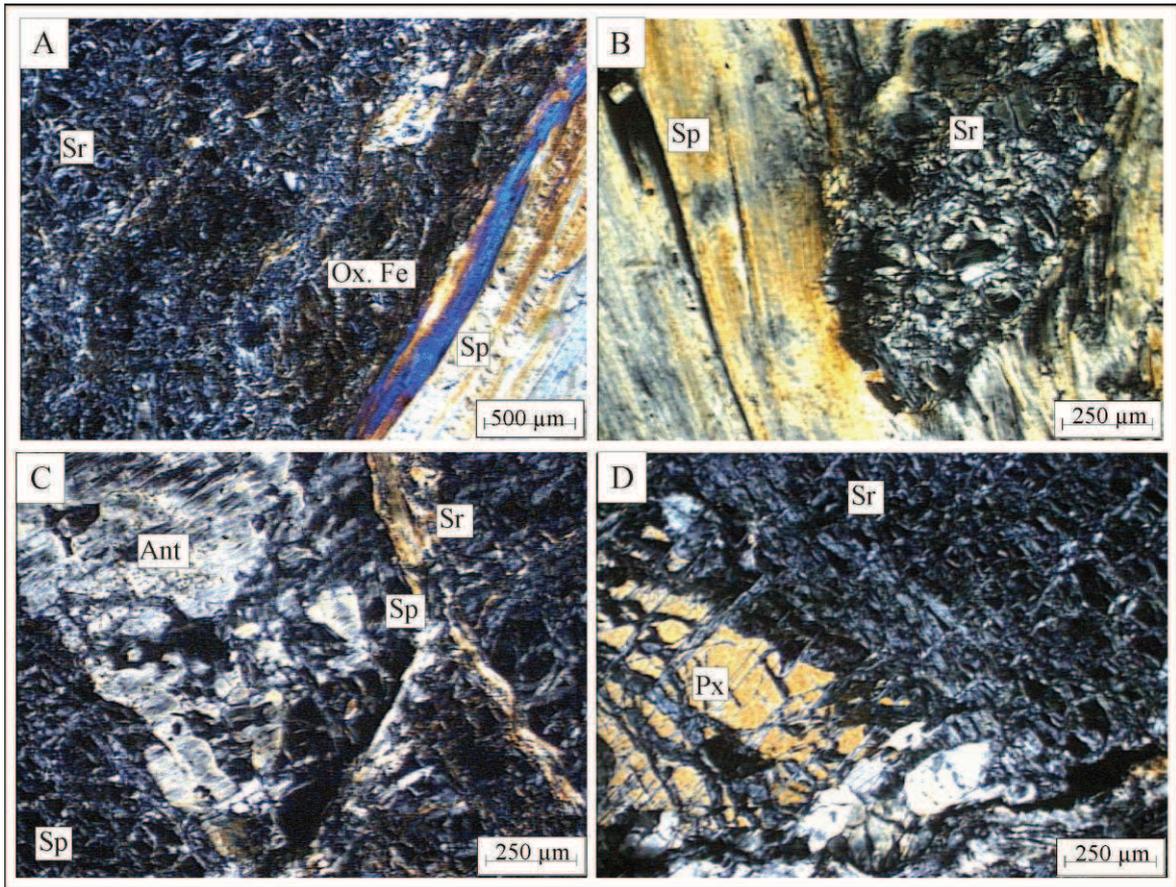


Figura 7.1: A. Contacto entre sepiolita y la roca de caja. B. Sepiolita englobando relictos de serpentina. C. Antigorita en una masa de serpentina. D. Relictos de piroxeno. Ant: antigorita, Sr: serpentina, Sp: sepiolita, Ox. Fe: oxidados de hierro. Px: piroxeno.

7.1.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)-EDS

Los cristales se disponen en “paquetes” de fibras muy finas y largas que se desagregan progresivamente en otras de menor tamaño, característica de estos minerales al igual que los del grupo de los asbestos (Figura 7.2A). Debido a esta característica, la sepiolita ha sido motivo de estudio como sustituyente de los minerales asbestiformes. En la Figura 7.2B, se muestra un cristal de sepiolita que se disgrega y se desprende en cristales fibrosos de menor tamaño que no se quiebran, sólo se separan. Las fibras presentan elasticidad, se curvan sin quebrarse comportándose de manera muy flexible. Se puede distinguir claramente en la Figura 7.2C, la curvatura y flexibilidad del mineral. A su vez se reconoce también el desmenuzamiento en fibras menores. En la Figura 7.2D se muestra un detalle de las características antes mencionadas de las fibras de sepiolita y el EDS que permitió identificar Mg, Si, O y un pico de muy baja intensidad correspondiente al Fe.

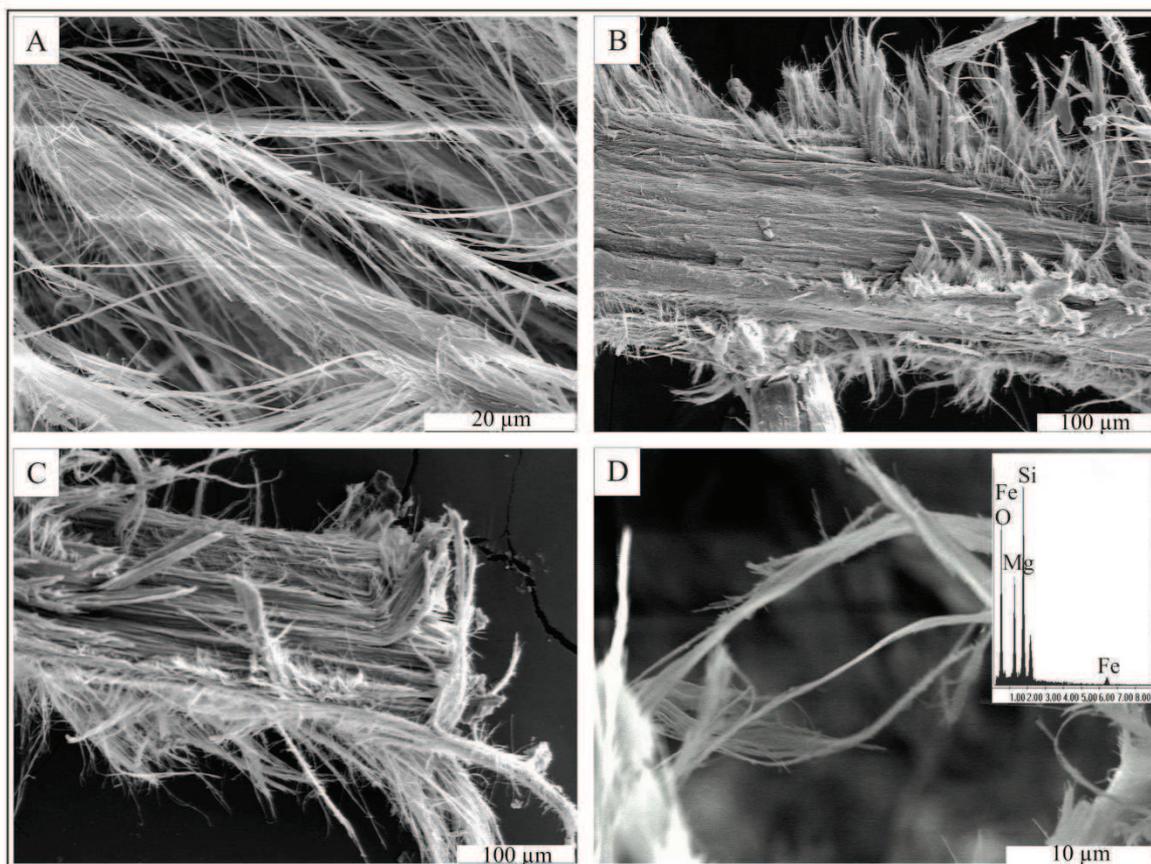


Figura 7.2: Microscopía electrónica de barrido. A. Fibras de sepiolita. B. Fibras en una etapa inicial de disgregación. C. Morfología de un extremo de un “haz” de sepiolita. D. Detalle de las fibras y EDS de la sepiolita de mina Árbol Seco.

7.1.3 Difractometría de rayos X y espectroscopía de infrarrojo

En la Figura 7.3 se muestra el difractograma obtenido donde se identifica claramente la estructura de sepiolita con sus máximas reflexiones en 12,1, 4,5 y 3,37 Å, comparables con la ficha ICDD 13-595 (ICDD, 1993). Revela muy buena cristalinidad y elevada pureza. Estas reflexiones difieren de la de paligorskita, mineral de la serie isomorfa, que se reconocen en 10,4, 6,36 y 4,46 Å (ICDD 21-958).

La sepiolita, a su vez, fue analizada mediante FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy). El espectro observado en la Figura 7.4, es similar al reportado por Van Der Marel y Beutelspacher (1976) para sepiolitas de diversas partes del mundo, mostrando una mejor definición entre 3700 y 500 cm^{-1} . Esta característica es atribuible a su excelente cristalinidad.

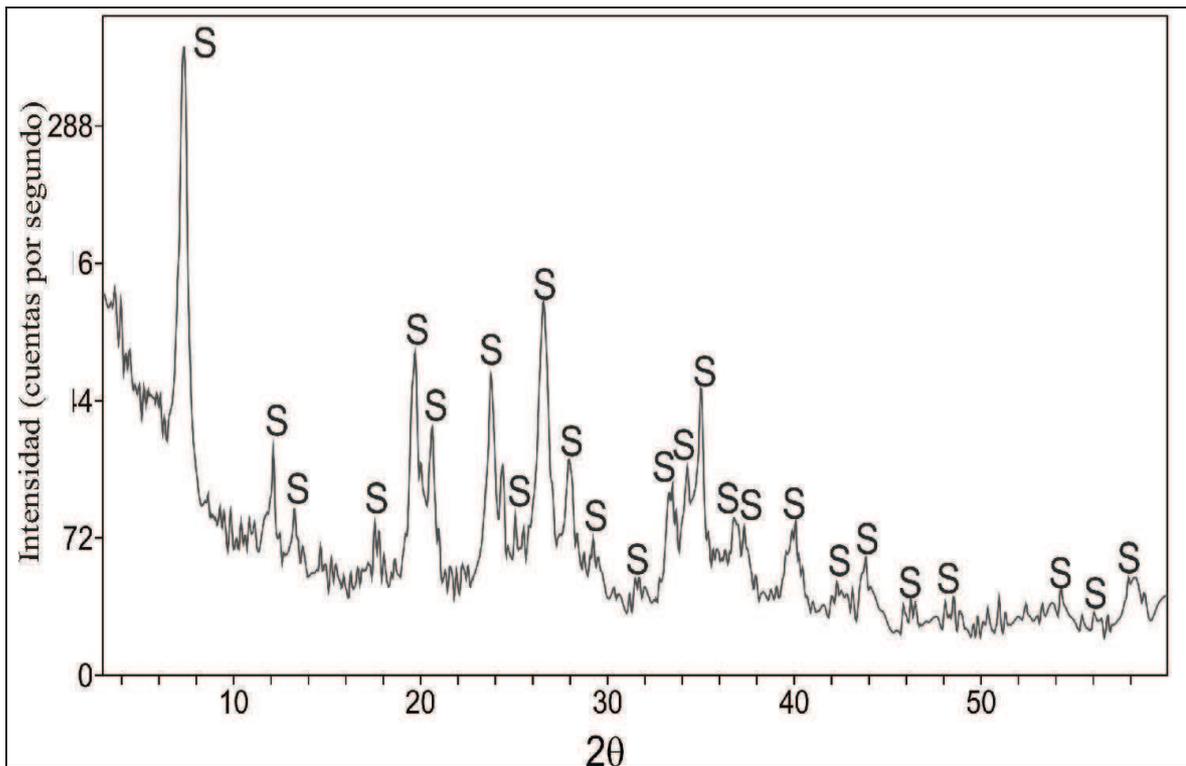


Figura 7.3: Difractograma de rayos X de sepiolita de Árbol Seco. S: sepiolita.

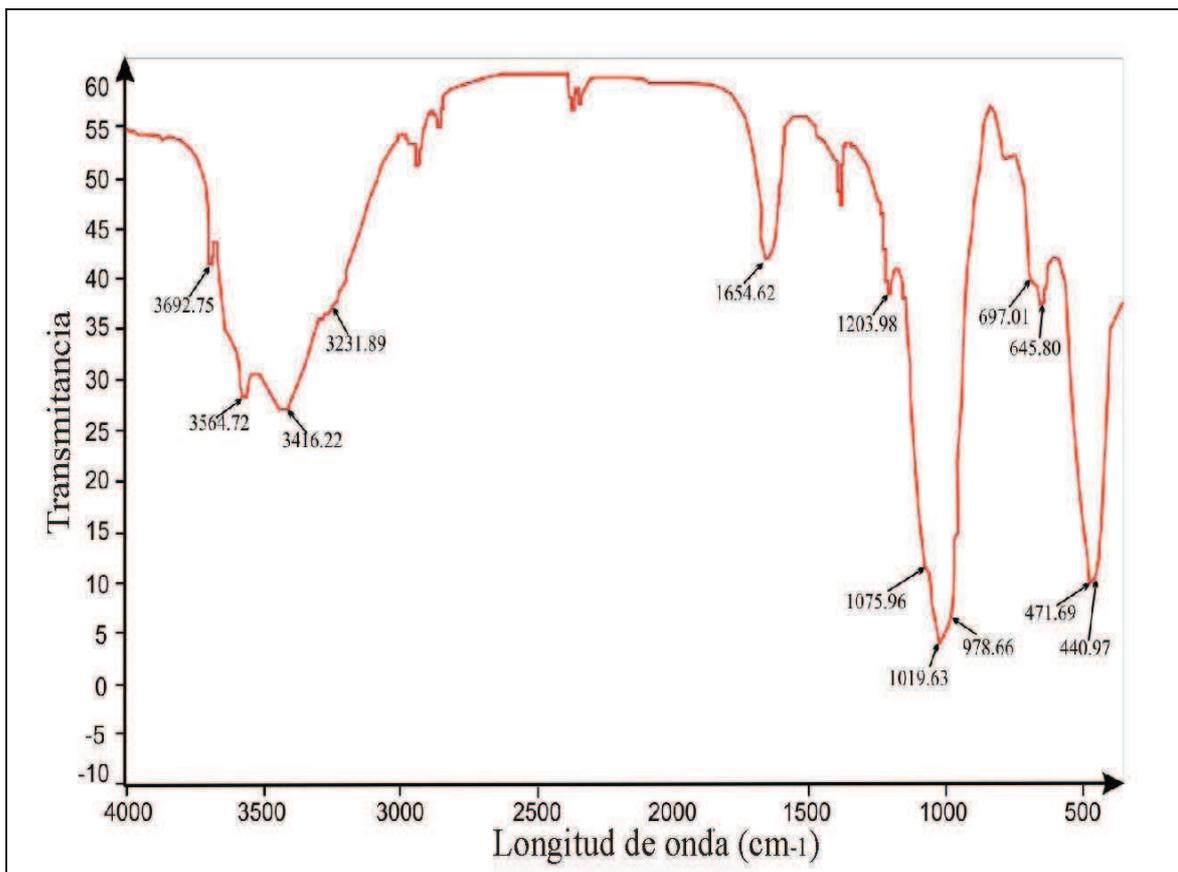


Figura 7.4: Espectro de Infrarrojo de la sepiolita de mina Árbol Seco.

7.1.4 Análisis térmico diferencial

Jones y Galán (1988), dividen a la curva DTA de sepiolita en tres zonas: una de baja temperatura, menor a 300°C, donde la curva muestra un fuerte pico endotérmico a 120°C, causado por la pérdida de agua de absorción y de agua zeolítica. En esta zona, la pérdida de peso es superior al 10%, y no se registran cambios significativos en la estructura. Una zona central (entre 300 y 600 °C) donde aparecen dos picos endotérmicos en 350 °C y 500/550 °C, atribuidos a la pérdida de agua molecular y una zona de alta temperatura, mayor a 600°C, con un pico endotérmico a los 800°C, seguido inmediatamente por un máximo exotérmico. El primer pico corresponde a la deshidroxilación de la estructura, confirmado por la pérdida de peso identificada en el TG. El pico exotérmico se produce por la cristalización de clinoenstatita. La pérdida total de peso es de 20%, incluido 2,4 a 3% de agua de deshidroxilación.

En la Figura 7.5 se muestra el termograma obtenido para la sepiolita de Mina Árbol Seco. Es totalmente coincidente con las características mencionadas por Jones y Galan (1988). Se determinó una pérdida de peso total del 20,2. En el DTA, se obtuvieron picos endotérmicos en 136 °C, 358 °C, 521 °C y 802 °C, seguidos de un pico exotérmico en 822°C (Figura 7.6).

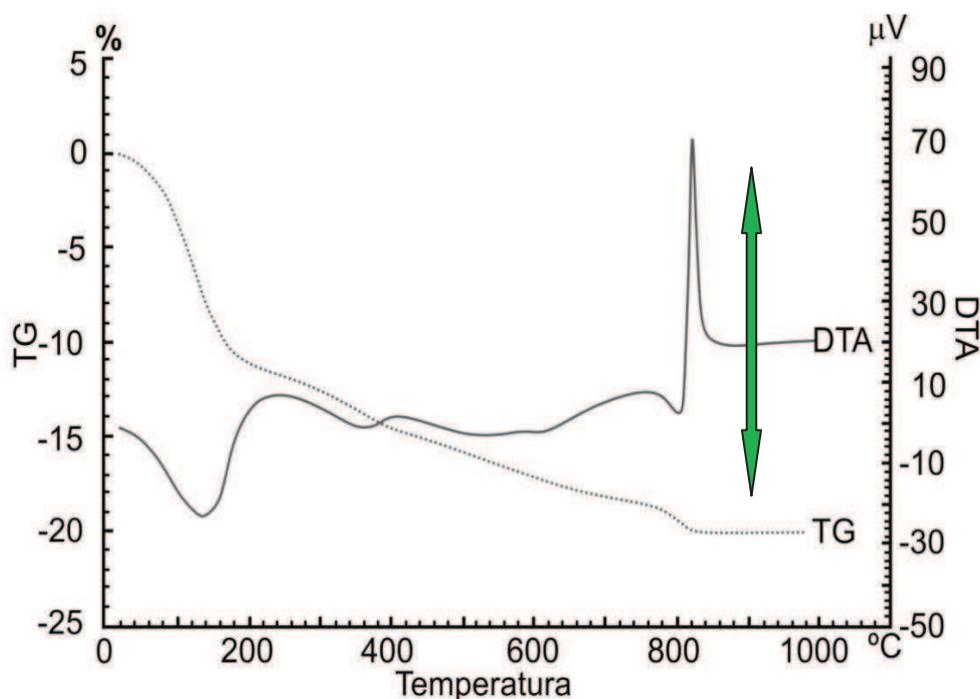


Figura 7.5: Curvas TG y DTA de la sepiolita de mina Árbol Seco. La flecha verde indica la pérdida de peso de 20,2 %, durante el proceso.

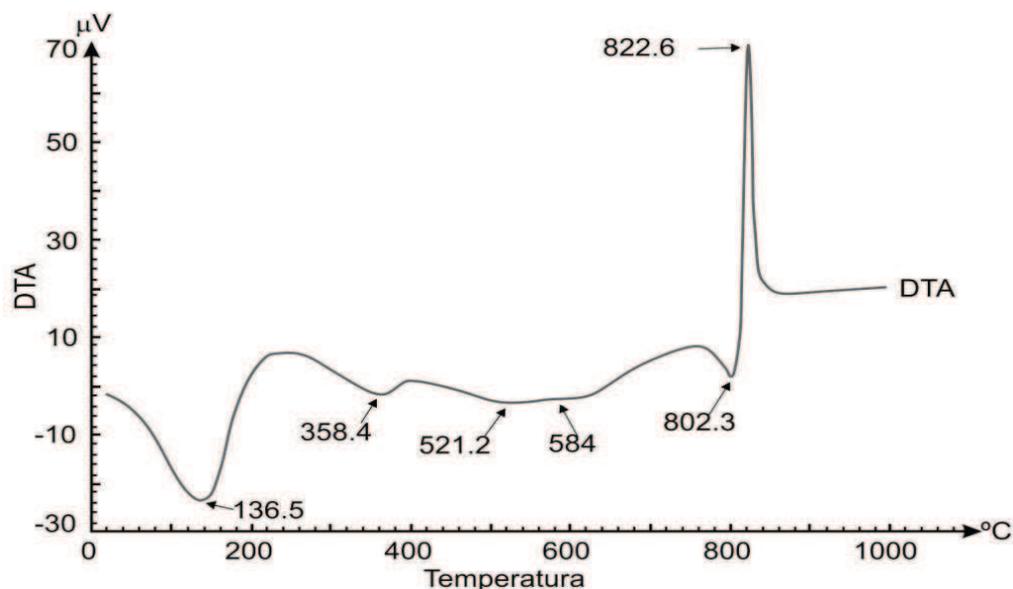


Figura 7.6: Curva DTA, donde se reconocen los picos endotérmicos y el exotérmico final, en 822°, producido por la cristalización de la clinoenstatita.

7.1.5 Análisis químicos. Elementos mayoritarios, minoritarios y traza

En la Tabla 7.1 se muestra los resultados de los análisis químicos de elementos mayoritarios y minoritarios de la sepiolita de mina Arbol Seco (Prov. de Córdoba). Se los compara con sepiolitas de diferentes partes del mundo (Jones y Galán 1988) y de Mina La Adela (Prov. de Río Negro Argentina) (Maiza y Marfil 1993). Se observa que la composición es muy similar a la sepiolita de Madagascar y de mina La Adela aunque en esta última el contenido de MgO y Al₂O₃ es mayor, atribuibles a impurezas principalmente de talco y dolomita relíctica, y menor la pérdida por ignición. El contenido de Na₂O, K₂O, MnO, TiO₂ y P₂O₅ es despreciable.

Según Brauner y Preisinger (1956), la formula estructural de la sepiolita es Si₁₂ O₃₀ Mg₈ (OH)₂(OH)₄.4H₂O y la calculada en base a los análisis químicos para la sepiolita de Córdoba es Si_{11.8} O₂₈ Mg₈(OH)₂ (OH)₄.4H₂O, la cual coincide con la teórica propuesta.

En el diagrama composicional de Weaver and Pollard (1973), (Figura 7.7) se plotearon los contenidos de Si, Mg y Al+Fe para las cinco muestras que se comparan, hallándose una estrecha relación composicional.

En la Tabla 7.2 se muestra los resultados de los análisis químicos de los elementos traza, de la sepiolita de mina Arbol Seco y de la roca serpentínica. En esta última se observa un elevado contenido de Cr y Ni, característico de las rocas ultrabásicas. La

sepiolita presenta menor contenido de algunos elementos traza respecto de la roca de caja, compatible con el proceso hidrotermal epigenético que la originó y un aumento de Ba, Cu y Ag.

Elemento/Muestra	Sepiolita (1)	Sepiolita (2)	Sepiolita (3)	Sepiolita (4)	Sepiolita (5)
SiO ₂	53,5	60,61	59,7	52,5	54,07
Al ₂ O ₃	0,45	1,18	1,278	0,6	2,75
Fe ₂ O ₃ (T)	5,46	0,057	0,732	3,69	2,23
MnO	0,182	-	-	-	-
MgO	21,92	27,21	25,91	21,31	25
CaO	0,21	0,58	0,033	0,47	-
Na ₂ O	0,11	-	0,74	-	1,02
K ₂ O	0,06	-	0,678	-	-
TiO ₂	0,003	-	-	-	-
P ₂ O ₅	0,01	-	-	-	-
LOI	18,44	10,36	10,91	21,27	12,73
Total	100,3	99,99	99,98	99,84	97,8

Tabla 7.1: Análisis químicos de elementos mayoritarios y minoritarios (% en peso).

Sepiolita (1): Córdoba, 2011. Sepiolita (2): Kuzuu, District, Japon (Imai *et al.* 1969).

Sepiolita (3): Ambolesi, Kenya (Stoessell and Hay 1978). Sepiolita (4): Ampandrandara, Madagascar, (Caillere 1951). Sepiolita (5): La Adela, Argentina (Cortelezzi *et al.* 1994).

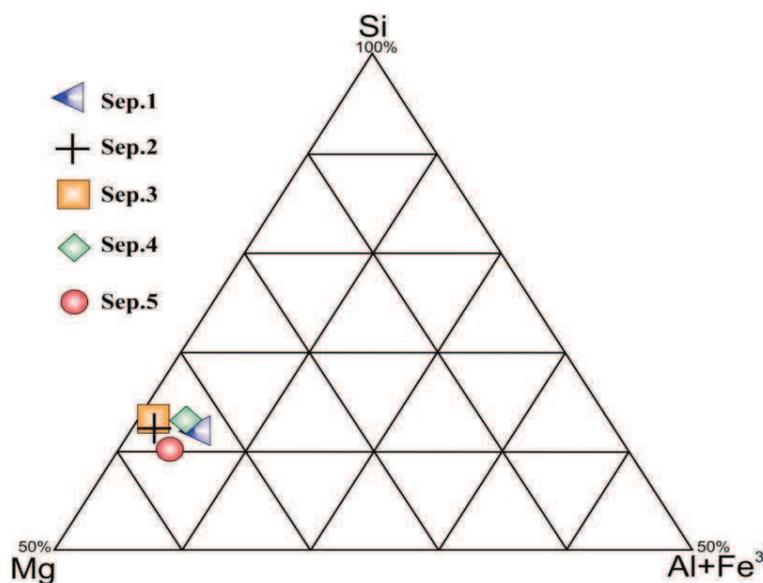


Figura 7.7: Diagrama composicional de sepiolitas tomado de Weaver and Pollad (1973).

Sepiolita (1): Córdoba, 2011. Sepiolita (2): Kuzuu, District, Japon (Imai *et al.* 1969).

Sepiolita (3): Ambolesi, Kenya (Stoessell and Hay, 1978). Sepiolita (4): Ampandrandara, Madagascar, (Caillere, 1951). Sepiolita (5): La Adela, Argentina (Cortelezzi *et al.* 1994).

Elemento/Muestra	Sepiolita	Roca Total
Sc	1	5
V	< 5	27
Ba	10	8
Zr	12	< 4
Cr	270	2470
Co	36	67
Ni	680	1690
Cu	110	30
Zn	70	90
Ge	1	2
As	< 5	< 5
Mo	< 2	< 2
Ag	1,9	< 0,5
In	< 2	< 2
Sb	< 0,5	< 0,5
Cs	< 0,5	< 0,5
Ce	0,6	0,1
Nd	0,1	0,1
Hf	< 0,2	< 0,2
W	3	3
Tl	0,1	< 0,1
Pb	< 5	< 5
Bi	< 0,4	< 0,4

Tabla 7.2: Elementos traza (en ppm) de la sepiolita y roca total de Mina Árbol Seco.

7.2 Sepiolita de la Provincia de Río Negro

7.2.1 Difractometría de Rayos X

En el difractograma de la Figura 7.8, se identifica la estructura de la sepiolita con sus máximas reflexiones en 12,1, 4,5 y 3,37 Å, comparables con la ficha ICDD 13-595 (ICDD, 1993). Este mineral posee muy buena cristalinidad. También se distinguen picos de carbonatos de baja intensidad en 2,88 Å adjudicados a dolomita y en 3,03, 2,40 y 1,85 Å, relacionados a calcita, correspondientes a la roca de caja y minerales asociados.

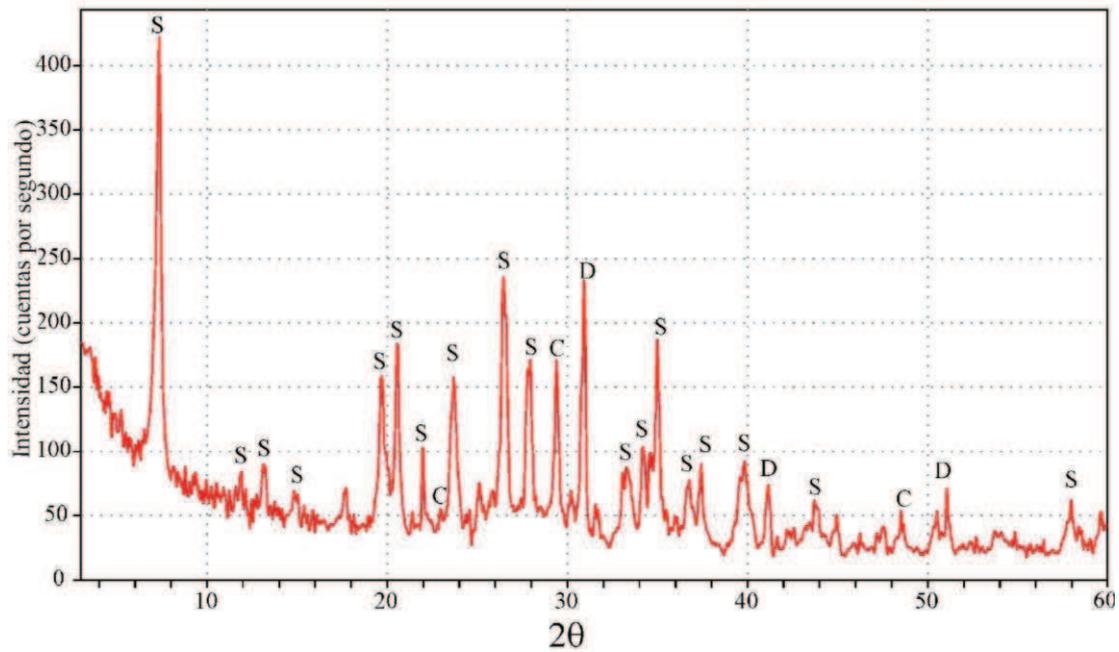


Figura 7.8: Difractograma de sepiolita La Adela. (S: sepiolita, C: calcita, D: dolomita)

7.2.2 Microscopía de polarización

En secciones delgadas, la sepiolita natural es de incolora a gris, relieve bajo, $n <$ bálamo y birrefringencia relativamente fuerte. La extinción es aproximadamente paralela, con elongación positiva (largo-lento). En las Figuras 7.9A y 7.9B, se muestra el contacto de la sepiolita con la roca de caja dolomítica y como ésta se encuentra dentro de la masa carbonática. El mineral presenta hábito fibroso, con muy buen desarrollo cristalino, gran flexibilidad y elongación paralela a las fracturas preexistentes. La sepiolita cristalizó rellenando diaclasas adaptando su hábito a la estructura.

Entre la dolomita y la sepiolita, se observa una venilla de calcita, que se extiende a lo largo de todo el contacto. Esta venilla presenta un ancho de 250 μm y, por las relaciones mineralógicas y texturales, se formó con posterioridad a la dolomita y junto con la sepiolita. Los cristales de dolomita presentan fuerte cambio de relieve, están maclados y son equidimensionales. Claramente se pueden reconocer dos generaciones de carbonatos, una de la roca original con un gran desarrollo de cristales y otra posterior, con cristales de menor tamaño y en forma de venillas. En algunos sectores se reconoce talco como mineral de alteración (Figura 7.9B). Este se presenta como una masa de pequeños cristales intersticiales, entre el carbonato y la sepiolita. Son agregados muy finos de alta birrefringencia y extinción recta.

Dentro de la masa carbonática se reconocen cristales elongados de anfíboles. Estos presentan extinción levemente oblicua, pleocroísmo de incoloro a verde pálido y clivaje en dos direcciones característico de los anfíboles. Por sus propiedades ópticas se los puede definir como minerales de la serie tremolita-actinolita. En algunos casos se encuentran alterados en sus bordes a talco muy fino y en otros se genera un pseudomorfismo observándose formas relícticas de anfíboles esteatizados. En la Figura 7.9C, se muestra un cristal de anfíbol elongado, de hábito tabular, alterado en su periferia y fracturado. En la Figura 7.9D, los anfíboles que se observan son de menor desarrollo cristalino, no se encuentran alterados y por las relaciones mineralógicas se puede decir que se formaron con posterioridad a los de mayor tamaño. Se encuentran tanto dentro de los carbonatos como de la sepiolita copiando su hábito elongado. No presentan signos de alteración (Figura 7.9D).

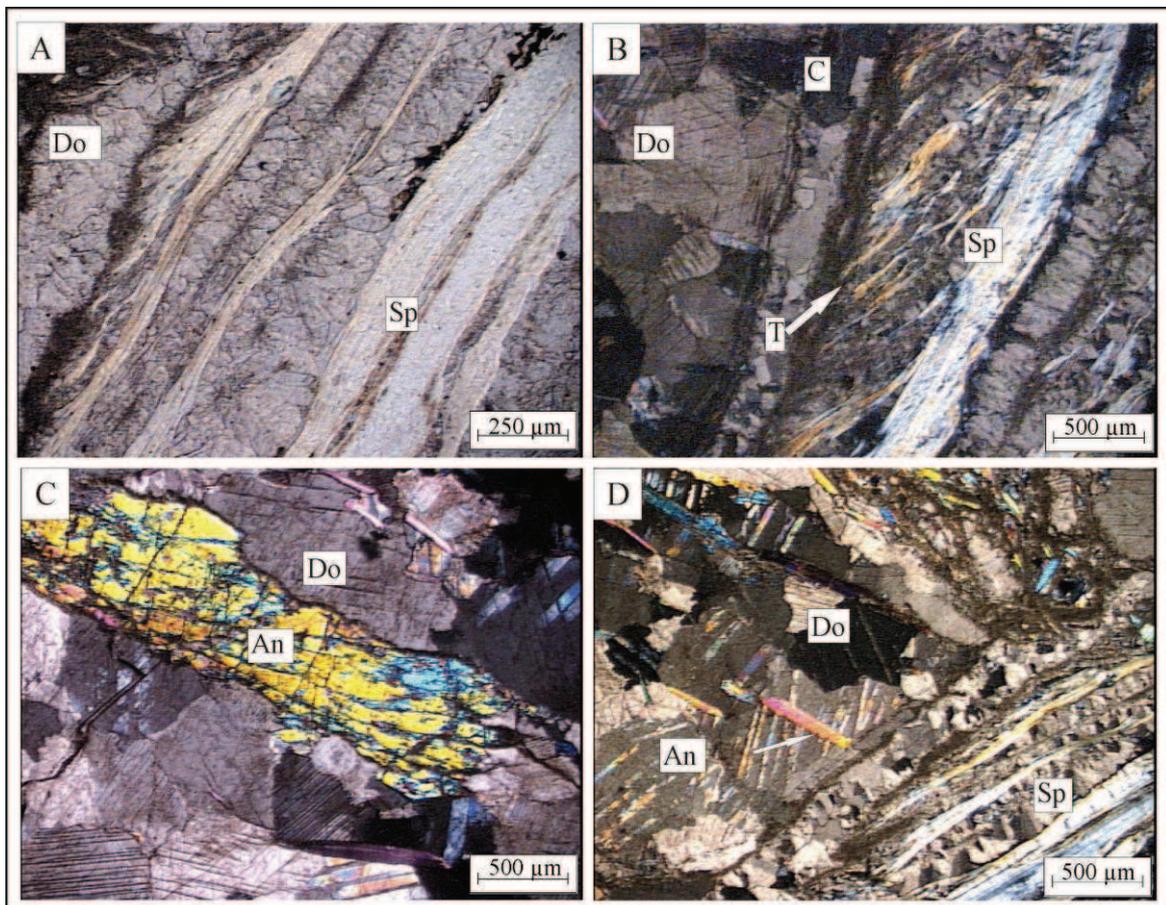


Figura 7.9: Secciones delgadas de la sepiolita de mina La Adela. A. Sepiolita dentro de la roca dolomítica (con luz paralela). B. Sepiolita fibrosa, venilla de calcita y alteraciones a talco (con nicols cruzados). C. Anfíbol elongado tabular dentro de los carbonatos. D. Anfíboles secundarios dentro de los carbonatos. An: anfíbol, Do: dolomita, Sp: sepiolita, C: calcita, T: talco.

7.2.3 Microscopía electrónica de barrido

Con microscopía electrónica de barrido se analizó la disposición de las fibras y su morfología. En el análisis global de la muestra, no se observaron fibras individuales, sino que se distinguió su entrelazamiento natural. Son extensas y es difícil reconocer el principio y el final de las mismas. Se presentan como paquetes de fibras entrelazadas y sus extremos se encuentran desmenuzados y separados en fibras menores. Los paquetes son densos y no se pueden contabilizar las fibras que lo componen, ya que una fibra que parece individual está constituida por cientos de fibras del orden del micrón o menor aún, del orden del Å.

En la Figura 7.10A se observa un detalle del entrelazamiento dentro de un paquete de sepiolita. Las fibras presentan una flexibilidad natural característica de estos minerales y de hábito cristalino similar al del crisotilo. Son extensas y la relación largo/ancho supera 10. En la Figura 7.10B, se muestran los extremos de las puntas, el desmenuzamiento, apertura final, y la flexibilidad de las fibras.

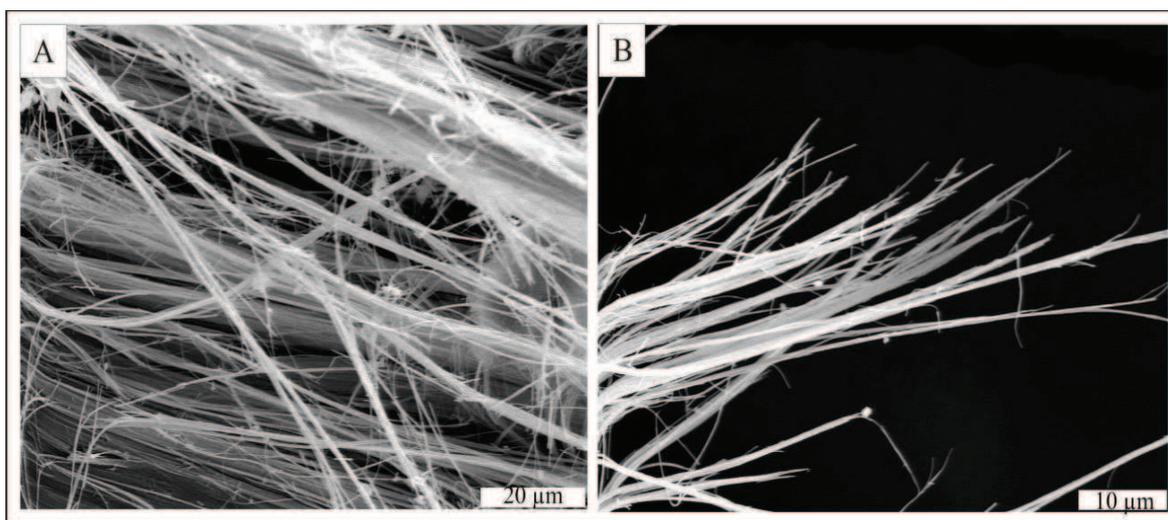


Figura 7.10: A. Interior de los “paquetes densos” de fibras de sepiolita. B. Detalle de los extremos flexibles y desmenuzados.

7.2.4 Análisis térmico diferencial

El resultado del análisis térmico diferencial se presenta en la Figura 7.11 en la que se muestra la curva termogravimétrica junto a su derivada. En la primera de ellas, se

observa cuatro cambios de pendiente debido a las reacciones endotérmicas irreversibles que se producen con pérdida de peso. En 68 °C se libera el agua físicamente adsorbida.

Posteriormente, a los 280°C ocurre otra disminución en la masa que puede adjudicarse a la liberación del agua zeolítica. A 709°C, se produce la pérdida del agua unida a los cationes Mg^{2+} , en coordinación octaédrica. Finalmente, en 779°C se produce la deshidroxilación de la sepiolita. Como la presencia de carbonatos ha sido determinada mediante DRX y microscopía óptica, es esperable que en la curva termogravimétrica la descomposición de estos carbonatos se superponga con los picos detectados en 709 y 719°C, respectivamente. La pérdida de peso total para la sepiolita natural es de 23,6%.

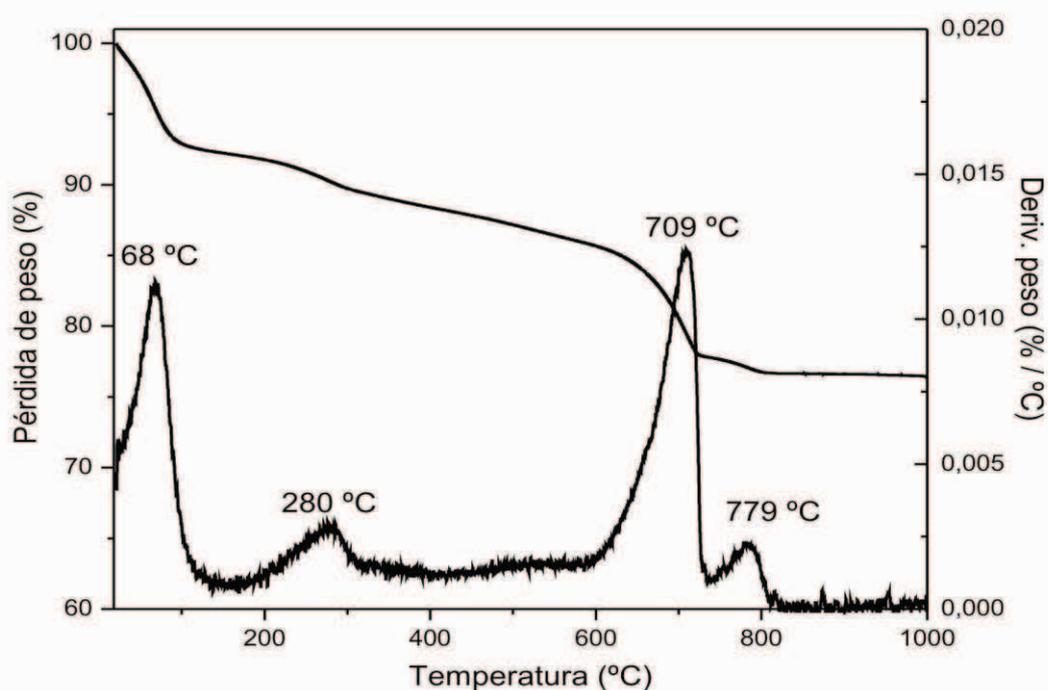


Figura 7.11. Curva TGA y DTG de la sepiolita.

7.3 Discusión de los resultados

A partir de los estudios realizados en el mineral de mina La Adela, se pudo comprobar que la sepiolita tiene características fibrosas similares a la de los asbestos y más específicamente a las fibras de crisotilo.

Este mineral se encuentra dentro de diaclasas en rocas carbonáticas, donde macroscópicamente se presenta como agregados fibrosos destacables al ojo humano. Para

poder utilizar este material que presenta infinitas aplicaciones, es necesario realizar estudios toxicológicos.

Las controversias mencionadas en la bibliografía respecto a la toxicidad de la sepiolita, llevaron a estudiar, en este capítulo, sus similitudes morfológicas con los minerales asbestiformes, especialmente con el crisotilo.

O'Driscoll (1992), menciona estudios realizados con una sepiolita de origen español en los que concluyeron que no era nociva para la salud humana. Sin embargo experiencias realizadas en Estados Unidos no arrojaron claras evidencias acerca del desarrollo de carcinogénesis con paligorskita y sepiolita en seres humanos.

Pott *et al.* (1990) y Wagner *et al.* (1987) estudiaron los efectos de la inhalación de sepiolita y paligorskita en ratas y demostraron que se generaban mesoteliomas por exposición a fibras superiores a los 5 µm de longitud.

Santarén y Álvarez (1994) expusieron animales a la inhalación, inyección intrapleural e inoculación intraperitoneal de sepiolitas españolas de origen sedimentario, explotadas por la empresa Tolsa. Los resultados fueron siempre negativos, con ausencia de enfermedades relacionadas con la exposición. Si bien esta sepiolita no sería cancerígena, no se conoce el comportamiento de sepiolitas de otro origen, y con mayor grado de cristalinidad.

A partir de los estudios realizados a nivel mundial, tanto por sus aplicaciones industriales como por su posible toxicidad, se planteó la necesidad de estudiar y analizar las características de depósitos de Argentina que contienen sepiolita, para poder discernir sobre su efecto nocivo ambiental y su potencial importancia económica, relacionada con la posibilidad de utilización en un sinnúmero de productos comercializables y complementos para muchas industrias. La industrialización de la sepiolita en nuestro país es desconocida y podría ser una actividad comercial interesante.

Se trabajó con sepiolitas de origen hidrotermal con un considerable desarrollo cristalino de dos ambientes diferentes. Uno asociado a rocas carbonáticas descrito por varios autores, entre los que pueden mencionarse: Hayase *et al.* 1970; Cortelezzi *et al.* 1994; Maiza y Marfil 1993 y Bouza *et al.* 2004, y el otro asociado a rocas serpentínicas, (Mina Árbol Seco, en la Prov. de Córdoba) que representa la primera mención en Argentina.

A partir de los estudios realizados sobre los minerales de mina La Adela (Prov. de Río Negro) y Arbol Seco (Prov. de Córdoba), se pudo comprobar que ambas sepiolitas

presentan características fibrosas similares a la de los asbestos y más específicamente a las fibras de crisotilo.

En La Adela, este mineral se encuentra dentro de diaclasas en rocas carbonáticas, donde macroscópicamente se presenta como agregados fibrosos destacables al ojo humano. Para una potencial utilización de este material será necesario ampliar los estudios toxicológicos expresados en el capítulo 10 ya que se considera que son una introducción a la problemática y no constituyen el objetivo de esta tesis.

En Mina Árbol Seco la orientación de las fibras es concordante con la dirección de las fracturas dentro de los cuerpos ultrabásicos serpentinizados. La sepiolita se formó a partir de la alteración de las rocas serpentínicas por fluidos hidrotermales que rellenaron las fracturas preexistentes. El desarrollo cristalino de las fibras es considerable, con características morfológicas similares a los asbestos y facilidad de desmenuzarse en fibras menores. No se conocen las reservas ni la distribución en este ambiente geológico, tampoco su potencial toxicidad, por lo que será necesaria su evaluación en una etapa de investigación futura.

Capítulo 8

VERMICULITAS DE LA PROV. DE CÓRDOBA

La vermiculita, es un mineral que se expande al ser calentado. Este proceso genera un material liviano, utilizado en una gran variedad de productos industriales. La exfoliación y la debilidad de la estructura del mineral, favorecen la liberación al aire de impurezas presentes dentro de la vermiculita, como pueden ser las fibras de anfíboles. Si bien existen trabajos publicados en Argentina sobre vermiculitas, no hay antecedentes sobre contaminantes asbestiformes.

Teniendo en cuenta los desastres ambientales que generaron los anfíboles dentro de la vermiculita, mencionados en la bibliografía en otros lugares del mundo, se estudiaron minas en explotación en Argentina, a fin de evaluar la presencia de minerales asbestiformes.

En este capítulo se estudiará la presencia de anfíboles asbestos en minas de vermiculita de la Prov. de Córdoba, en explotación y su degradación durante las diferentes etapas del tratamiento en planta, desde el residuo del horno hasta el material liberado en las chimeneas. Las plantas se encuentran en centros poblados por lo que es necesario evaluar la incidencia no sólo en el personal que trabaja en las minas, sino también en la población ya que el material puede ser liberado al aire desde las chimeneas.

8.1 Mina La Soledad

8.1.1 Difractometría de rayos X y estereomicroscopía

En la Figura 8.1 se muestra el difractograma obtenido de la roca total. Se determinó la presencia de un mineral micáceo, adjudicado a vermiculita, con los picos más intensos en 14,2 y 4,57 Å, comparable con la ficha ICDD 16-613 (ICDD 1993). Se reconocen reflexiones de talco, cuarzo y sepiolita, esta última por sus máximas reflexiones en 12,8 y 4,41 Å (ICDD 29-1492). Los minerales del grupo de los anfíboles de la serie tremolita-ferroactinolita presentan las reflexiones con sus mayores intensidades en 8,29, 3,12 y 2,70 Å. En la Figura 8.2 se muestran los resultados obtenidos del anfíbol concentrado bajo

estereomicroscopio. Se reconocen formas prismáticas tabulares, con sus extremos fracturados, irregulares y ángulos de clivaje en dos direcciones característico de estos minerales. A partir de esto concentrados se realizó un difractograma, como se observa en la Figura 8.3, donde las máximas reflexiones aparecen en 3,11, 8,36 y 2,70 Å, comparable con la ficha ICDD 13-437 de tremolita.

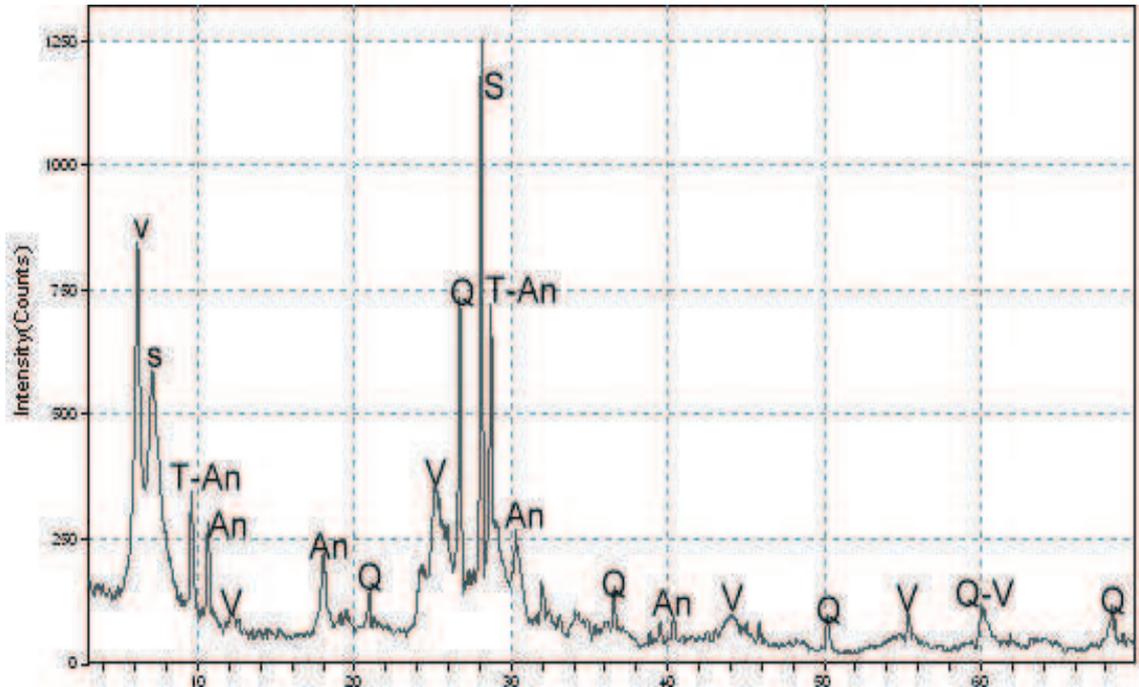


Figura 8.1: DRX roca total (V: vermiculita, T: talco, Q: cuarzo, S: sepiolita, An: anfíbol).

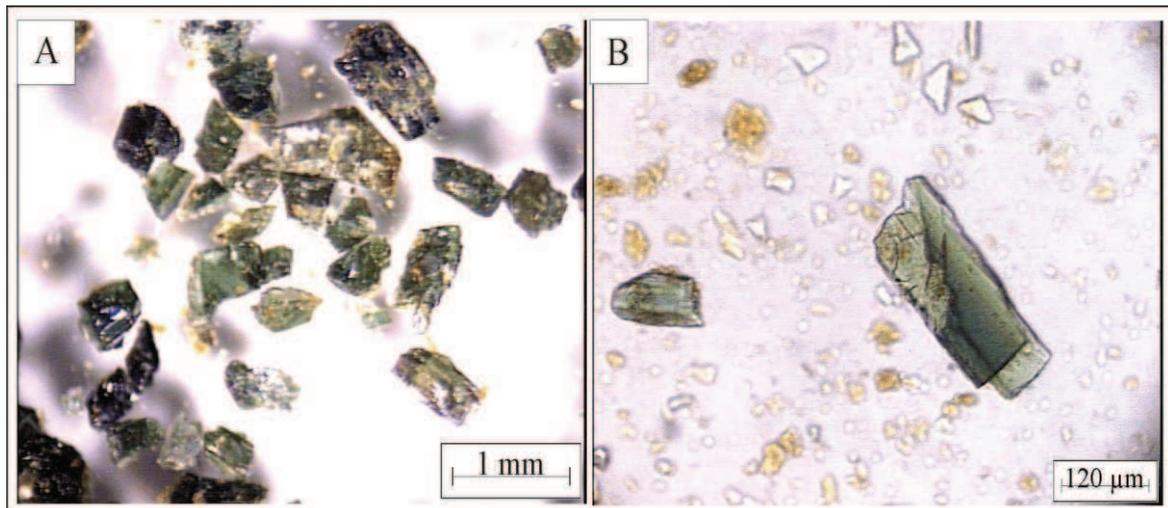


Figura 8.2: A. Anfíboles vistos con estereomicroscopio. B. Cristales con fractura irregular controlada por el clivaje.

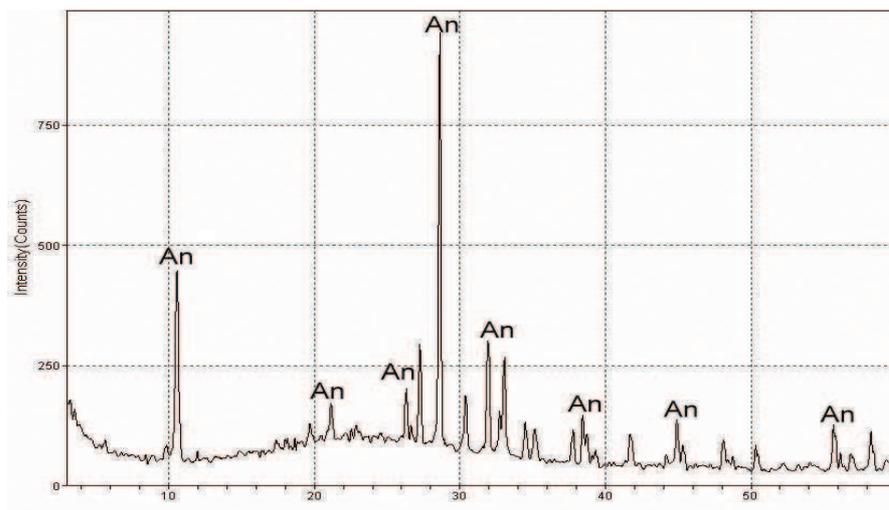


Figura 8.3: Difractograma de los anfíboles (An).

8.1.2 Microscopía de polarización

Sobre secciones delgadas la vermiculita se reconoce como cristales flexurados, de color pardo, marcado pleocroísmo y extinción paralela, con abundantes anfíboles en toda la muestra. Estos últimos son de color verde pálido a incoloro, marcado clivaje y leve pleocroísmo (Figura 8.4A y B). El ángulo de extinción en secciones longitudinales varía entre 15 y 18°. Por sus propiedades ópticas se determinó que corresponde a la serie tremolita–ferroactinolita. Por su coloración y débil pleocroísmo se determinó que pertenece al extremo tremolita. El tamaño es variable, con un promedio de 680 μm de largo y 120 μm de ancho, manteniendo una relación largo/ancho promedio superior a 5. En algunos casos el largo de los cristales supera los 3 mm. Los extremos se presentan truncados y/o irregulares. No se observaron hábitos aciculares. Las formas varían desde elongadas prismáticas, en agregados fibrosos, hasta cristales en bloques (Figura 8.4C y D). En algunos sectores, se reconocen secciones basales (Figura 8.4E), con el característico clivaje de los anfíboles en dos direcciones formando ángulos de 56° y 124° (Figura 8.4F). En algunos casos, el contacto entre los minerales micáceos y los anfíboles, es neto y en otros transicional. Se observa a la vermiculita englobando cristales prismáticos, con sus bordes alterados. El contenido modal de anfíboles en la muestra es superior al 10%. Los cristales se presentan, enteros, fracturados y/o alterados. Las fracturas están rellenas principalmente por minerales carbonáticos, principalmente calcita, con sectores ocupados por un mineral fibroso, incoloro de extinción recta, determinado como sepiolita.

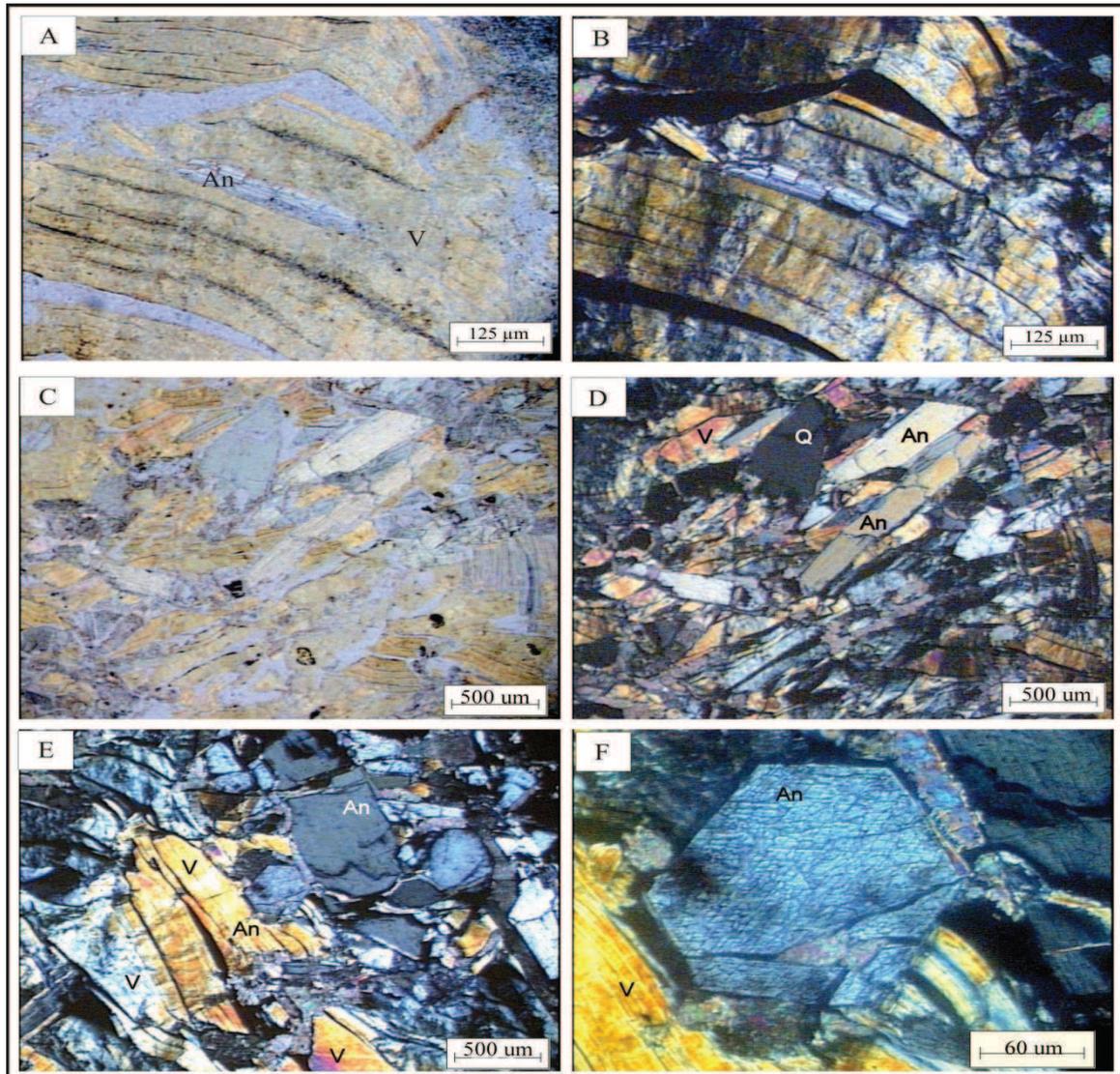


Figura 8.4: A. Anfíbol levemente coloreado en vermiculita, con luz paralela (lp). B. Con nicoles cruzados (nc). C. Anfíboles de hábito prismático y en bloques, (lp) y D. (nc). E: Sección basal del anfíbol. F: Detalle de la sección basal donde se reconocen las dos direcciones de clivaje (nc). (V: vermiculita, An: anfíbol, Q: cuarzo).

8.1.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Con microscopio electrónico de barrido, se observaron cristales de anfíboles de hábito prismático en forma de bloques. No se reconocieron cristales aciculares ni asbestiformes. En la Figura 8.5A se observa un cristal de anfíbol cuyo fracturamiento genera un escalonamiento angular, característico de estos minerales determinado por el clivaje en dos direcciones. En general las micas presentan hábito laminar, con la típica morfología de los minerales hojosos (Figura 8.5B) y conteniendo entre éstos, cristales

dispersos de anfíboles. A partir de las observaciones se puede inferir que los minerales anfibólicos no se encuentran entre las hojas sino que se presentan como cristales aislados dentro de la vermiculita.

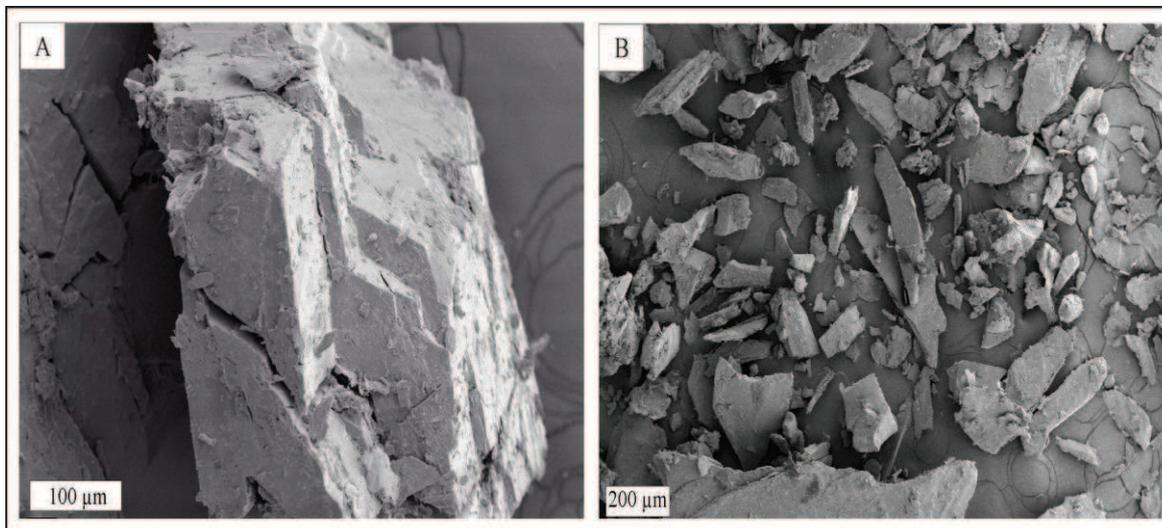


Figura 8.5: SEM. A. Fractura escalonada, típica de los anfíboles, en un cristal prismático.

B. Hábito laminar, hojoso, típico de la vermiculita.

8.2 Minas Penachos Blancos, La Saltona y Los Guanacos

8.2.1 Difractometría de rayos X

El material de mina Penachos Blancos, fue analizado mediante difracción de rayos X sobre muestra total. Se determinó la presencia de un mineral micáceo, con cantidad subordinada de cuarzo y con reflexiones de menor intensidad adjudicadas a minerales del grupo de los anfíboles. Con el propósito de concentrar los minerales anfibólicos se molió la muestra hasta pasante tamiz N°400, eliminándose el material más liviano en un medio denso. Con el material decantado se realizó un extendido sobre portamuestra de vidrio irradiándose en las mismas condiciones que la muestra natural (de 3 a 60°; 2θ Cu K α). En el difractograma de la Figura 8.6, se ven intensificadas las reflexiones de los planos 110 y 310 de los anfíboles, confirmando la presencia de un mineral de la serie tremolita-ferroactinolita. Las máximas intensidades se reconocen en 3,11, 8,37, 3,36 y 2,70 Å comparables con la ficha ICDD 41-1366 (ICDD, 1986).

En la Figura 8.7 se comparan los difractogramas de la roca total, parte norte y parte sur de una labor actualmente en producción de la mina La Saltona. Se observa que no existen variaciones apreciables en la intensidad de los picos por lo que sus relaciones porcentuales pueden considerarse similares. Se determinó la presencia de un mineral micáceo, adjudicado a vermiculita, con sus máximas reflexiones en 14,2 y 4,57 Å. Se reconocen reflexiones adjudicadas a talco con intensidades destacables. En cantidad subordinada se identificó cuarzo y anfíboles.

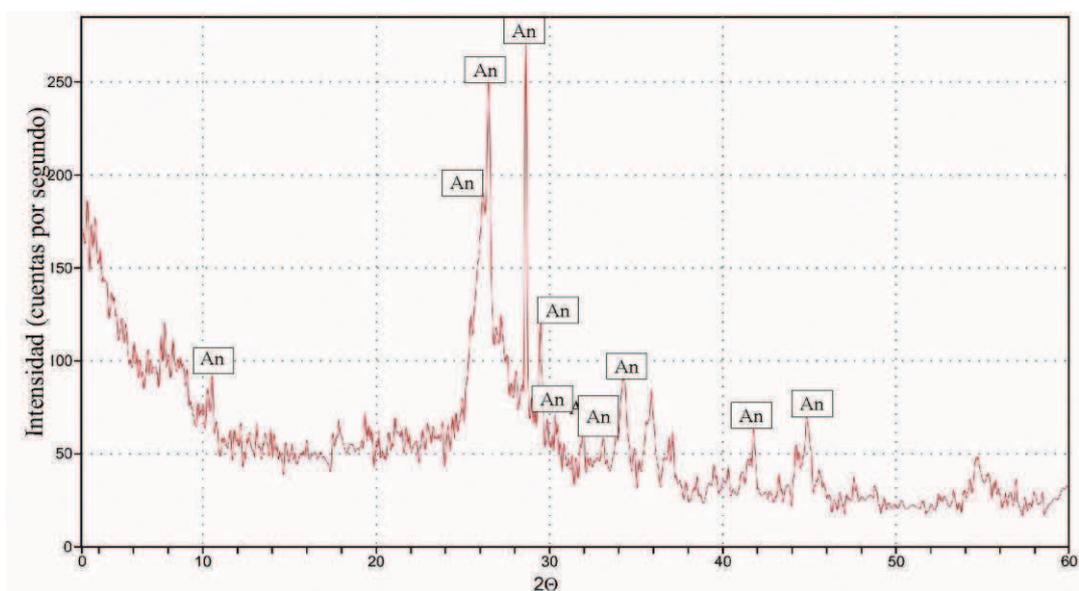


Figura 8.6: Penachos Blancos. Difractograma del material concentrado. An: Anfíbol.

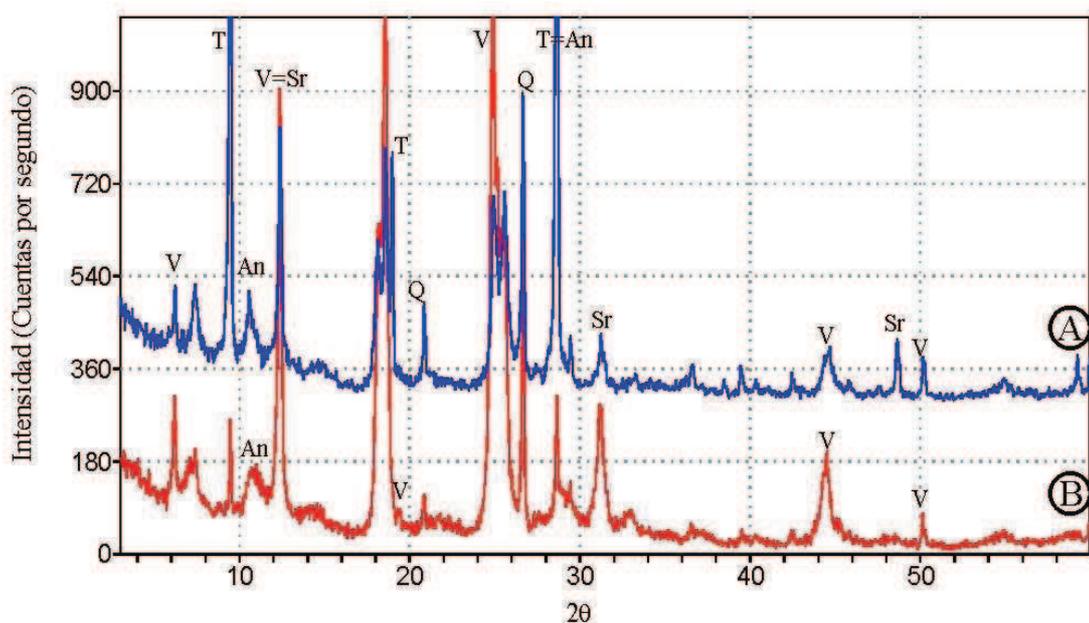


Figura 8.7: La Saltona. Comparación de los difractogramas de la parte sur (A) y norte (B) de una misma labor. V: vermiculita, Sr: serpentina, An: anfíbol, T: talco, Q: cuarzo.

En el material natural extraído de la mina Los Guanacos, se identificó un mineral micáceo, adjudicado a flogopita con sus máximas reflexiones en 9,96 y 3,34 Å comparable con la ficha ICDD 10-495 (ICDD 1993) con vermiculita subordinada. La intensidad de los picos muestra una muy buena cristalinidad. No se identificaron reflexiones de minerales del grupo de los anfíboles (Figura 8.8).

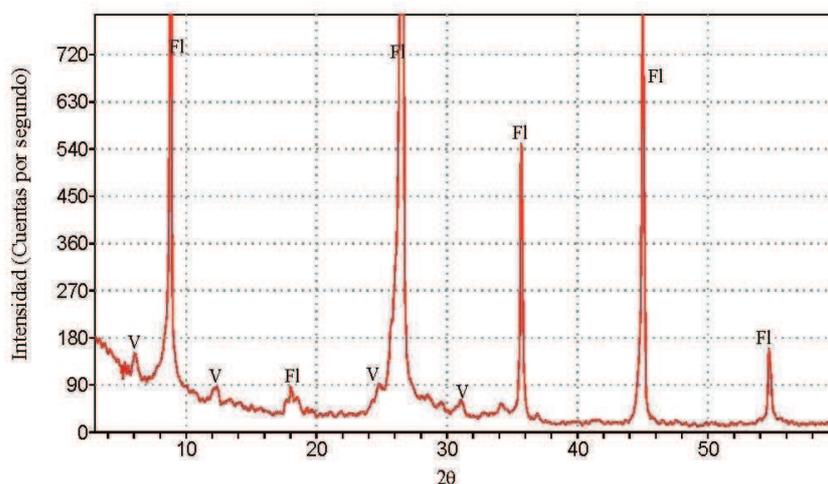


Figura 8.8: DRX del material natural de mina Los Guanacos. V: vermiculita, Fl: flogopita.

8.2.2 Microscopía de polarización

La vermiculita de la mina Penachos Blancos, está constituida por grandes cristales de color pardo, con marcado pleocroísmo y extinción recta. Por sus características ópticas (extinción casi paralela, clivaje en una dirección y ángulo 2V pequeño (-)) se determinó como un mineral del grupo de las micas. Por sus propiedades expansivas al ser sometido a una temperatura superior a los 800°C se definió como vermiculita. Los espacios intercristalinos están ocupados por cuarzo anhedral. Además, se determinó la presencia de anfíboles (Figura 8.9A y B) de la serie tremolita-actinolita. El tamaño de las fibras es variable, desde 6 μm a 30 μm de largo. El ancho de las mismas es 0,8 a 3,5 μm (Figura 8.9C y D). Su hábito cristalino es acicular y es muy frágil. En algunos sectores, como producto de alteración del mineral micáceo, precipitaron óxidos de hierro. Los minerales opacos se determinaron como hematita y los birrefringentes a oxihidróxidos de hierro.

El material natural extraído de la mina La Saltona, está constituido principalmente por minerales micáceos de color pardo oscuro, marcado pleocroísmo y extinción casi recta. Presentan tamaño variable, formas irregulares y hábito laminar. Por sus propiedades

ópticas se determinó como vermiculita. Además se observaron venillas de una variedad de sílice criptocristalina, fibrosa (calcedonia) y abundantes cristales de cuarzo anhedral secundario con extinción ondulante. En el contacto entre los minerales micáceos y el cuarzo, cristalizó talco en agregados fibrosos intercalados con la vermiculita y minerales aciculares atribuidos a la serie tremolita - ferroactinolita. Los cristales en secciones delgadas, son incoloros a verde pálido, presentan débil pleocroísmo, y clivaje característico (Figura 8.10A). También se observaron cristales de color verde oscuro. Este cambio de coloración en los anfíboles está íntimamente ligado a la variación composicional de la serie y a la oxidación del hierro.

En algunos sectores se presentan como cristales prismáticos, largos, tabulares y en otros como agregados fibrosos (Figura 8.10B). Las secciones basales se distinguen por el clivaje en dos direcciones formando ángulos de 56° y 124° (Figura 8.10C y D). Las secciones longitudinales presentan trazas de exfoliación paralelas a la longitud. La birrefringencia es moderada a fuerte y la extinción de las secciones longitudinales varía entre 10° y 20° . El tamaño de las fibras es muy variable, desde unos pocos micrones hasta los $800\ \mu\text{m}$ de largo, y su ancho en promedio es de $15\ \mu\text{m}$. El contenido modal de anfíboles en la muestra es superior al 10%.

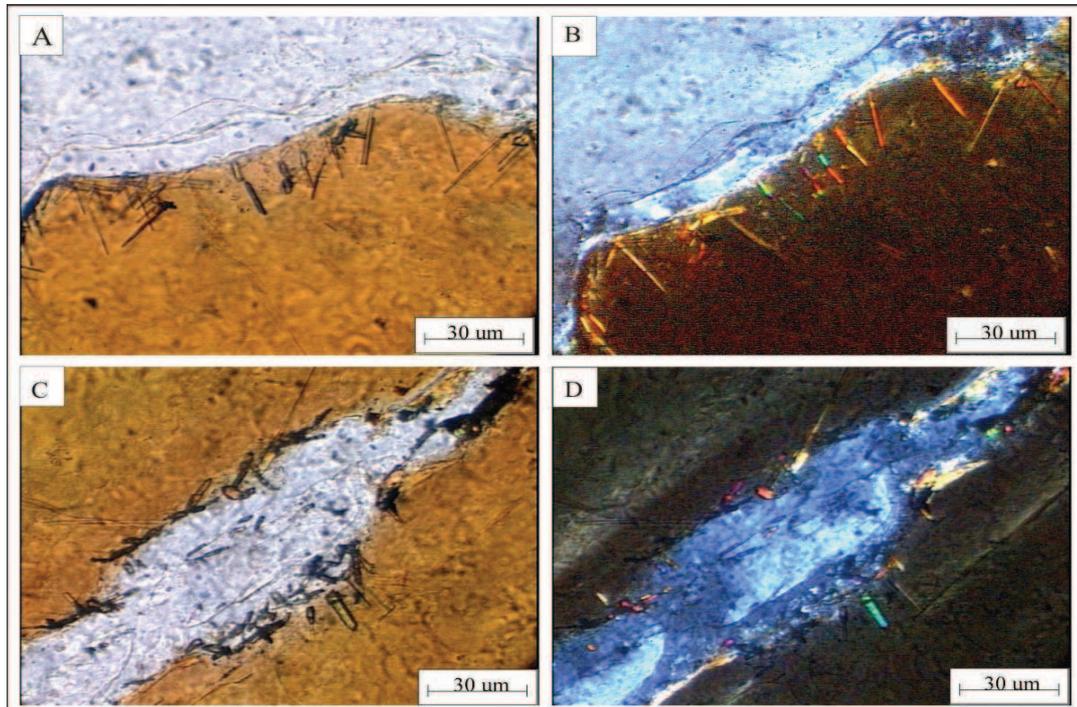


Figura 8.9: A. Anfíboles dentro de las hojas de vermiculita, con luz paralela. B. Con nicoles cruzados. C. Fibras de anfíboles de tamaños variables ($30\ \mu\text{m}$ de largo), con luz paralela. D. Con nicoles cruzados.

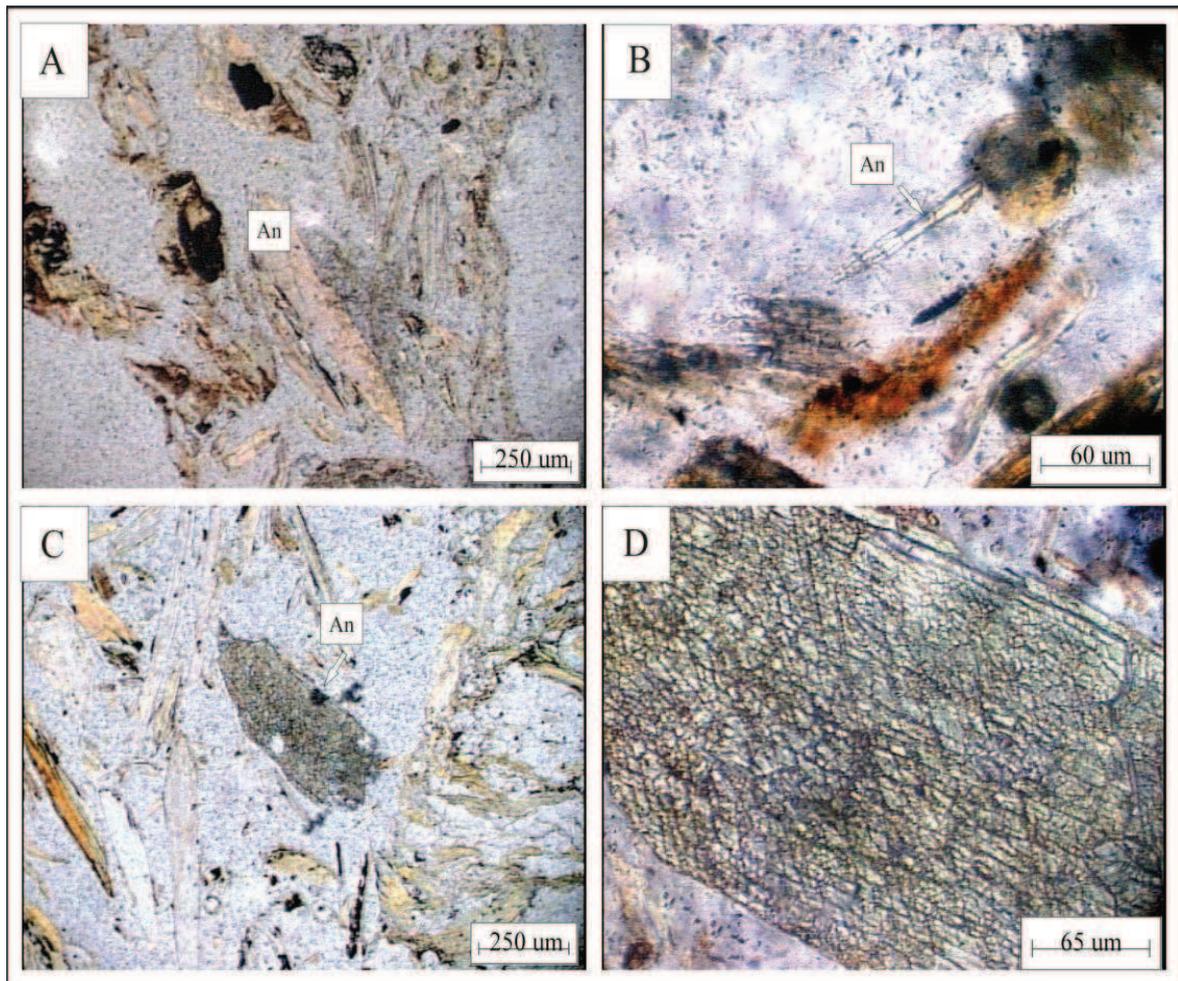


Figura 8.10: La Saltona. A. Anfíboles coloreados, con leve pleocroísmo (con luz paralela) dentro de vermiculita. B. Anfíbol de hábito fibroso. C. Sección basal de anfíbol. D. Detalle de la imagen de la Figura 8.10C, donde se reconocen las dos direcciones de clivaje.

El material de mina Los Guanacos, está constituido por cristales hojosos de color pardo, fuerte pleocroísmo, clivaje en una dirección y extinción recta. Se determinó como micas (flogopita y vermiculita). Los espacios intercristalinos están ocupados por cuarzo anhedral con extinción ondulante y abundantes oxidados de hierro. En el contacto entre los minerales micáceos y el cuarzo, cristalizó talco. Asociado a éstos se determinó la presencia de minerales del grupo de los anfíboles. Por sus características ópticas corresponden a la serie tremolita-actinolita. Su hábito cristalino es acicular, elongado con sus terminaciones en punta. En algunos casos se presentan como cristales tabulares (Figura 8.11A). El largo de las fibras es variable desde 30 μm a 100 μm . El ancho es 5 a 15 μm (Figura 8.11B). La estructura en el sentido de su elongación presenta fibras adosadas en forma paralela. La relación, largo/ancho promedio es de 4.

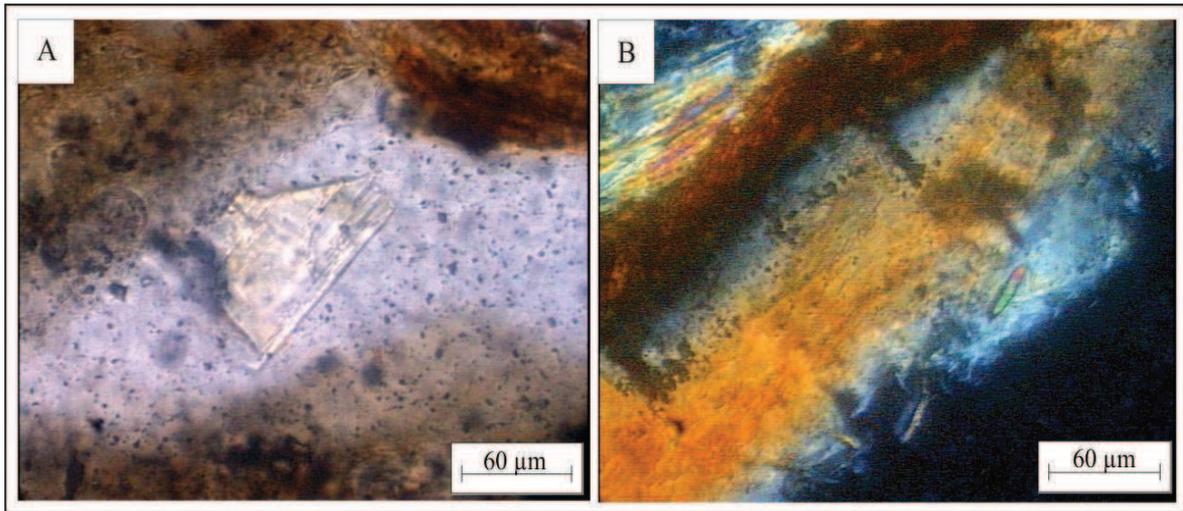


Figura 8.11: Los Guanacos. Muestra natural. A. Anfíbol de hábito tabular en vermiculita. Con luz paralela. B. Anfíbol dentro de vermiculita. Con nicoles cruzados.

8.2.3 SEM – EDS

Las observaciones con SEM de la vermiculita de Penachos Blancos, permitió reconocer el hábito laminar u hojoso, característico de este tipo de minerales. Dentro de la masa micácea se observan cristales de anfíboles, con hábito fibroso (relación largo/ancho superior a 3) y puntas truncadas (Figura 8.12A). Estas fibras se generan por fracturas según clivaje, y no muestran terminaciones agudas o hábitos aciculares. Los anfíboles se encontraron sólo en las hojas de la vermiculita y no aislados o dispersos. El tamaño es variable desde 50 a 100 µm de largo por 5 a 15 µm de ancho. Por EDS se identificó Si, Al, O, Mg, Fe y K elementos característicos de vermiculita (Figura 8.12B).

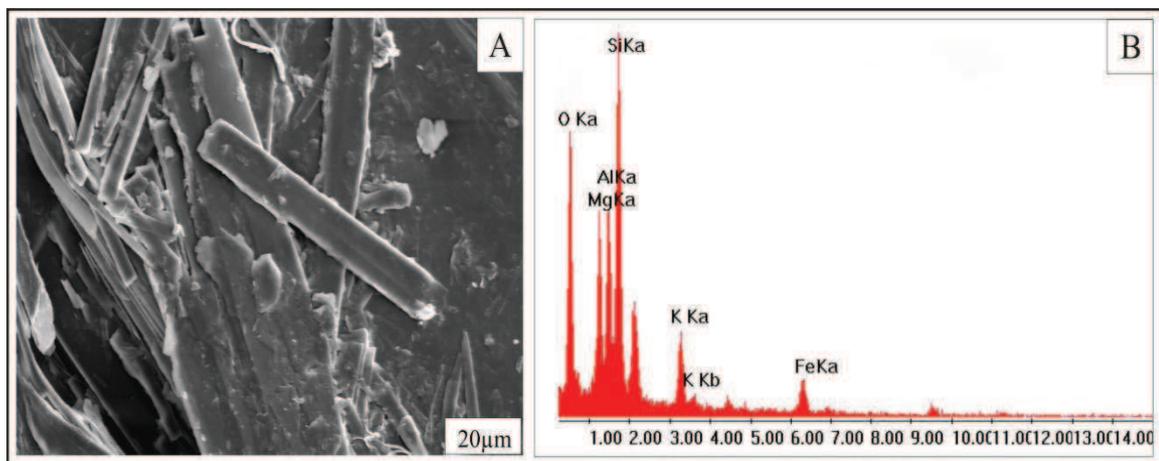


Figura 8.12: A. SEM, anfíboles dentro de las hojas de vermiculita (Mina Penachos Blancos). B. EDS de la vermiculita.

La vermiculita de mina La Saltona, se presenta como paquetes de hojas apiladas y orientadas según 001. Los anfíboles adoptan formas fibrosas elongadas, cristales prismáticos largos, contenidos en los espacios intercristalinos de las micas y aislados. Algunos extremos son irregulares y otros en punta astillosa (Figura 8.13A). No se observaron fibras con hábitos aciculares. El tamaño de los cristales es variable, los que se alojan dentro de las hojas de las micas son pequeños y no superan los 15 μm de largo mientras que los que se encuentran como fibras aisladas tienen un largo superior a 400 μm .

En las menas de mina Los Guanacos, se reconocen “paquetes” de vermiculita de hábito hojoso, compacta, adherida entre sí. Los cristales de anfíboles de la serie tremolita-actinolita se presentan como fibras elongadas entre las hojas de la mica y dispersos dentro de la masa. Las terminaciones cristalinas presentan fracturas astillosas e irregulares. El tamaño es variable superando los 200 μm de largo. No se reconocen fibras con hábitos aciculares. En otros sectores se desprenden en fibras de menor espesor, a partir de paquetes de fibras compactas. En la Figura 8.13B se observa los anfíboles en contacto con la vermiculita.

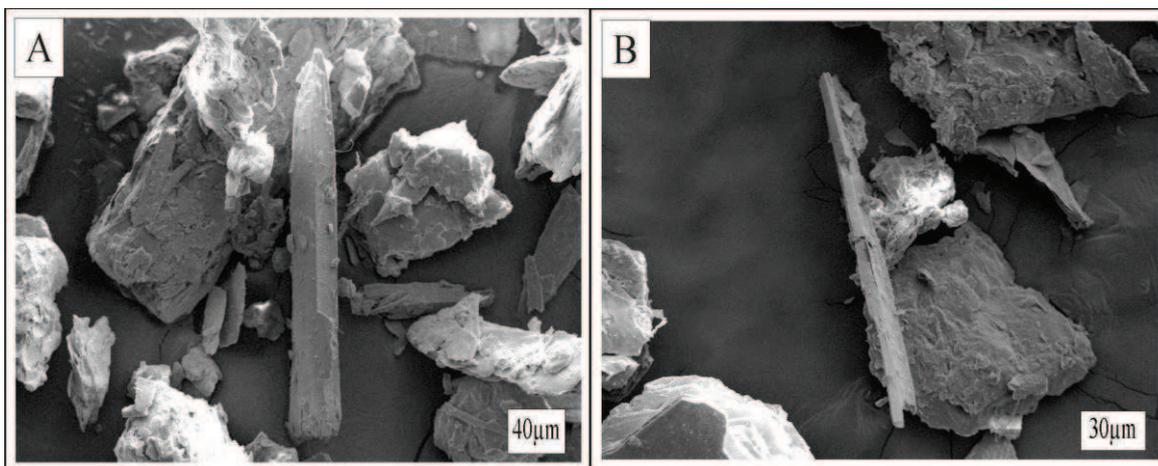


Figura 8.13: A. Anfíbol de hábito prismático entre las hojas de vermiculita, mina La Saltona. B. Anfíbol entre la vermiculita de mina Los Guanacos.

8.3 Plantas de tratamiento de vermiculita

8.3.1 Ubicación

La planta de tratamiento que procesa el material extraído de las minas La Saltona y Penachos Blancos, se encuentra ubicada al sur de la ciudad de Córdoba, en una zona fabril,

en cercanías de la población (Figura 8.14). En el procesamiento del material trabajan 10 operarios. En la actualidad esta planta se encuentra en producción constante, monitoreada por la Secretaría de Minería de Córdoba.

La planta que procesa el material extraído de la mina Los Guanacos se encuentra en la localidad de Santa Rosa de Calamuchita, cerca de la ruta a Embalse, en cercanías a una zona residencial densamente poblada (Figura 8.15). En esta planta trabajan continuamente 7 operarios.

En ambos casos, fue analizado el material procesado para estudiar el contenido de minerales del grupo de los asbestos. Desde el punto de vista ambiental, el hallazgo de minerales asbestiformes dentro de vermiculitas como es el caso de Penachos Blancos, La Saltona, Los Guanacos, y otros, incrementaría el riesgo para la salud de las personas factor que debería ser objeto de investigación.

Para el estudio mineralógico se analizaron muestras de las tres minas mencionadas y se comparó el material natural pre-procesado, el ya tratado y seco y el calcinado, proveniente de las plantas de tratamiento.



Figura 8.14: Ubicación de la planta que procesa el material extraído de las minas La Saltona y Penachos Blancos, al sur de la ciudad de Córdoba.

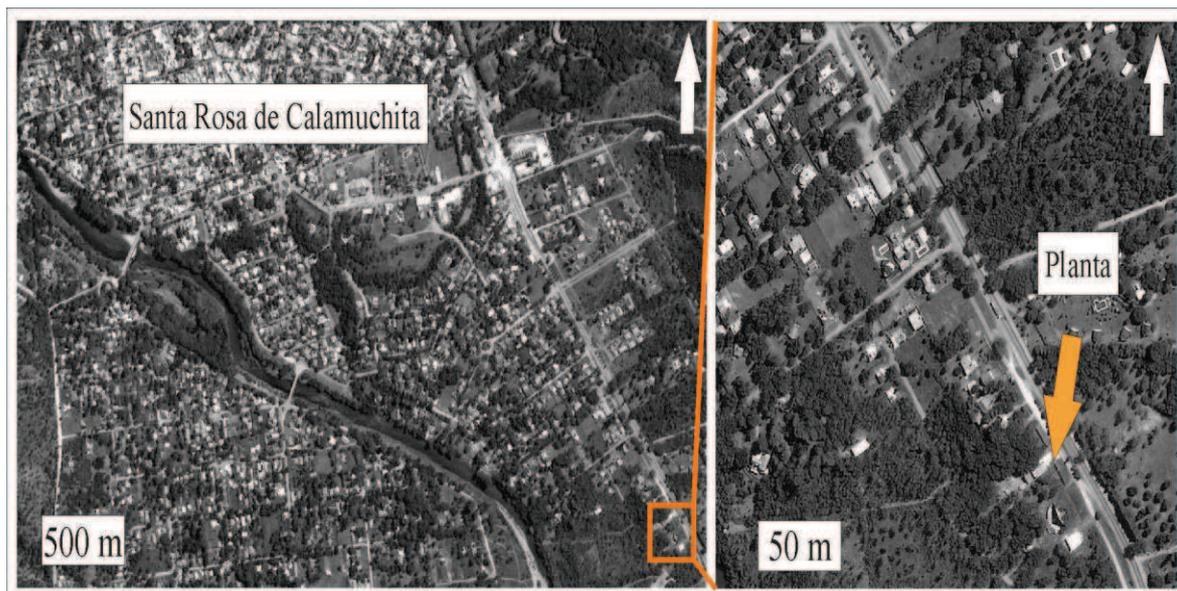


Figura 8.15: Ubicación de la planta en Santa Rosa de Calamuchita.

8.3.2 Difractometría de Rayos X

8.3.2.1 Mina La Saltona

En la Figura 8.16 se comparan los resultados de las muestras naturales con las procesadas en planta. La Figura 8.16A, corresponde a la muestra natural, donde se determinó talco y vermiculita predominantes, con cuarzo y anfíboles subordinados.

La Figura 8.16B corresponde al residuo fino de secadero. La composición mineralógica se mantuvo constante en relación al material natural, observándose una disminución en la intensidad de los picos de vermiculita, cuarzo, talco y actinolita, atribuido a la influencia del tratamiento térmico.

En el residuo fino generado en el horno de calentamiento, algunas reflexiones desaparecen, y las intensidades decrecen aun más. La cristalinidad se ve empobrecida con respecto al material natural. Sin embargo la mineralogía presente se mantiene, observándose algunas de las reflexiones de mayor intensidad de los minerales del grupo de los anfíboles (Figura 8.16C).

8.3.2.2 Mina Penachos Blancos

En la Figura 8.17A (DRX de la muestra natural pre-tratamiento), se observa la presencia de minerales micáceos, vermiculita, con sus máximas reflexiones en 14,2 y 4,57 Å y flogopita en cantidades subordinadas. Se reconocieron minerales del grupo de los

anfíboles, con sus principales picos en 3,12 y 8,4 Å adjudicables a la serie tremolita-actinolita (A). Además se observan reflexiones de talco y cuarzo.

En el primer estadio del tratamiento de la vermiculita, (Figura 8.17B) “residuo fino del secadero”, la mineralogía se mantiene con respecto a la roca sin tratar, aunque algunas intensidades disminuyen y otras se acrecientan con respecto a los picos de vermiculita, talco, cuarzo y anfíboles. No se reconocen reflexiones de flogopita.

En la Figura 8.17C correspondiente al “residuo fino” generado en el horno de calentamiento, se observa que las intensidades adjudicadas a flogopita aumentan y decrecen las de vermiculita. Sin embargo la mineralogía se mantiene, y todavía se reconocen las reflexiones de los anfíboles.

En el material natural, se puede identificar flogopita con vermiculita subordinada. No se reconocieron minerales del grupo de los anfíboles. Tanto en el material exfoliado grueso como en el material fino y residuo de la chimenea de la planta, se identificaron los mismos minerales que en la muestra natural. En ambos casos la relación vermiculita/flogopita se mantiene, aunque disminuye considerablemente la intensidad de las reflexiones consecuencia del tratamiento térmico. Al igual que en la muestra natural, no se reconocieron reflexiones atribuibles a minerales del grupo de los anfíboles.

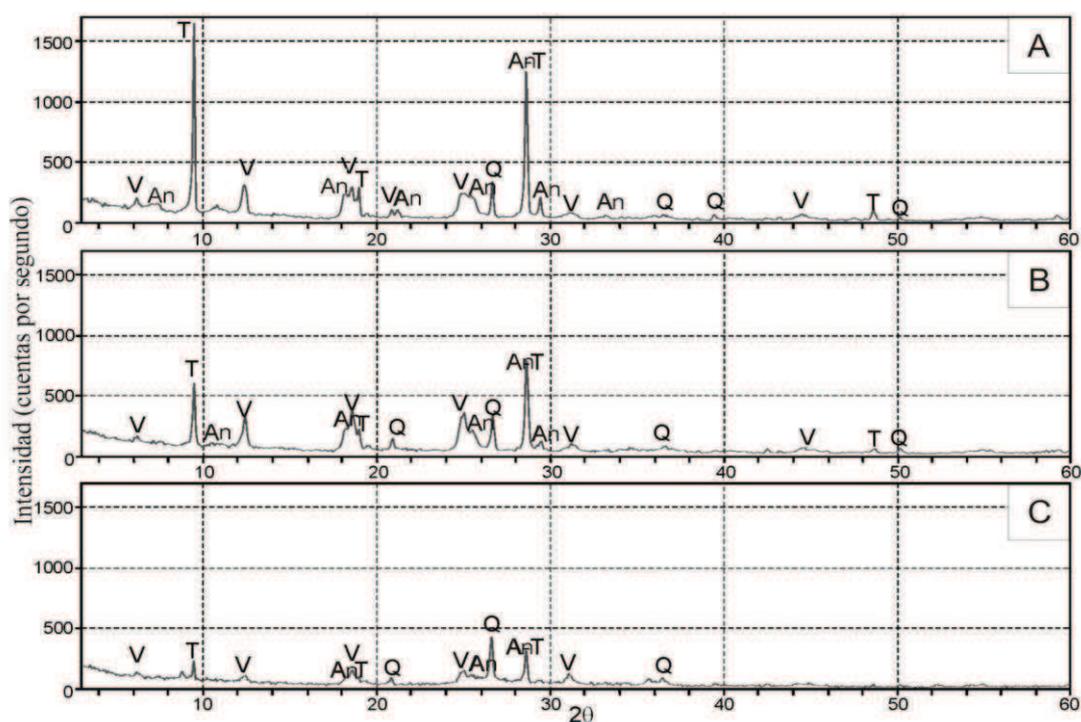


Figura 8.16: A. DRX de la muestra natural. B. Residuo fino de secadero. C. Residuo fino del horno (V: vermiculita; T: talco; A: anfíbol y Q: cuarzo).

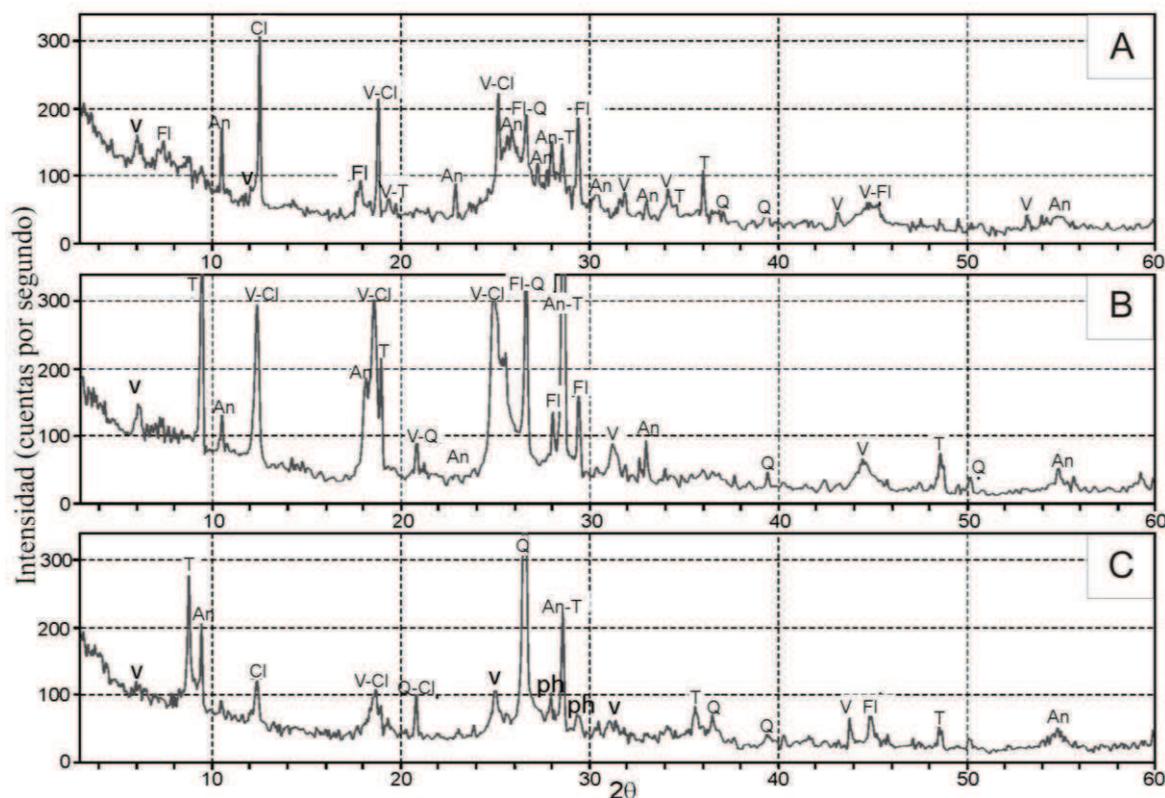


Figure 8.17: A. DRX de la muestra natural. B. Residuo fino del secadero. C. Residuo fino del horno (C: vermiculita; Fl: flogopita; T: talco; An: anfíbol; Cl: clorita, Q: cuarzo).

8.3.3 Microscopía de polarización

8.3.3.1 Mina La Saltona

El residuo fino seco generado en la primera etapa del tratamiento térmico presenta la misma mineralogía que el material natural, aunque el tamaño de los cristales disminuye significativamente. En la muestra predominan vermiculita laminar y cuarzo secundario. Los cristales de tremolita-ferroactinolita se reconocen por su hábito fibroso, el tamaño supera los 500 μm de largo, son tabulares equidimensionales con sus extremos fracturados (Figura 8.18A). En esta etapa, la cantidad de anfíboles disminuye significativamente con respecto al material en bruto.

El material fino residuo del horno, está constituido por minerales micáceos exfoliados, cuarzo y abundantes oxidados de hierro. Los minerales de la serie actinolita-tremolita se reconocen como fibras aisladas, de tamaño variable, desde unos pocos μm hasta los 300 μm de largo. Presentan un hábito fibroso, acicular, con sus extremos aguzados y otros tabulares elongados. El contenido modal de fibras dentro de la muestra

disminuye un 50% con respecto al material natural. En la figura 8.18B se observan cristales fibrosos de anfíboles con un máximo de 125 μm de largo dentro de las hojas de vermiculita.

8.3.3.2 Mina Penachos Blancos

La mineralogía del residuo fino seco, procesado por la planta, es similar a la del material natural. La vermiculita presenta hábito laminar y el cuarzo secundario es anhedral. Además se distinguen abundantes oxidados de hierro. Si bien los minerales del grupo de los anfíboles están presentes, hay una clara disminución en cantidad y tamaño. En algunos casos, los anfíboles presentan formas fibrosas, con una relación largo/ancho de 4,5, pero prevalecen las formas tabulares con relaciones largo/ancho inferior a 3, al igual que en el material original (Figura 8.18C).

En el último estadio del tratamiento, en las secciones delgadas, se identificó un aumento de la exfoliación de la vermiculita. También se observó cuarzo con extinción ondulante y oxidados de hierro. Los minerales de la serie tremolita-actinolita, conservan su hábito fibroso con terminaciones en punta, aunque sus formas finales son más isométricas, es decir, las partículas adquieren dimensiones más o menos equivalentes (largo-ancho). Con luz paralela los anfíboles presentan pleocroísmo débil y una coloración en la gama de los verdes, relacionado a la composición del mineral (Figura 8.18D). El contenido modal de anfíboles de la muestra disminuye significativamente.

El material grueso exfoliado, generado en la primera etapa de producción de la vermiculita de mina Los Guanacos, presenta las características ópticas del material expandido con un importante aumento de volumen. Se reconocen como cristales de color pardo oscuro, con extinción recta. Dentro de éstos se observan fibras de anfíboles, que van desde los 50 a 100 μm de largo y desde los 5 a 15 μm de ancho. La relación largo/ancho se mantiene, pero el total de fibras es significativamente menor. El contenido modal de anfíboles en la muestra se estimó en 1 %. El hábito de estos cristales es fibroso (Figura 8.19A) aunque también se observan fragmentos tabulares equidimensionales.

En el material fino de la chimenea, los minerales micáceos están exfoliados con una apertura sustancial de su estructura, participando en menor cantidad y tamaño los anfíboles. En la Figura 8.19B, se observa un anfíbol de hábito fibroso con su terminación en punta, aislado, entre la vermiculita y los oxidados de hierro.

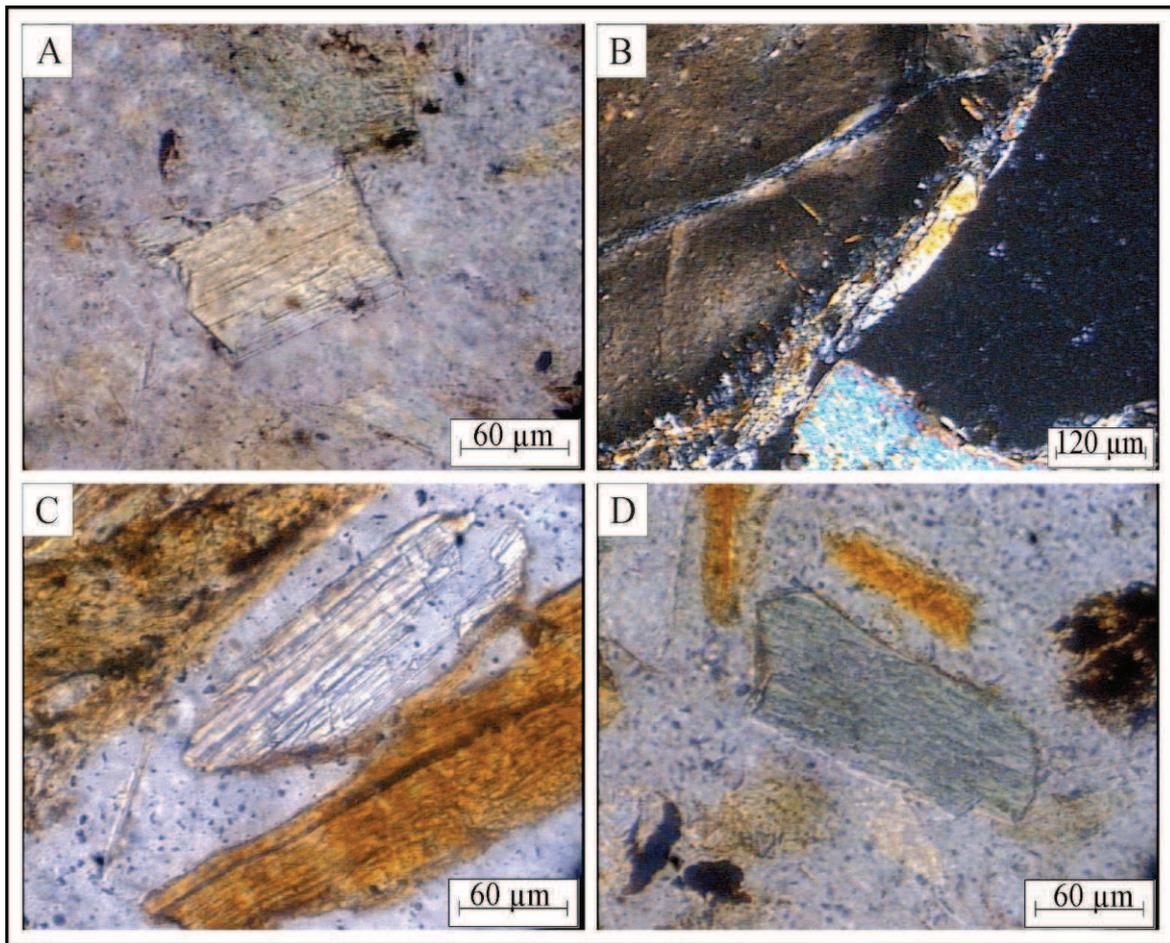


Figura 8.18: La Saltona. A. Anfíbol tabular, residuo fino de la primera etapa de producción. B. Anfíboles dentro de vermiculita: material fino residuo del horno. Penachos Blancos. C. Residuo fino de horno. Anfíbol tabular. D. Anfíbol tabular de color verde.

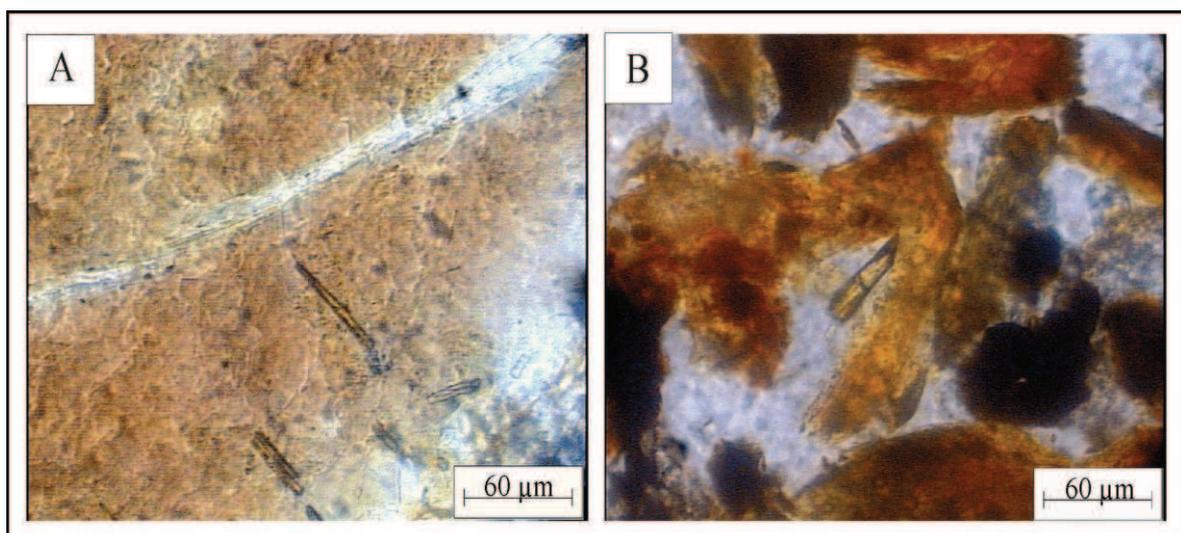


Figura 8.19: A. Material grueso exfoliado. Anfíboles en vermiculita. B. Anfíbol en el material fino, residuo de la chimenea.

8.3.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

8.3.4.1 La Saltona

Los anfíboles, del residuo del secadero de la planta de producción, se presentan con formas tabulares elongadas, prismáticas y de fractura irregular. Las formas fibrosas persisten (Figura 8.20A) pero son poco frecuentes y menos aún las de hábito acicular. El tamaño es variable, las formas elongadas alcanzan los 200 μm . El contenido modal se redujo un 40% respecto de la muestra natural.

En el residuo más fino del horno se observó a la vermiculita totalmente exfoliada (Figura 8.20B). Los anfíboles se reconocen como tablillas, de formas prismáticas elongadas y en cristales fibrosos. Los extremos son irregulares generados a partir del clivaje. Estos minerales persisten, disminuyendo en cantidad con respecto al residuo fino del secadero. El largo de las fibras varía entre 135 μm y 500 μm con un ancho promedio de 15 μm .

8.3.4.2 Penachos Blancos

En el residuo fino seco, los minerales micáceos, determinados como vermiculita, presentan hábito laminar, a veces entrelazados. Los anfíboles están dispersos entre los cristales de mica. El hábito es fibroso y acicular aunque prevalecen, como en la muestra natural, los cristales prismáticos elongados (Figura 8.20C). Las terminaciones presentan una morfología controlada por el clivaje y esporádicamente con terminaciones aguzadas. Las fibras elongadas tienen una relación largo/ancho superior a 7, con largo promedio de 200 μm y ancho de 25 μm . Las de hábito acicular son extremadamente pequeñas en comparación con las anteriores, con un largo máximo de 60 μm y un ancho que no supera los 2 μm .

Luego de la calcinación, en el último estadio del tratamiento, la vermiculita se exfolia, aunque en algunos sectores las hojas permanecen sin apertura. Los minerales de la serie tremolita-actinolita se distinguen como cristales elongados y fibrosos (Figura 8.20D). En algunos casos sus puntas presentan un hábito acicular, aunque prevalecen las terminaciones fracturadas en ángulo según el clivaje. Estos minerales persisten, pero con menos frecuencia que en el material fino seco y menos aún con respecto al material natural. El largo de las fibras oscila entre 40 μm a 300 μm y el ancho promedio es de 10 μm .

8.3.4.3 Los Guanacos

En el material exfoliado grueso, la vermiculita presenta evidencias de expansión destacándose el hábito hojoso del mineral. Las fibras de anfíboles son menos abundantes, pero el tamaño supera los 120 μm de largo, con una relación largo/ancho promedio mayor a 15. Las puntas son irregulares y truncadas. En la Figura 8.20E se muestra los anfíboles dispuestos entre las hojas de vermiculita con su hábito prismático fibroso (Figura 8.20F).

En el residuo más fino obtenido de la chimenea, la vermiculita está totalmente exfoliada. Los anfíboles están presentes, pero en menor cantidad.

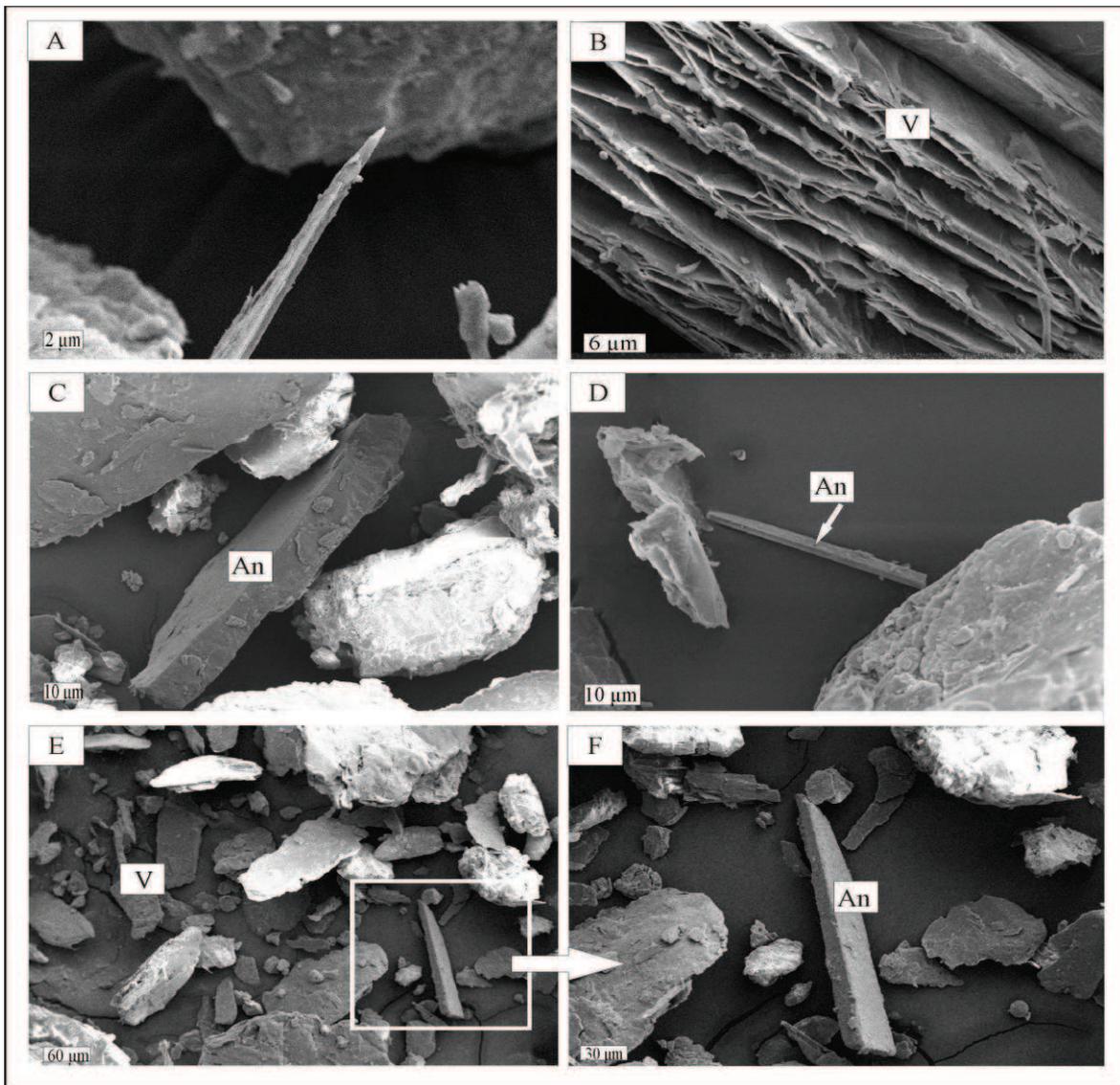


Figura 8.20. La Saltona: A. Fibra de anfíbol en el residuo del secadero. B. Vermiculita exfoliada. Penachos Blancos: C. Anfíbol tabular en el residuo seco. D. Anfíbol fibroso en el residuo calcinado. Los Guanacos: E. Anfíbol entre las hojas de vermiculita en el material grueso, primer estadio de producción. F. Detalle de la fibra de la Figura 8.20E.

8.3.5 Estudios Morfológicos

Se analizó la morfología, el tamaño y la relación largo/ancho de los anfíboles en las vermiculitas de las minas La Saltona, Penachos Blancos y Los Guancos así como los materiales procesados en las plantas de producción. Se trabajó con 10 cristales por cada muestra. Cada uno de ellos fue clasificado como fragmento o fibra, basado en su morfología y propiedades ópticas (Wylie 1979). Por ejemplo, la extinción es una característica óptica importante ya que ha permitido a muchos autores diferenciar fibras de anfíboles monoclinicos de fragmentos de clivaje. La OSHA menciona esta propiedad para la calificación ya que las fibras presentan extinción paralela mientras que los fragmentos presentan extinción ligeramente oblicua (Brown y Gunter 2003).

En el yacimiento La Saltona, las muestras naturales pre-procesadas, presentan tamaño variable, con una longitud media de 350 μm . El promedio de la relación largo/ancho es superior a 5 μm . Este valor define morfológicamente a estos cristales como fibras. La OSHA determina que una forma fibrosa es aquella que presenta un largo mayor o igual a 5 μm y una relación largo/ancho superior a 3 (Title 29, Code of Federal Regulations, 1999 (29 CFR 1910.1001)). En términos morfológicos, en este depósito se observaron fibras, fragmentos de clivaje y secciones basales de cristales tabulares. No se distinguieron formas aciculares. En el residuo fino de la primera etapa de tratamiento, la longitud de los anfíboles se reduce, pero su largo/ancho promedio se mantiene constante. El hábito observado es similar al analizado en las muestras naturales.

En Penachos Blancos, los anfíboles presentan dos morfologías diferentes, la primera está relacionada a los fragmentos de clivaje los cuales presentan un hábito prismático y en algunos casos, tabular. La relación largo/ancho de estos cristales es menor a 3 y el promedio de su largo es superior a 180 μm . El segundo tipo de morfología se reconoce en los anfíboles contenidos dentro de las hojas de vermiculita, presentan un hábito fibroso acicular y son de menor tamaño que los fragmentos de clivaje. La máxima longitud de las fibras es de 60 μm y el ancho de 6 μm , con una relación largo/ancho superior a 5 μm . El hábito prismático prevalece por sobre las formas fibrosas. En la última etapa de producción, en el residuo fino generado en el horno, los anfíboles permanecen, aunque en menor cantidad. El promedio de la relación largo/ancho es 3.

En la mina Los Guanacos, las fibras de anfíboles son de menor tamaño que las observadas en los dos depósitos antes mencionados. La longitud promedio es de 52 μm y

la relación largo/ancho es mayor a 7. En ancho varía entre 3 y 15 μm . Las fibras presentan un hábito acicular, elongado y sus terminaciones son agudas.

En el material procesado por la planta de tratamiento, los anfíboles presentan tamaños variables, con un largo que va desde los 42 a los 100 μm y su ancho desde los 17 a 45 μm . La relación largo/ancho decrece con respecto a las muestras naturales, pero se mantiene superior a 5. En cuanto a su morfología prevalecen las formas fibrosas, sobre los fragmentos de clivaje. En la Tabla 8.1 se muestran los resultados de los estudios morfológicos de los tres depósitos.

LA SALTONA						PENACHOS BLANCOS						LOS GUANACOS					
Natural	N°Anfibol	l (μm)	a (μm)	l/a	Tipo	Natural	N°Anfibol	l (μm)	a (μm)	l/a	Tipo	Natural	N°Anfibol	l (μm)	a (μm)	l/a	Tipo
	1	100	28	3,57	Fr		1	195	84	2,32	Fr		1	34,5	6	5,75	Fr
	2	300	150	2	Fr		2	210	98	2,14	Fr		2	58,6	7,9	7,42	F
	3	730	260	2,81	Fr		3	30	6	5,00	F		3	70	9	7,78	F
	4	210	30	7	F		4	62	10	6,20	F		4	59	11,7	5,04	F
	5	320	38	8,42	F		5	24	6	4,00	F		5	41	7,5	5,47	Fr
	6	810	180	4,50	F		6	45	8	5,63	F		6	30	3	10,00	F
	7	510	180	2,83	Fr		7	158	67	2,36	Fr		7	33	3	11,00	Fr
	8	113	15	7,53	F		8	165	74	2,23	Fr		8	60	7,5	8,00	Fr
	9	120	20	6,00	Fr		9	69	10	6,90	F		9	105	15	7,00	Fr
	10	315	42	7,50	Fr		10	184	85	2,16	Fr		10	30	7	4,29	F
Promedio	352,8	94,3	5,22		Promedio	114,2	44,8	3,89		Promedio	52,11	7,76	7,17				

Residuo fino seco	N°Anfibol	l (μm)	a (μm)	l/a	Tipo	Residuo fino seco	N°Anfibol	l (μm)	a (μm)	l/a	Tipo	Residuo fino seco	N°Anfibol	l (μm)	a (μm)	l/a	Tipo
	1	220	35	6,29	Fr		1	265	151	1,75	Fr		1	48	7,9	6,08	Fr
	2	139	28	4,96	F		2	625	209	2,99	Fr		2	97	7,8	12,44	F
	3	250	38	6,58	F		3	172	60	2,87	Fr		3	60	7,9	7,59	F
	4	524	124	4,23	Fr		4	105	30	3,50	F		4	58	45	1,29	Fr
	5	122	24	5,08	F		5	48	10	4,80	F		5	50	15	3,33	Fr
	6	286	36	7,94	F		6	55	15	3,67	F		6	82	10	8,20	F
	7	185	55	3,36	Fr		7	227	162	1,40	Fr		7	47	7	6,71	Fr
	8	100	26	3,85	Fr		8	115	38	3,03	F		8	68	8,2	8,29	F
	9	365	56	6,52	F		9	278	160	1,74	Fr		9	91	13	7,00	Fr
	10	142	28	5,07	F		10	97	32	3,03	Fr		10	42	36	1,17	Fr
Promedio	233,3	45	5,39		Promedio	198,7	86,7	2,88		Promedio	64,3	15,78	6,21				

Residuo fino del horno	N°Anfibol	l (μm)	a (μm)	l/a	Tipo	Residuo fino del horno	N°Anfibol	l (μm)	a (μm)	l/a	Tipo	Residuo fino del horno	N°Anfibol	l (μm)	a (μm)	l/a	Tipo
	1	320	110	2,91	Fr		1	105	30	3,5	Fr		1	54	9,23	5,85	F
	2	122	22	5,55	F		2	185	65	2,85	Fr		2	61	9,354	6,52	F
	3	228	86	2,65	Fr		3	325	126	2,58	Fr		3	98	45	2,18	Fr
	4	360	110	3,27	Fr		4	59	10	5,90	F		4	53	10,2	5,20	F
	5	158	24	6,58	F		5	145	75	1,93	Fr		5	75	20	3,75	Fr
	6	272	57	4,77	F		6	236	113	2,09	Fr		6	76	19	4,00	Fr
	7	310	106	2,92	Fr		7	85	32	2,66	Fr		7	68	8,2	8,29	F
	8	110	19	5,79	F		8	185	50	3,70	F		8	82	9	9,11	F
	9	98	15	6,53	F		9	310	112	2,77	Fr		9	65	7,8	8,33	F
	10	142	32	4,44	Fr		10	165	62	2,66	Fr		10	49	7,5	6,53	F
Promedio	212	58,1	4,54		Promedio	180	67,5	3,06		Promedio	68,1	14,52	5,98				

Tabla 8.1: Morfología y tamaño de anfíboles dentro de vermiculitas. (l: largo, a: ancho, l/a: relación largo sobre ancho, Fr: fragmento de clivaje y F: forma fibrosa).

8.3.6 Estudio mineralógico y análisis químicos

A partir de los resultados obtenidos por DRX y microscopía óptica, se realizó un análisis modal. En la Tabla 8.2, se resumen los resultados obtenidos por DRX, interpretando cualitativamente las abundancias mineralógicas relativas de cada muestra analizada. Se denominaron N (a la muestra natural) RFS (residuo fino secadero) y RFH (residuo fino horno). Vermiculita y flogopita son los minerales más abundantes en todos los depósitos con un contenido anfíboles de la serie tremolita/actinolita constante, pero en escasa proporción.

Depósito/Muestra	Vermiculita	Tremolita Actinolita	Flogopita	Cuarzo	Talco	Feldespatos
La Saltona / N	***	**	**	<*	*	-
La Saltona / RFS	***	*	*	*	*	-
La Saltona / RFH	***	*	**	*	*	-
Penachos Blancos/N	***	*	*	*	<*	<*
Penachos Blancos /RFS	***	*	*	<<*	*	-
Penachos Blancos /RFH	**	*	***	<*	<*	-
Los Guanacos / N	***	<*	*	-	-	-
Los Guanacos/ RFS	<*	<*	***	-	-	-
Los Guanacos/ RFH	<*	<*	***	-	-	-

Tabla 8.2: Minerales identificados por DRX. *** muy abundante, ** abundante, * escaso. <* muy escaso, <<* trazas.

A partir del estudio en secciones delgadas, se realizó un análisis de la composición modal. La Tabla 8.3 indica que mina La Saltona, es la que presenta el mayor valor porcentual de anfíboles. Las micas (vermiculita y flogopita) son los minerales más abundantes en las muestras. Estos resultados coinciden con los obtenidos por DRX.

Depósito/Muestra	Vermiculita	Tremolita Actinolita	Flogopita	Cuarzo	Talco	Feldespatos	Calcita
La Saltona / N	42	10	24	5	9	-	-
La Saltona / RFS	46	8	35	4	7	-	<1
La Saltona / RFH	55	2	45	1	2	-	-
Penachos Blancos/N	76	5	9	4	5	1	-
Penachos Blancos /RFS	75	5	10	5	5	-	-
Penachos Blancos /RFH	35	5	56	1	3	-	-
Los Guanacos / N	67	2	30	-	-	-	-
Los Guanacos/ RFS	18	2	80	-	-	-	-
Los Guanacos/ RFH	14	1	85	-	-	-	-

Tabla 8.3: Composición modal de las muestras: natural y tratadas en planta. (N: natural, RFS: residuo fino secadero, y RFH: residuo fino horno).

En la Tabla 8.4 se muestran los resultados de los análisis químicos realizados a las muestras naturales y a las tratadas en las plantas de las tres minas: La Saltona, Penachos Blancos y Los Guanacos.

En La Saltona se analizaron tres muestras naturales, dos de la zona norte de la veta en producción (A/N1, A/N2), una de la zona sur (A/N3), y dos muestras extraídas de la planta: residuo fino seco (A/RFS) y residuo fino del horno (A/RFH). En todos los casos, el contenido de CaO es superior al 1%, con un valor máximo de 3,25% en la muestra natural A/N1. A partir de este valor se observa una clara disminución en las muestras tratadas.

Para el depósito Penachos Blancos se analizó una muestra natural de la veta en producción (B/N) y dos muestras procesadas (B/RFS y B/RFH). El contenido de CaO de la muestra sin tratar supera el 6%, y se reduce a medida que avanza el proceso de tratamiento.

En Los Guanacos se analizaron tres muestras naturales: C/N1 y C/N2 correspondientes a la veta este y C/N3 a la zona oeste, ambos sectores se encuentran en producción en la actualidad. Las tres muestras presentan bajo contenido de CaO (<2%) y en los residuos generados en la planta se reduce aún más.

Depósito/ Muestra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	LOI
A / N1	44,92	8,19	8,50	21,57	3,25	0,18	1,31	10,06
A / N2	40,07	13,93	5,92	23,70	1,01	0,14	1,66	11,64
A / N3	50,18	9,05	7,52	19,18	1,65	0,16	1,59	8,09
A / RFS	45,72	9,53	7,71	22,02	1,75	0,14	1,18	9,65
A / RFH	43,99	12,01	9,37	22,51	1,85	0,16	1,97	5,26
B / N	36,30	14,79	13,20	10,76	6,08	0,58	3,22	11,20
B / RFS	42,03	10,97	9,81	16,36	4,86	0,44	1,87	10,03
B / RFH	45,13	11,53	10,90	16,91	3,66	0,32	2,26	5,84
C / N1	37,03	14,79	13,77	15,70	1,16	0,36	5,75	8,19
C / N2	36,31	8,56	8,18	27,68	0,24	<0,01	0,32	16,44
C / N3	36,39	15,37	15,09	14,44	0,94	0,99	7,05	5,60
C / RFS	37,75	16,09	14,98	15,87	0,56	0,34	7,22	3,43
C / RFH	39,83	14,80	14,84	18,43	1,47	0,28	4,83	2,00

Tabla 8.4: Análisis químicos de vermiculita. A: La Saltona, B: Penachos Blancos, C: Los Guanacos, N: natural, RFS: residuo fino seco y RFH: residuo fino del horno.

En la Tabla 8.5 se muestra la composición química promedio de los minerales identificados en los yacimientos estudiados, tomando valores promedio de diferentes partes del mundo (Deer *et al.* 1962, Anthony *et al.* 1995). Flogopita $\text{KMg}_3\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{F},\text{OH})_2$ (de Franklin, New Jersey, Estados Unidos; fluor-flogopita sintética; Burgess, Ontario, Monte Braccio, Italia; Madagascar; Nueva Zelanda; Yakutia Rusia; Howes Hill Australia; Sud

Africa, Monte Somma Italia, San Juan, Colorado e India). Vermiculita ($(\text{Mg,Fe,Al})_3(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ de India; Carolina del Norte, Estados Unidos; Maryland; Bavaroa; Kenia; Pensilvania y Finlandia. Tremolita-actinolita $\text{Ca}(\text{Mg,Fe})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ de USA y Gales y talco $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ de Italia y Noruega.

Estos datos indican que los únicos minerales con calcio en su composición, son los anfíboles.

Teniendo en cuenta los valores promedio de SiO_2 y CaO , en vermiculitas y si se compara con los valores de los análisis químicos de las tres minas estudiadas, se reconoce que existe un valor más elevado en ambos relacionado con la presencia de anfíboles en su composición, con excepción de la muestra “La Saltona/RFS”, en donde se observó además calcita (CaCO_3) aunque en muy bajas proporciones.

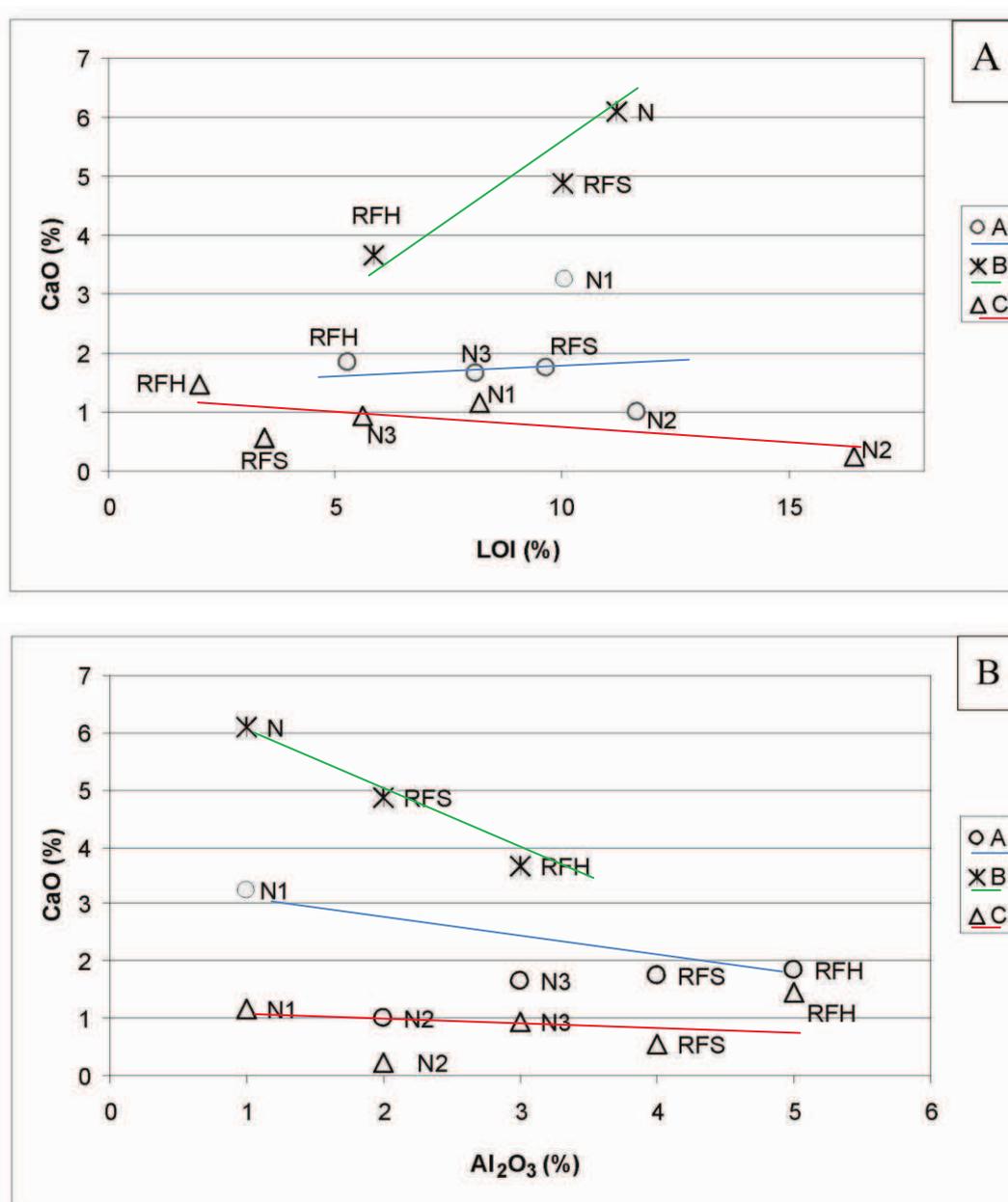
%	Vermiculita		Tremolita		Actinolita		Flogopita		Talco	
	X	S	X	S	X	S	X	S	X	S
SiO_2	34,66	1,25	57,93	1,93	55,17	-	39,71	2,07	61,86	1,67
Al_2O_3	15,14	2,19	0,83	0,81	2,69	-	15,56	4,34	0,82	0,80
Fe_2O_3	5,60	2,58	0,09	0,01	11,07	-	5,20	4,51	1,58	0,23
MgO	22,14	2,67	24,50	0,12	16,21	-	22,25	5,16	30,85	0,02
CaO	0,19	0,21	12,14	0,16	12,08	-	0,26	0,37	0,20	0,28
Na_2O	0,09	0,15	1,76	0,44	0,82	-	0,74	0,99	-	-
K_2O	0,02	0,03	0,65	0,05	-	-	1,41	1,46	-	-
LOI	10,73	1,08	0,98	0,68	-	-	2,64	1,37	4,97	0,07

Tabla 8.5: Análisis químicos de vermiculita, tremolita, actinolita, flogopita y talco, de diferentes partes del mundo (Deer *et al.* 1962, Anthony *et al.* 1995). Donde: (%) X= valor medio y S= desvío standard.

A partir de los resultados de los análisis químicos de los tres depósitos, se realizaron diagramas que relacionan el contenido de CaO con la pérdida por ignición (Figura 8.21A), con el contenido de $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$ (Figura 8.21B) y de Al_2O_3 (Figura 8.21C). En general se observa una disminución de la pérdida por ignición y del contenido de CaO y un incremento en el contenido de $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$ y Al_2O_3 con el tratamiento de la muestra, en especial en las del depósito B, que presenta los valores porcentuales de CaO más elevados, relacionado a una mayor cantidad de anfíboles. A medida que el proceso térmico avanza, el cual genera la expansión de la mica y liberación de minerales que se presentan como impurezas como es el caso de los anfíboles, la alumina se incrementa

relacionado a una mayor concentración de vermiculita y una disminución porcentual de anfíboles (reducción de CaO) (Figura 8.21 B).

Si se considera que de los minerales presentes que constituyen las muestras, los anfíboles son los únicos que poseen CaO en su composición (con excepción de una pequeña cantidad de calcita identificada en una muestra del depósito A), puede decirse que el contenido de anfíbol disminuye desde el material natural al residuo fino obtenido en la chimenea. La disminución de la pérdida por ignición se debe principalmente a la pérdida de agua de la vermiculita.



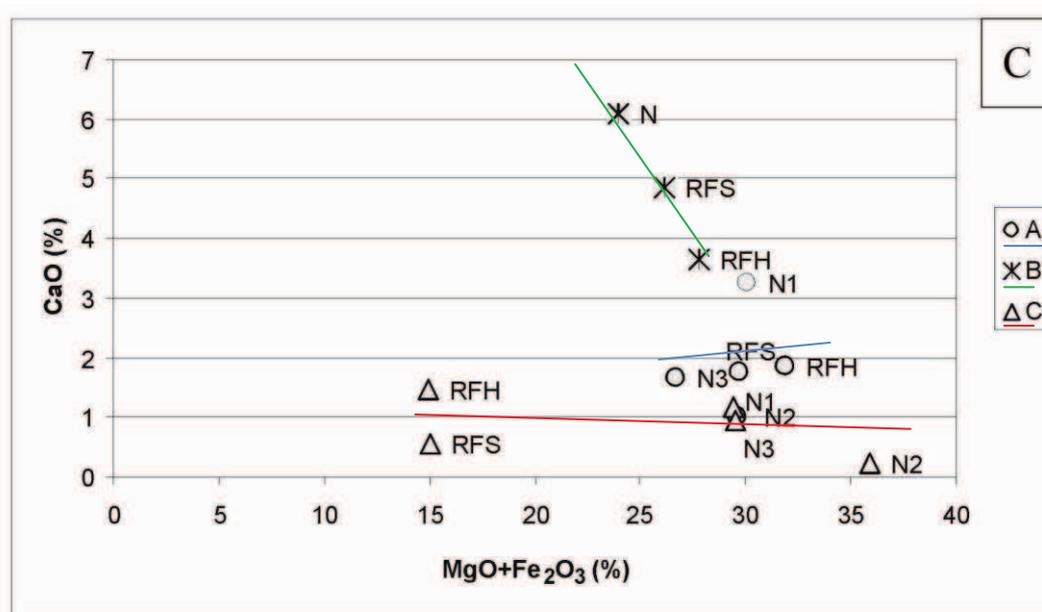


Figura 8.21: A. CaO vs. LOI. B. CaO vs. Al₂O₃. C. CaO vs. MgO+Fe₂O₃.

8.4 Discusión de los resultados

Todos los depósitos de vermiculita y los materiales procesados en plantas de tratamiento estudiados en el presente trabajo presentan, en mayor o menor medida, minerales del grupo de los anfíboles. Desde hace décadas, los numerosos estudios que se realizan para la determinación de anfíboles como impureza, se centran principalmente en discernir si estos presentan características asbestiformes nocivas para la salud humana. El motivo es que los fragmentos de clivaje, cuando son inhalados parecen ser menos nocivos que las fibras (Davis *et al.* 1991; Langer *et al.* 1991; OSHA 1992).

A partir de los estudios realizados en las menas de estos yacimientos por difracción de rayos X, microscopía óptica y electrónica y análisis químicos, se determinó que los materiales analizados están constituidos principalmente por vermiculita y flogopita, con cantidades subordinadas de cuarzo, cloritas y anfíboles. En cuanto a estos últimos, además de considerar su composición química, se analizó su morfología para determinar el impacto en la salud humana.

En términos morfológicos hay 4 tipos principales de anfíboles cálcicos: masivos, prismáticos, aciculares y asbestos. Existe controversia en la distinción entre fragmentos de clivaje o cristales simples de anfíboles y fibras. La diferencia estructural entre fragmentos de clivaje y fibras de asbesto es que estas últimas son policristalinas. (Nolan *et al.* 1991,

Zoltai 1979). Se desarrollan como haces compuestos de pequeñas fibras individuales, como si fuera una soga hecha de muchas hebras pequeñas, otorgándole al asbesto una alta resistencia a la tracción y flexibilidad.

La evaluación de fibras en este estudio se realizó teniendo en cuenta la definición física de asbestos, dada por los organismos tales como la Administración de Seguridad y Salud Ocupacional (OSHA) y la U.S Environmental Protection Agency (EPA). Ésta considera una partícula como “asbesto” (*a los efectos de contar,*) *si su relación largo/radio es 3:1 o mayor, y la longitud mayor a 5 micrones* (Ross, 1981), sin tener en cuenta el hábito cristalino del mineral. Los cristales presentan hábitos prismáticos largos y fibrosos aciculares. Son asbestiformes según la definición física de los organismos reguladores (OSHA y EPA). Zoltai (1979) y otros, definen como de hábito asbestiforme a los cristales de asbestos que se presentan como grupo de fibras, elongadas, fuertes, resistentes y flexibles, a menudo en arreglos paralelos, columnares o en masas enmarañadas. Si se considera esta definición, los hábitos observados en las muestras estudiadas no deberían ser considerados como asbestiformes.

Oyarzun *et al.* (2009), estudiaron relaves mineros con actinolita en Chile, donde estas partículas son consideradas como potencialmente dañinas para la salud humana por su forma acicular y tamaño (en el rango respirable). Los anfíboles presentan un avanzado estado de partición de los cristales mayores en finos cristales aciculares, muchos de estos en la escala de unos pocos cientos de nm, los cuales reúnen las características de espesor, longitud y morfología propiamente asbestiforme en sentido estricto. Sin embargo, si el mismo material se observa en su forma no triturada ni meteorizada, ese rasgo probablemente no estaría presente y el material sería calificado como no-asbestiforme. Al respecto, la molienda y posterior meteorización contribuyeron al incremento de la relación largo/ancho de las partículas, facilitado por el clivaje prismático del mineral y expresado en el desarrollo de partículas aciculares con alta potencialidad dañina para el tejido pulmonar. Este es el caso de los minerales del grupo de los anfíboles, de los depósitos estudiados, que presentan, en general, hábitos prismáticos elongados y fragmentos de clivaje. Si bien algunos de estos minerales no presentan características asbestiformes, la sola presencia de cristales de anfíboles (asbestiformes o no) en vermiculitas en explotación, genera riesgo para la salud humana, debido a la fragmentación durante el procesamiento, la generación de abundante polvo en las distintas etapas y su alta

volatilidad a medida que disminuye el tamaño. Por ello es importante que se analicen en detalle los productos manufacturados con los minerales de estas minas.

La sola presencia de minerales anfibólicos ya es un alerta para intensificar los controles ambientales de los productos que se benefician. De los análisis morfológicos se concluyó que algunos de los anfíboles estudiados (como por ejemplo los de Mina La Soledad) no presentan hábito asbestiforme, pero si fibroso, en donde la relación largo/radio es 3:1 o mayor, y la longitud mayor a 5 micrones (Ross, 1981). En cuanto a la exposición por empleados que trabajen en minas o establecimientos expuestos al asbesto no debe exceder 0.1 fibra por centímetro cúbico (f/cc) de aire promediado en un turno de ocho horas. La exposición a corto plazo no debe exceder un promedio de 1 f/cc promediado en 30 minutos. Existen numerosos estudios acerca de la toxicidad de los anfíboles respecto a su morfología. Davis *et al.* (1991) realizaron un estudio en el que demostraron que la diferente morfología de tremolita (asbestiforme y no-asbestiforme fibrosa) produce carcinogénesis, con diferente grado de agresividad.

Capítulo 9

DEGRADACIÓN DE ASBESTOS EN LABORATORIO

Por tratarse de un grupo de minerales de comportamiento muy distinto: flexibles y resistentes (crisotilo), o rígidos y frágiles (anfíboles), algunos de ellos por sus características físicas se aglutinan y apelmazan, y por lo tanto también se degradan y dispersan diferencialmente. Por ello se desarrolló un plan para evaluar la degradación que sufren estos materiales. Fueron sometidos a procesos de desgaste (disgregación) en diferentes medios, aire, agua, con velocidades diferentes, a pH próximos a los que caracterizan los ambientes naturales. Si bien no es posible una evaluación cuantitativa de los fenómenos, surgen tendencias evaluativas que permiten orientar conclusiones al respecto y prever cuando se alcanza la forma y tamaño peligroso para la salud e identificar las más dañinas.

9.1 Métodos específicos

Para interpretar la degradación en función del tiempo simulando un ambiente natural, se utilizaron las condiciones del ensayo de envejecimiento de materiales cerámicos (Domínguez y Ullmann, 1996). Consiste en someter al material a 150 °C y 150 atmósferas de presión, en autoclave, durante 24 hs, controlando principalmente la pérdida de peso y las modificaciones de la superficie de las fibras. Los medios usados fueron agua a pH 7, alcalino (NaOH 0,1 normal) y ácido (pH 5), en una autoclave tipo Morey (Figura 9.1A) con tubo portamuestra de vidrio de cuarzo fundido y de teflón (para medio alcalino).

Para estudiar el comportamiento de las fibras en el aire se diseñó un equipo, que básicamente consiste en un túnel de acrílico vertical, de longitud variable, a través del cual se hizo circular una corriente de aire a temperatura ambiente con diferentes caudales (Figura 9.1B). Se usaron fibras en distintas condiciones para evaluar principalmente la evolución de la degradación del mineral. Si bien no es posible obtener conclusiones cuantitativas, se analizaron las modificaciones morfológicas y de tamaño de las fibras hasta alcanzar el tamaño crítico que afecta la salud.

También se evaluó el comportamiento del mineral sometiéndolo a agitación permanente, para simular condiciones de torrentes de agua que se puedan dar en el medio natural. Se analizó su variación morfológica y tamaño, en diferentes estadios de tiempo e intensidades de agitación (Figura 9.1C). Se utilizó 1 gr de muestra.

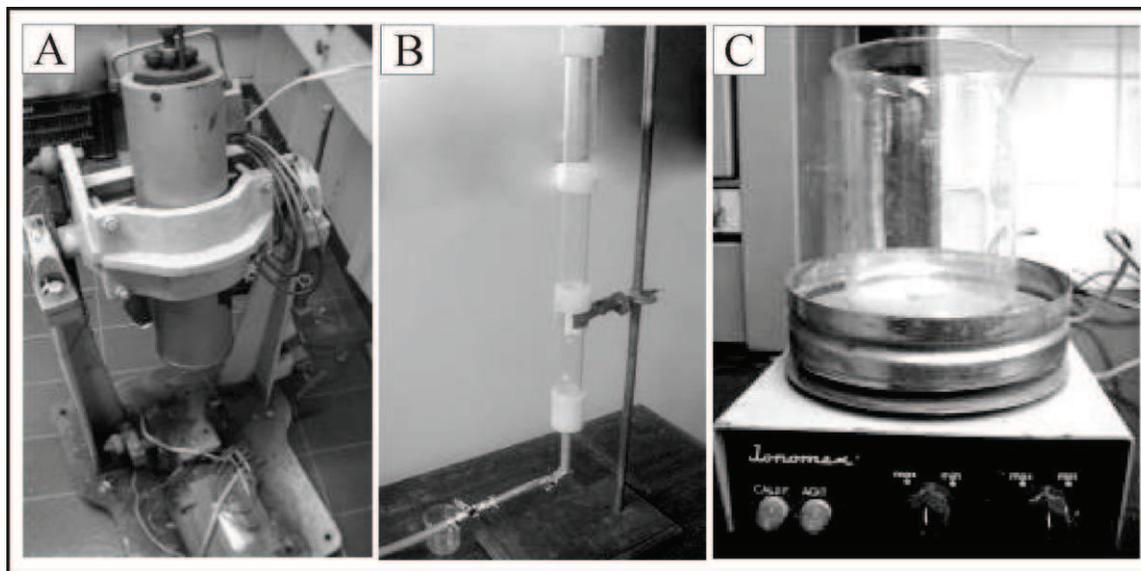


Figura 9.1: A. Autoclave tipo Morey. B. Túnel de acrílico vertical donde se hace circular corriente de aire. C. Agitador magnético.

9.2 Degradación del crisotilo

9.2.1 Caracterización mineralógica y química

El crisotilo de mina La Bélgica fue analizado por DRX, previo al tratamiento, para su caracterización mineralógica. En la Figura 9.2 se muestra el difractograma obtenido donde se identifica claramente la estructura del crisotilo con sus máximas reflexiones en 7,32 y 6,64 Å, comparables con la ficha ICDD 31-808 (ICDD, 1986). Revela muy buena cristalinidad y elevada pureza.

En la Tabla 9.1 se muestra los resultados de los análisis químicos de elementos mayoritarios del crisotilo de mina La Bélgica, que son comparables con los valores teóricos para este mineral. Además se observan contenidos relativamente altos de $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{T})$, relacionado con impurezas de óxidos e hidróxidos de hierro.

Sobre secciones delgadas en la serpentinita de mina La Bélgica, se reconocen venillas con texturas no-asbestiformes de crisotilo, bandeadas, paralelas a los contactos y

asimétricas. También se puede distinguir un crecimiento en pulsos, venillas de carbonatos paralelas y oblicuas a la principal de crisotilo. En los bordes del carbonato se reconocen oxidados de hierro. En la serpentinita se observa una textura no pseudomórfica entrelazada, con minerales opacos (Figura 9.3A y B). Las descripciones de las texturas se hicieron en base a la clasificación de Wicks y O'Hanley (1988).

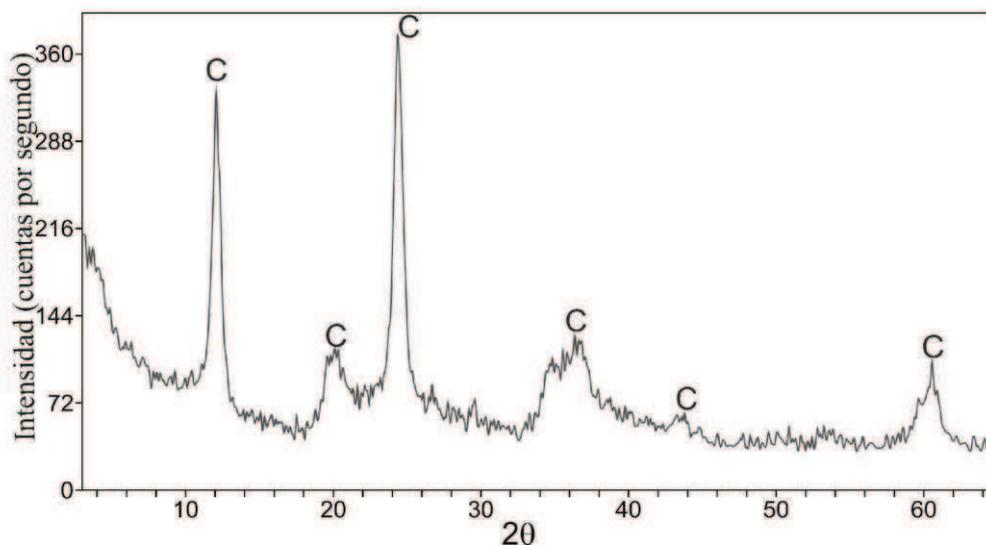


Figura 9.2: DRX del material de una venilla de crisotilo (C), bandeada paralela a los contactos.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ (T)	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	LOI	Total
42,7	0,38	3,26	0,08	40,2	0,04	0,02	0,03	0,01	0,03	13,96	100,7

Tabla 9.1: Análisis químico de elementos mayoritarios (%) del crisotilo de mina La Bélgica, Córdoba.

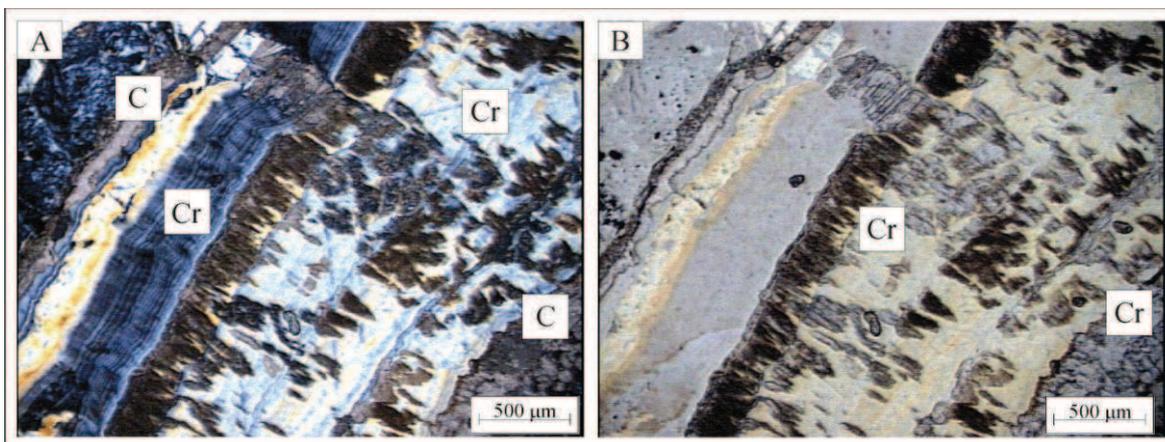


Figura 9.3: Venilla no-asbestiforme de crisotilo (Cr), bandeada paralela a los contactos y venillas de calcita (C). A. Con nicoles cruzados. B. Con luz paralela.

9.2.2 Disgregación en medio acuoso.

9.2.2.1 Microscopía óptica

Se estudió el comportamiento de las fibras de crisotilo en medio acuoso con turbulencia variable (250 y 500 RPM), en condiciones similares a las que se desarrollaran en torrentes de agua. La Figura 9.4 muestra la evolución del tamaño y forma provocada por la agitación a través del tiempo. En la Figura 9.4A se observa las fibras luego de 5 minutos de agitación a 250 RPM. Se comprobó que en un tiempo relativamente corto de exposición comenzó a cambiar su morfología con una incipiente disgregación. Con el mismo intervalo de tiempo, pero con una mayor intensidad de agitación (500 RPM), las fibras mayores además de separarse entre sí, comenzaron a disgregarse en fibras del orden del micrón. A los 20 minutos de agitación y 250 RPM las fibras redujeron aún más su tamaño y comenzaron a aglutinarse formando un incipiente mallado (Figura 9.4B). En el mismo tiempo con una mayor intensidad (500 RPM), la aglutinación persiste pero ya las fibras de mayor tamaño pierden la “rigidez” inicial y comienzan a flexibilizarse en fibras menores.

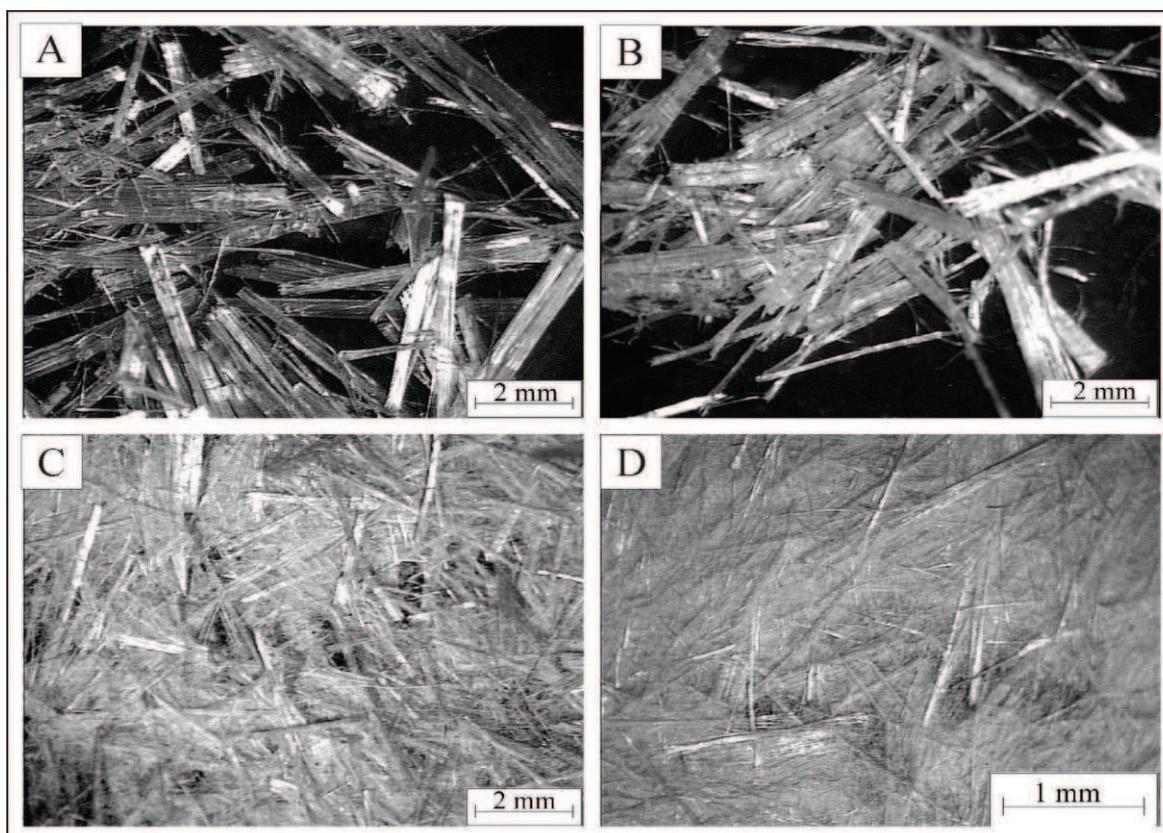


Figura 9.4: Degradación por agitación a 250RPM. Evolución del tamaño y forma. A. 5 minutos. B. 20 minutos. C. 3 hs. D. 6 hs.

Pasadas las tres horas de agitación a 250 RPM, se observó un cambio sustancial en el tamaño y la morfología (Figura 9.4C). El mallado de fibras, del orden de los micrones, se incrementó entrelazándose de manera natural haciéndose muy difícil su separación. En la Figura 9.4D, se muestra el comportamiento de las fibras luego de 6 horas de ensayo a 250 RPM. En este caso las fibras del orden del mm son escasas, el mallado de fibras micrométricas es casi total, siendo su tamaño imperceptible para el ojo humano.

En la Tabla 9.2, se muestra las variaciones de tamaño que se produjeron durante el tratamiento ácuo a 250 RPM. Para cada ensayo se analizaron 20 cristales. Con el aumento de tiempo de exposición, la longitud promedio de las fibras se vio reducida en un 37% luego de 20' de tratamiento. Además, al comenzar a disgregarse, redujeron la densidad de los paquetes, observándose una disminución en el espesor. Cabe destacar que en las muestras obtenidas luego de 3 y 6 hs de exposición, el promedio de fibras medibles no supera el 40% del total de la muestra. Esto se debe a que se genera un mallado milimétrico que no permite distinguir las fibras.

Tiempo de exposición (250 RPM)	Naturales		5'		20'		3 hs		6 hs	
	Largo	Ancho	Largo	Ancho	Largo	Ancho	Largo	Ancho	Largo	Ancho
Promedio	6,5	0,64	4,6	0,3	4,12	0,18	3,14	0,11	1,07	0,03
Desvío estándar	1,2	0,15	1,1	0,12	1,3	0,08	0,72	0,04	0,3	0,02

Tabla 9.2: Variación del tamaño de las fibras durante el tratamiento ácuo (250 RPM).

9.2.2.2 Microscopía electrónica de barrido

Las fibras de crisotilo ensayadas se observaron con microscopio electrónico de barrido. Se analizó el proceso de degradación de las mismas por agitación. En la Figura 9.5A, se muestran las fibras de crisotilo en estado natural; son rígidas y sus extremos se encuentran fracturados. Presentan un quiebre incipiente y se separan entre sí a lo largo del eje cristalográfico "a". Luego de 20 minutos de agitación a 500 RPM, (Figura 9.5B) se pudo distinguir un cambio morfológico, reducción de su tamaño y flexibilidad para entrelazarse de manera natural. Las de mayor tamaño aún persisten, pero se puede reconocer un incipiente fracturamiento. A 3 hs de agitación, la aglutinación es mayor y el tamaño de las fibras disminuye considerablemente. La Figura 9.5C muestra claramente la flexibilidad de las fibras al ser sometidas durante 6 hs a una agitación semejante a la de un

torrente de agua, observándose que son finas, largas, flexibles y elásticas. En la Figura 9.5D, con mayor magnificación se pudo reconocer como de una misma fibra se separan una gran cantidad de fibras menores.

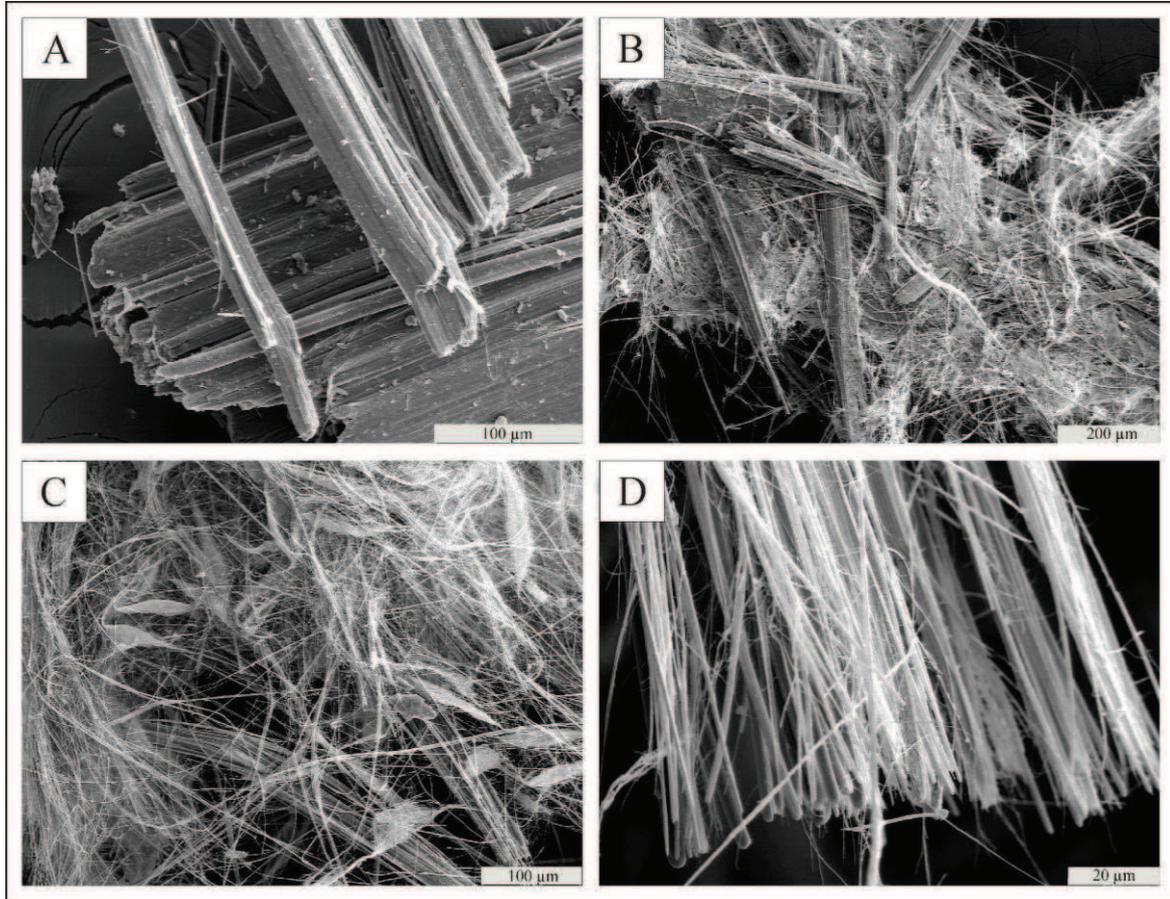


Figura 9.5: SEM. Degradación por agitación. A. Fibras naturales. B. 20' agitación a 500 RPM. C. 6 hs de agitación a 250 RPM. D. Detalle de los extremos de las fibras.

9.2.3 Dispersión por aire

Las fibras de crisotilo presentan un bajo peso específico y en el aire se comportan de manera muy volátil. El ensayo se realizó con fibras calcinadas a 300° y 600°, con el objetivo de obtener un material de características físicas semejantes a las que se presentan en revestimientos de tuberías de calderas. En la dispersión se observó como las de mayor tamaño se separaron en fibras menores. Cabe desatacar la facilidad que tienen para elevarse con una corriente de aire de bajo caudal y movilizarse en zonas de corrientes de aire. Por difracción de rayos X se comprobó que la composición mineralógica no se vio afectada, pero en la morfología hay un cambio sustancial de rigidez y tamaño.

En la Tabla 9.3, se observa las variaciones de tamaño durante la dispersión por aire. Para cada ensayo se analizaron 20 cristales. Al finalizar la experiencia las fibras se redujeron, en promedio un 52% en su longitud y un 80% en su diámetro. Esta variación está relacionada al cambio en la rigidez inicial antes mencionado, que permite el desmenuzamiento de los paquetes naturales del crisotilo.

En la Figura 9.6A se muestra los paquetes densos y rígidos de las fibras naturales pre tratamiento. En la Figura 9.6B las fibras se encuentran calcinadas a 300°C, luego de una exposición de 20'. Se observa diferentes tamaños, aglutinación y separación. En la Figura 9.6C, se reconocen a las fibras previamente calcinadas a 600°C, y expuestas a 20' a una corriente de aire. Es destacable la pérdida de agua y la disminución de su peso específico. Esta propiedad está íntimamente ligada a una mayor capacidad de las fibras de moverse en el aire. Estas se dispersaron fácilmente en el interior del túnel del aire y se separaron en fibras menores. Los resultados cuantitativos de la experiencia y las imágenes permitieron reconocer las modificaciones morfológicas y de tamaño alcanzando rápidamente el crítico que afecta la salud.

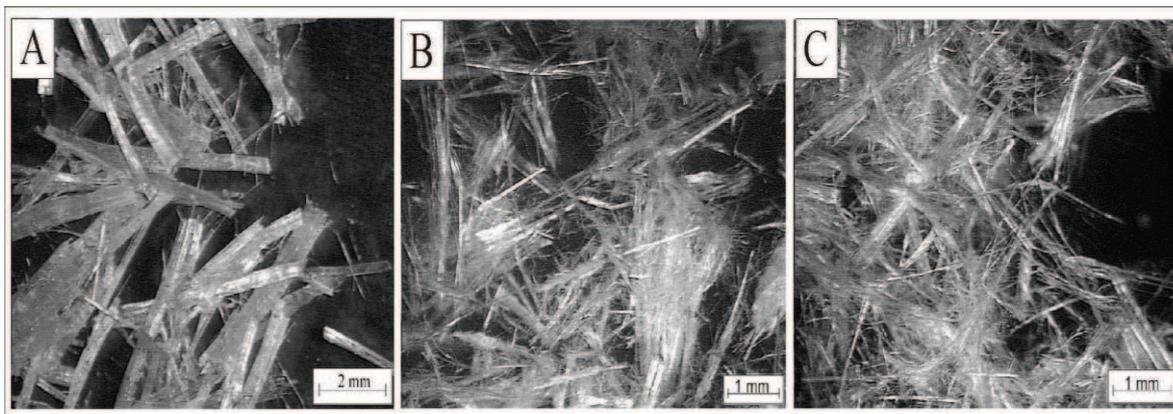


Figura 9.6: Dispersión por aire. A. Paquetes de fibras naturales de crisotilo, pre tratamiento. B. Fibras calcinadas a 300° y 20'. C. 600° y 20'. Se observa separación de fibras a partir de los paquetes densos de las fibras naturales.

Tiempo de exposición	Naturales		20' (300°)		20' (600°)	
	Largo	Ancho	Largo	Ancho	Largo	Ancho
Largo/Ancho (mm)						
Promedio	6,5	0,64	3,11	0,13	3,63	0,13
Desvío estándar	1,2	0,15	1,06	0,06	1	0,09

Tabla 9.3: Variación de tamaño de las fibras durante el tratamiento de dispersión por aire.

9.2.4 Degradación por envejecimiento. Ensayo en autoclave

El crisotilo en ambiente natural se degrada con el tiempo, debido a la acción de diferentes agentes que actúan en la corteza terrestre. Se produce una hidrólisis del mineral que provoca una reacción química entre una molécula de agua y otra molécula, en la cual la molécula de agua se divide y sus átomos pasan a formar parte de otra especie química. Esta reacción es importante por el gran número de contextos en los que el agua actúa como disolvente.

El ensayo de envejecimiento que se utilizó en esta etapa, es similar al aplicado a los materiales cerámicos. Permitted observar los cambios morfológicos desarrollados en el mineral durante un prolongado espacio de tiempo, simulando las condiciones del ambiente exógeno. A partir de este ensayo se genera una correlación cualitativa de los efectos causados por la acción de procesos como la hidrólisis en ambiente natural y el afectado por la autoclave. Las muestras se ensayaron a pH neutro, alcalino y ácido.

A pH neutro, y luego de ser sometidas al ensayo de autoclave, las fibras mostraron cambios morfológicos relacionados con fracturas perpendiculares a la elongación de las mismas (Figura 9.7A), reducción de tamaño y cambios en la resistencia, generando un enlace natural de diferentes tamaños. Finalizado el ensayo se observó una leve acidificación del líquido. Como resultado de este cambio se pudieron reconocer residuos férricos (Figura 9.7B), generados por la movilización del hierro contenido como impureza en las fibras de crisotilo, principalmente hematita y goetita. Estos minerales fueron determinados por DRX.

En pH alcalino, al igual que en el ensayo anterior, las fibras modificaron su morfología, observándose disgregaciones (Figura 9.7C) y reducciones de tamaño. A su vez no se reconocieron cambios mineralógicos o de coloración de las fibras, ni residuos generados durante el tiempo de ensayo.

En medio ácido, las fibras presentaron signos de corrosión y modificaciones en la morfología. El cambio de coloración fue significativo y adoptaron tonalidades amarillentas-rojizas. Esto es debido a la lixiviación del hierro presente como impureza en el crisotilo que da lugar a la formación de hidróxidos de hierro. La disminución del tamaño de las fibras fue sustancial, llegando al orden de los micrones, aunque un pequeño porcentaje de fibras mayores resistieron al ensayo y mantuvieron tamaños que superan el

mm. A su vez la morfología de las fibras se modificó, no presentaron la rigidez inicial, se curvaron y entrelazaron de manera natural (Figura 9.7D).

En la Tabla 9.4, se muestra la variación del tamaño de las fibras. En los tres ensayos se redujeron tanto en longitud como en ancho. El desvío estándar supera en algunos caso los valores promedios, relacionado a la heterogeneidad de tamaños de las fibras. A pH ácido adquieren valores muy pequeños no superando 0,5 mm en promedio. A pH neutro las fibras redujeron su longitud promedio un 83 % con respecto a las naturales.

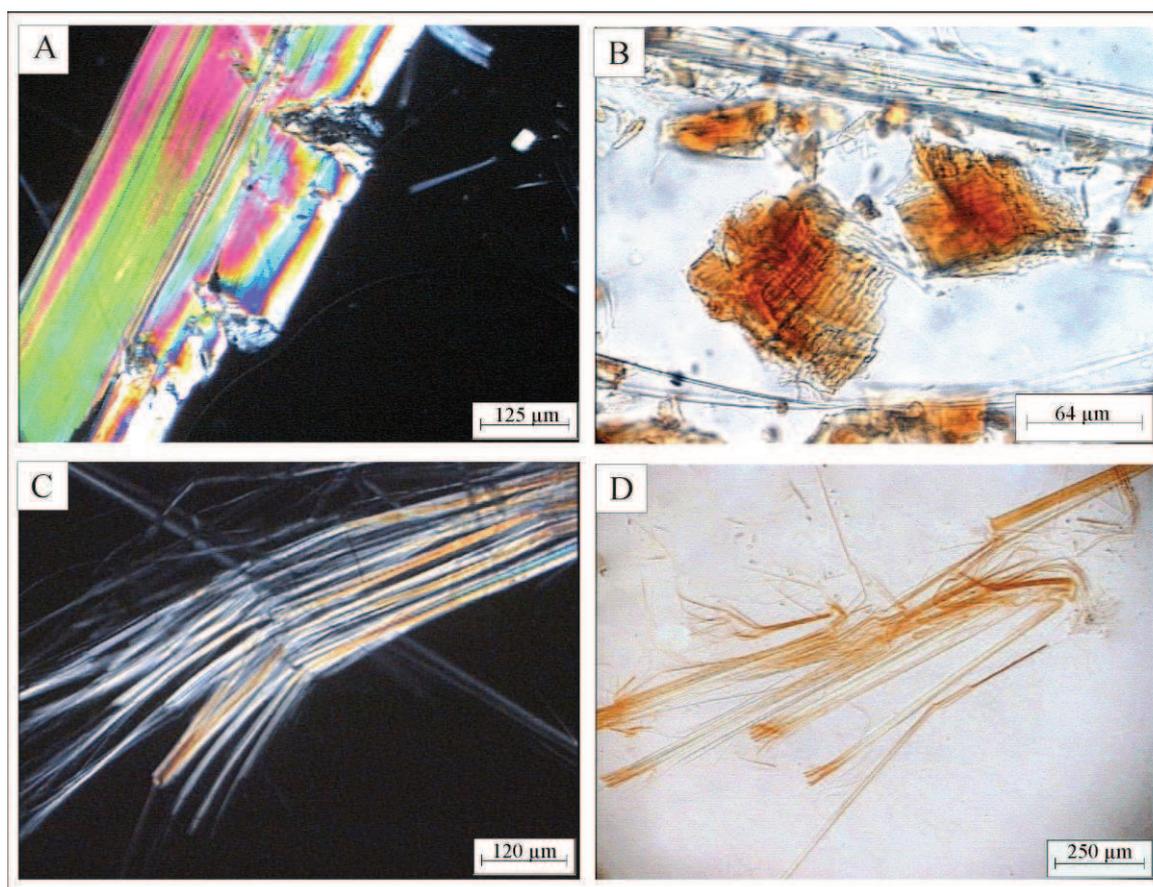


Figura 9.7: Ensayo en autoclave. A. pH neutro. B. residuo generado a pH neutro. C. pH alcalino. D. pH ácido.

Autoclave	Naturales		pH neutro		pH alcalino		pH ácido	
	Largo	Ancho	Largo	Ancho	Largo	Ancho	Largo	Ancho
Promedio	6,5	0,64	1,06	0,07	0,98	0,06	0,6	0,0064
Desvío estándar	1,2	0,15	0,71	0,08	0,31	0,08	0,29	0,0028

Tabla 9.4: Variación de tamaño de las fibras durante el ensayo de autoclave.

En la Figura 9.8 se observan las fibras sometidas al ensayo de autoclave a pH ácido, analizadas con SEM. Adquieren fragilidad y están corroídas, con un desmenuzamiento de las fibras mayores, generando un material poco homogéneo (Figura 9.8A). El mineral se hidroliza y produce una fase no cristalina, que se reconoce como una pátina sobre las fibras, que en algunos sectores forman placas íntegramente constituidas por este material. En la Figura 9.8B se observa en detalle el material generado durante el ensayo en las fibras de crisotilo. En la Figura 9.8C, con mayor magnificación, se muestra la fase no cristalina. Esta fue analizada mediante difracción de rayos X, obteniéndose un espectro característico de los materiales amorfos.

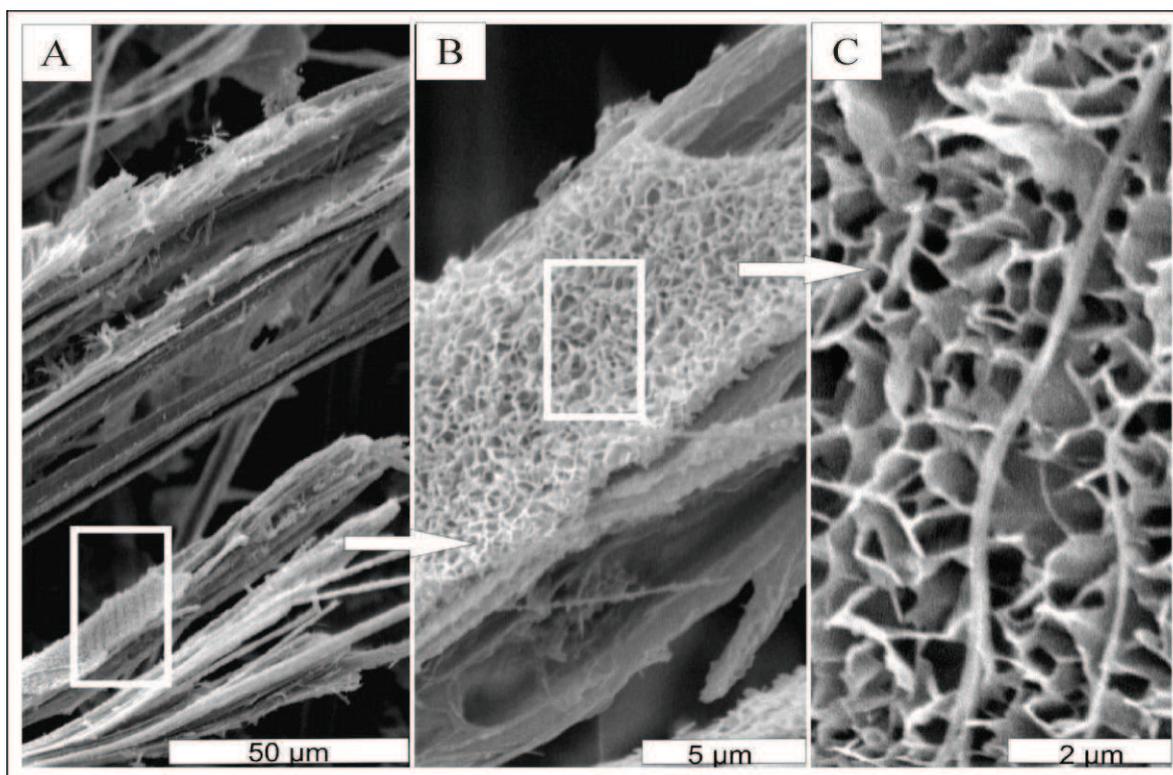


Figura 9.8: SEM del mineral tratado en autoclave a pH ácido. A. Fibras frágiles y corroídas. B. Residuo originado durante el ensayo. C. Detalle de la fase no cristalina.

En la Figura 9.9 se comparan los difractogramas del crisotilo en estado natural, sometido al ensayo de autoclave a pH ácido y alcalino. La Figura 9.9A corresponde al mineral en estado natural con las principales reflexiones en 3,64 y 7,32 Å comparables con la ficha ICDD 31-808 (ICDD 1986). La Figura 9.9B, a pH alcalino, no muestra variaciones estructurales con respecto al crisotilo original. En la Figura 9.9C (en medio ácido) hay reflexiones correspondientes al residuo generado durante el ensayo. Éstas son de muy baja intensidad atribuidas a estructuras poco ordenadas e indefinidas.

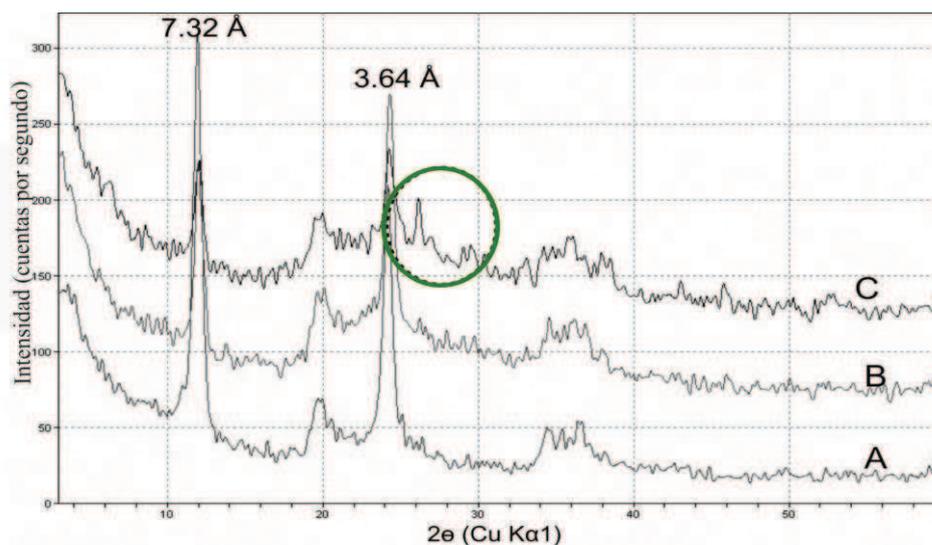


Figura 9.9: DRX. A. Crisotilo natural. B. pH alcalino. C. pH ácido.

9.3 Discusión de los resultados

A partir de los ensayos realizados, se observó que las fibras de crisotilo presentaron cambios morfológicos y de tamaño. La exposición de las fibras a condiciones ácuas, en un corto período de tiempo, provocó una modificación en la morfología, reducción del tamaño, pérdida de rigidez y aglutinación. Cuantitativamente, pasadas las 6 hs de ensayo, las fibras redujeron en promedio un 83 % su largo y un 95 % su ancho. La dispersión en aire cambió la morfología y disminuyó el tamaño de las fibras hasta alcanzar los críticos para la salud humana. La reducción promedio del largo fue del 52% y 16% de ancho, respecto a las naturales. Al ser sometidas al ensayo en autoclave (simulando una degradación por envejecimiento) se produjeron cambios físicos y químicos. A pH neutro las fibras se fracturaron, redujeron su tamaño hasta llegar a los que son nocivos para la salud humana. A pH alcalino sólo se registraron cambios morfológicos. En medio ácido las fibras presentaron signos de corrosión, cambios de tonalidades relacionadas con la desferrización del crisotilo, aumento de la fragilidad y disminución del tamaño. En este último ensayo se observaron los mayores cambios en cuanto al tamaño, con una reducción en su largo del 83%. Con las técnicas empleadas no es posible estimar un período en el que se producirían los cambios en las fibras. Pero el aumento del tiempo, la temperatura y la rigurosidad de las condiciones químicas generaron transformaciones que sobrepasan los límites de peligrosidad del material analizado.

9.4 Degradación de anfíboles

9.4.1 Degradación por envejecimiento. Ensayo en autoclave

Se comparan los resultados de los cambios morfológicos que se produjeron en los cristales de las muestras ensayadas en autoclave con los anfíboles naturales, con el objeto de simular las formas características que adoptarían al estar sometidos a procesos erosivos, principalmente de índole química, en el ambiente exógeno.

Luego del ensayo no se observaron cambios significativos en los cristales, el tamaño de las partículas se redujo en un porcentaje muy bajo. No hubo disminución en el ancho de los cristales por lo que no se desarrollan formas aciculares, manteniéndose la relación largo/ancho. Es decir, la degradación por envejecimiento no produce significativas variaciones de tamaño y la incidencia en la morfología es baja.

Así mismo, tanto en el ensayo a pH ácido, como neutro (Figura 9.10A y B respectivamente), se observó corrosión sobre la superficie del mineral generando un material secundario, no cristalino, consecuencia del proceso de hidrólisis del anfíbol, principalmente movilización de Fe y Mg.

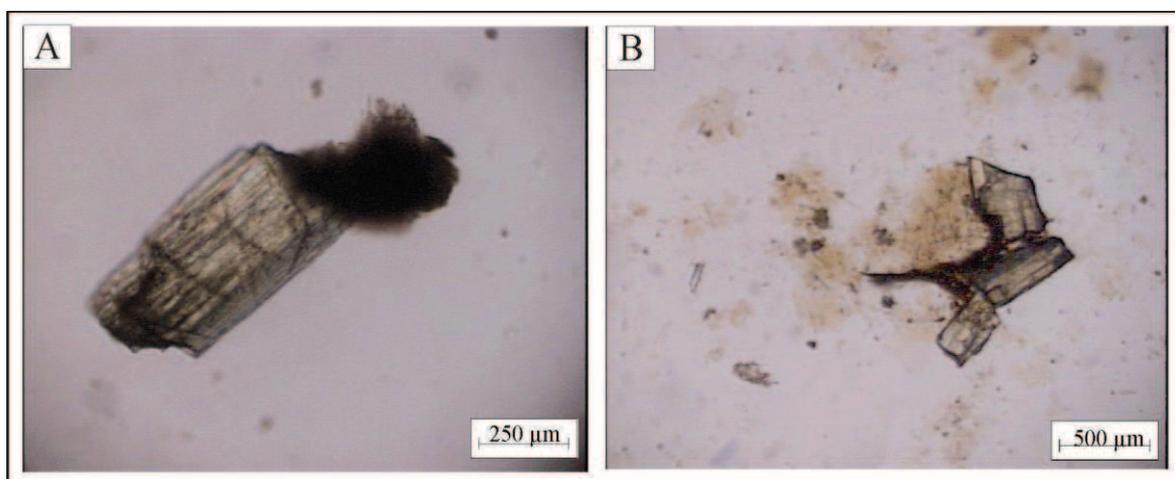


Figura 9.10: Autoclave. A. Anfíboles a pH ácido. B. A pH neutro.

9.4.2 Dispersión por aire - Ensayo de atrición

Waddel (1932) clasificó la reducción de tamaño en cuatro niveles: disolución, atrición, desmenuzamiento y hendimiento. Las diferencias están impuestas en base a la

relación entre el tamaño inicial y el final. Disolución es la disminución a tamaño sub-microscópico o directamente molecular. En la atrición, las partículas son visibles y se genera una reducción de 1/500 del tamaño inicial. Desmenuzamiento es un proceso en el cual se destruyen los vértices o un descascaramiento de las partículas y por último, en el hendimiento, el material original sólo se rompe o quiebra en dos o tres partes. En este ensayo se evaluó la disminución del tamaño de las partículas de anfíboles cuando son movilizadas por el aire, simulando condiciones exógenas por efecto del viento, produciendo saltaduras y desprendimientos superficiales que se originan por los impactos entre los componentes durante el transporte.

Se realizaron dos experiencias con diferentes tiempos de exposición (15 y 45 minutos). En la Tabla 9.5 se presentan los resultados indicando los valores del tamaño inicial y final de los cristales y la pérdida de peso.

Tiempo de exposición (minutos)	Peso de la muestra (mg)	Cantidad de cristales	Tamaño inicial (mm)	Pérdida de peso		Tamaño final (mm)
				(mg)	%	
15	503	~ 5000	> 1,02	53,3	11	>0,81
45	501,2	~ 4900	> 1,0 a 1,02	110,5	22	<0,6

Tabla 9.5: Resultados de la experiencia del ensayo de atrición.

A partir de estos resultados, se observó que la atrición generada por la corriente de aire, provoca una disminución en el tamaño de las partículas con el incremento del tiempo de exposición. De la comparación con las partículas naturales, cuyo largo promedio es de aproximadamente 1 mm, luego de 45 minutos de exposición los cristales se redujeron un 40% en su largo y los cristales de hábito prismático presentan sus caras cristalinas parcialmente desgastadas y sus vértices fracturados (Figura 9.11A). En algunos casos, las fibras con una relación largo/ancho superior a 9, presentan morfologías asbestiformes. Los filtros que se encuentran en los extremos del sistema de ciclonado, retienen partículas de tamaños variables. En la Figura 9.11B, se observa una fibra de características asbestiformes retenida en el filtro de salida con una relación largo/ancho superior a 11.

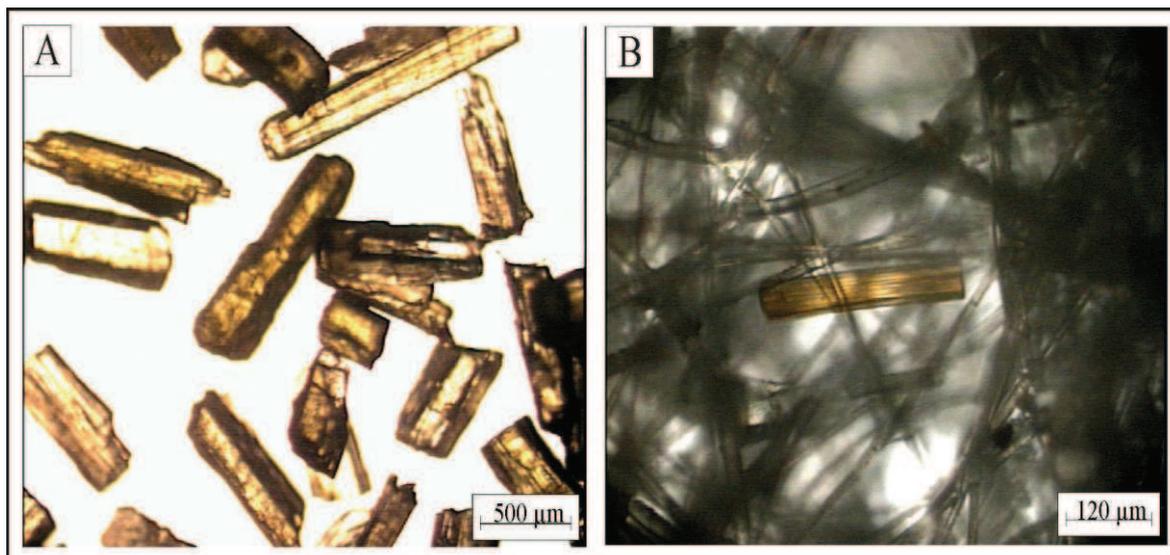


Figura 9.11: A. Anfíboles desgastados por atrición entre partículas. B. Fibra asbestiforme retenida en el filtro de salida del tubo de circulación de aire.

9.4.3 Disgregación en medio acuoso

9.4.3.1 Estereomicroscopía y microscopía de polarización

Se estudió el comportamiento de las fibras de los anfíboles en un medio acuoso, en diferentes tiempos de exposición a la agitación. En todos los casos se observaron variaciones morfológicas notables con el aumento del tiempo de exposición y reducción de tamaño hasta formar una red de fibras del orden de los micrones.

En la Figura 9.12 con estereomicroscopio, se compara la morfología de los anfíboles naturales (Figura 9.12A) y los ensayados. Se utilizó el material retenido en el tamiz #100, con una abertura de malla de 150 μm, para obtener un material homogéneo. El promedio de largo de los cristales naturales es de 1,5 mm y el ancho de 0,46 mm, con una proporción largo/ancho de 3,2. La morfología que presentan es prismática a tabular, elongados según *c*, y no se distinguen hábitos aciculares. Se observan lineaciones longitudinales y fragmentos de clivaje con sus extremos fracturados escalonadamente según el clivaje basal.

A los 5 minutos del ensayo, los cristales modificaron incipientemente su morfología. Presentan los extremos fracturados a partir de los planos de clivaje y aparecen prismas más pequeños, con escalonamiento especialmente en los planos basales. El largo de los cristales se redujo un 50% en promedio y el ancho un 20%. Sin embargo la

morfología prismática se mantiene, observándose una progresiva disminución de tamaño. (Figura 9.12B).

A los 20 minutos de agitación, se intensifica la reducción en el tamaño de las fibras y es frecuente la partición según la elongación de los prismas. Se destacan dos fracciones: una gruesa, donde los cristales presentan un tamaño del orden del mm, con morfología prismática, equidimensional y una coloración verde intensa. El largo promedio es de 1 mm y el ancho de 0,41 con una relación largo/ancho de 2,5. En la fracción fina, se reconocen fibras más elongadas, de menor tamaño (del orden de los micrones) y algunos cristales equidimensionales. En este punto del ensayo, generalizando, puede decirse que las partículas son más aciculares y predominan las longitudinales (Figura 9.12C).

A las tres horas de ensayo se observa un cambio notable en la morfología de las fibras y una importante reducción de tamaño. Aumenta la proporción de cristales de menor tamaño, de hábito acicular, muy delgados, con una relación largo/ancho que se duplicó, en un porcentaje considerable, superando en algunos casos el valor 10. Entre las partículas, extremadamente finas, se distinguen fibras con puntas truncadas. El hábito asbestiforme caracteriza a la fracción más fina de la muestra constituida por fibras con una estructura longitudinal característica. A su vez, tanto en la fracción fina como en la gruesa, se observan algunos fragmentos de clivaje, los que por sus dimensiones no son considerados asbestiformes. En la mayoría de las partículas se desarrolla una partición preferencial de los cristales a lo largo de los planos de debilidad estructural. Además, se produce un cambio de coloración en el material haciéndose más claro y blanquecino, perdiendo el color verde característico de este mineral. En la fracción fina se reconocen fibras que presentan una homogeneidad de tamaño, siendo el promedio de su largo $120\mu\text{m}$ y el ancho $20\mu\text{m}$, con una relación largo/ancho promedio de 6. (Figura 9.12D).

Pasadas las 6 horas de ensayo, las fibras adquieren un tamaño tan fino que no son visibles al ojo humano. Se formó una suspensión blanquecina compuesta por fibras micrométricas dispersas en el medio de agitación. Bajo estereomicroscopio las fibras son incoloras, de aspecto vítreo y aciculares tipo aguja. El tamaño es homogéneo, alcanzando dimensiones del orden de los pocos micrones. Se incrementó la relación largo/ancho y se redujeron los fragmentos cuya forma es controlada principalmente por el clivaje lo que genera un aumento de la cantidad de fibras en las que no se individualizan los planos de debilidad. Bajo esteromicroscopio no se pudo establecer el tamaño de los cristales ya que son extremadamente pequeños. (Figura 9.12E y F).

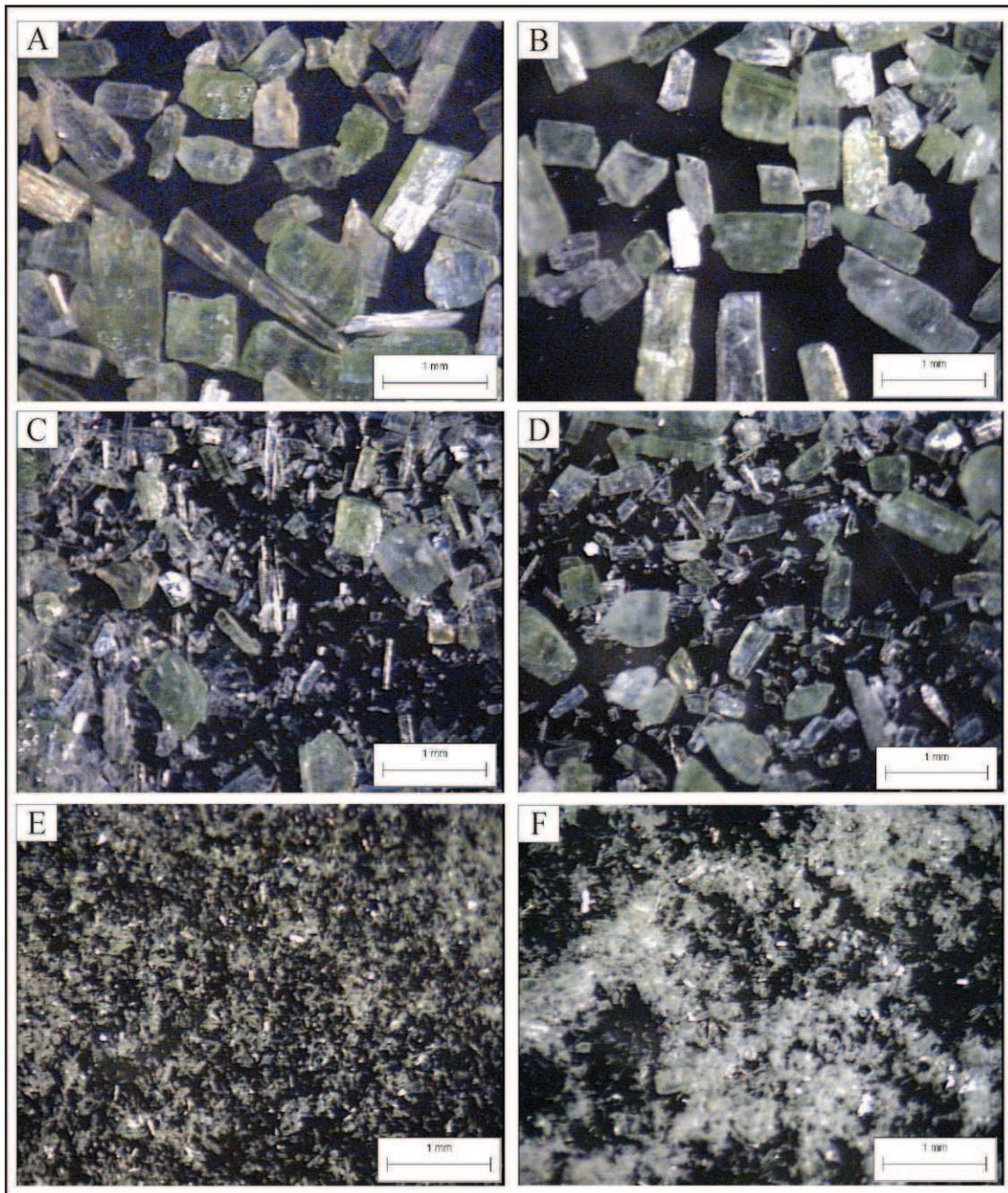


Figura 9.12: Estereomicroscopía. A. Fibras naturales. B. 5 minutos de agitación. C. 20 minutos. D. 3 hs. E y F. 6 hs.

En la Figura 9.13 se comparan, bajo microscopio de polarización, con el mismo aumento, las fibras naturales tamizadas (Figura 9.13A) y las ensayadas con diferentes tiempos, para mostrar la variación de tamaño y morfología. Los cristales naturales son tabulares, de tamaño relativamente homogéneo, con un largo promedio de 725 μm y un ancho de 330 μm , con una relación largo/ancho inferior a 3.

En la Figura 9.13B, se reconocen los cristales ensayados a 20 minutos de agitación en los que se observa una variación significativa en el tamaño. No son homogéneos, ya que hay cristales prismáticos elongados de tamaño superior a $800\ \mu\text{m}$ y $190\ \mu\text{m}$ de ancho con una relación largo/ancho de 4. Se observa fractura según clivaje y desmembramiento en fibras menores. La morfología de los cristales menores es fibrosa y acicular, con características asbestiformes, las cuales presentan una relación largo/ancho superior a 20.

Transcurridas las tres horas de ensayo, se observa mayor homogeneidad en el tamaño de los anfíboles. Los mayores presentan una longitud superior a los $300\ \mu\text{m}$ y una relación largo/ancho de 12. Los cristales menores no superan los $100\ \mu\text{m}$ de largo por $15\ \mu\text{m}$ de ancho. Aún persisten fragmentos de clivaje como fibras asbestiformes. (Figura 9.13C). A las 6 hs se reconoce que los cristales redujeron un 40% el tamaño con respecto al ensayo de las tres horas y en un 85% con respecto a los anfíboles naturales. Las formas son fibrosas y elongadas, con una relación largo/ancho en algunos casos superior a 10 (Figura 9.13D).

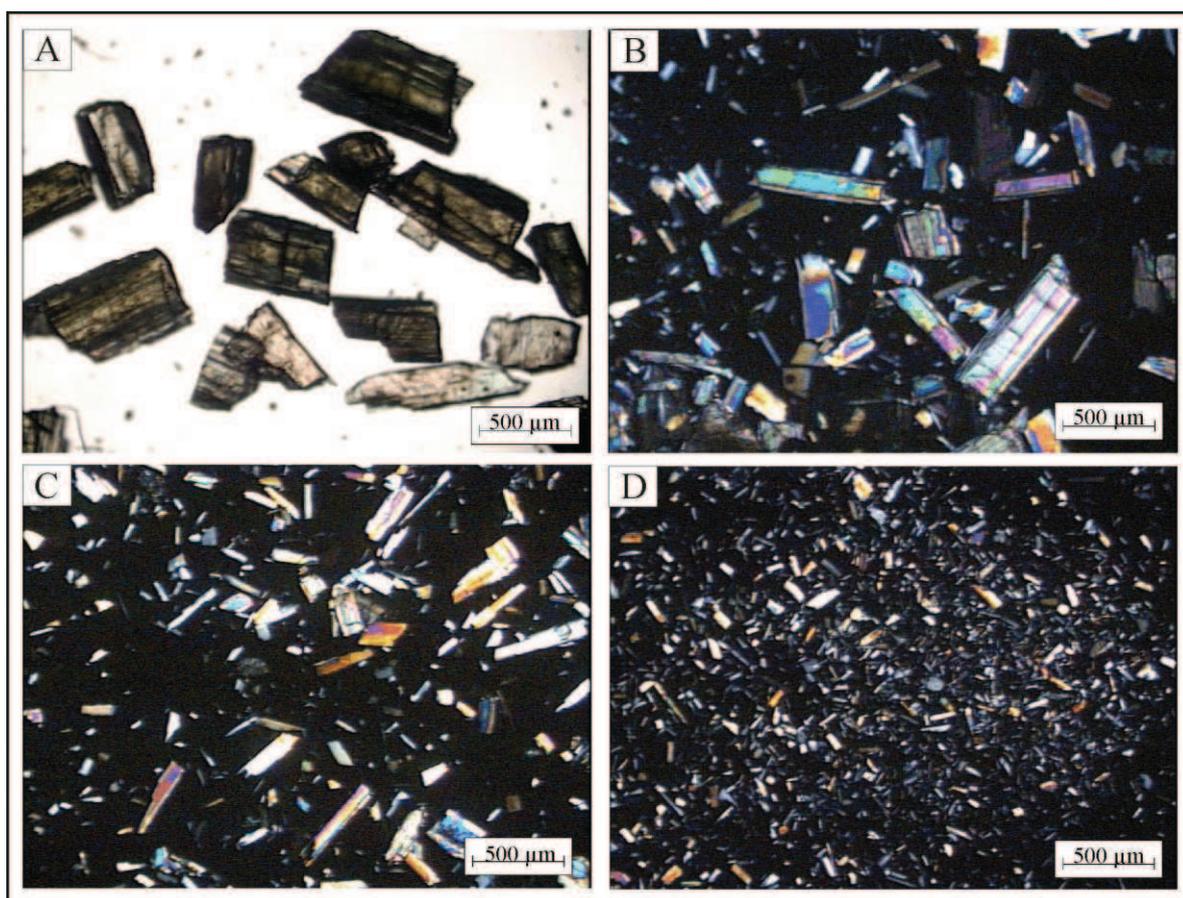


Figura 9.13: Microscopía de polarización. A. Anfíboles naturales. B. 20 minutos de agitación. C. 3 hs. D. 6 hs.

La mayoría de las partículas al final del ensayo poseen dos de las tres características consideradas por la OSHA (1992) para calificar un asbestos: Son fibras mayores a $5\ \mu\text{m}$ con una relación largo/ancho mayor a 3 y no se reconocen en abundancia los fragmentos de clivaje, con estriaciones longitudinales. Sin embargo no todas cumplen con la tercera, que se refiere a la flexibilidad.

En la Figura 9.14 se observa las diferentes morfologías de las fibras luego del ensayo. En la Figura 9.14A se muestra una partícula de $655\ \mu\text{m}$ de largo y $250\ \mu\text{m}$ de ancho con hábito tabular, no asbestiforme. Los planos de clivaje son marcados y se distingue el tipo de fractura escalonado en ángulo, en los sectores distales. A partir de este tipo de cristales, se separan partículas prismáticas y/o fibras aciculares de menor tamaño que generan formas asbestiformes. En la Figura 9.14B la morfología que se presenta, es típicamente asbestiforme. El largo de la fibra es de $270\ \mu\text{m}$ y el ancho de $15\ \mu\text{m}$, siendo la relación largo/ancho de 18, los bordes del cristal son paralelos y las terminaciones o puntas son regulares. En la Figura 9.14C se observa otra fibra de anfíbol de características asbestiformes, con una relación largo/ancho superior a 40 y en la Figura 9.14D, se muestra una fibra que se quiebra según clivaje, generando en la punta una morfología acicular con un ancho de $8\ \mu\text{m}$ y un largo de $750\ \mu\text{m}$ lo que da lugar a una partícula con una relación largo/ancho superior a 90.

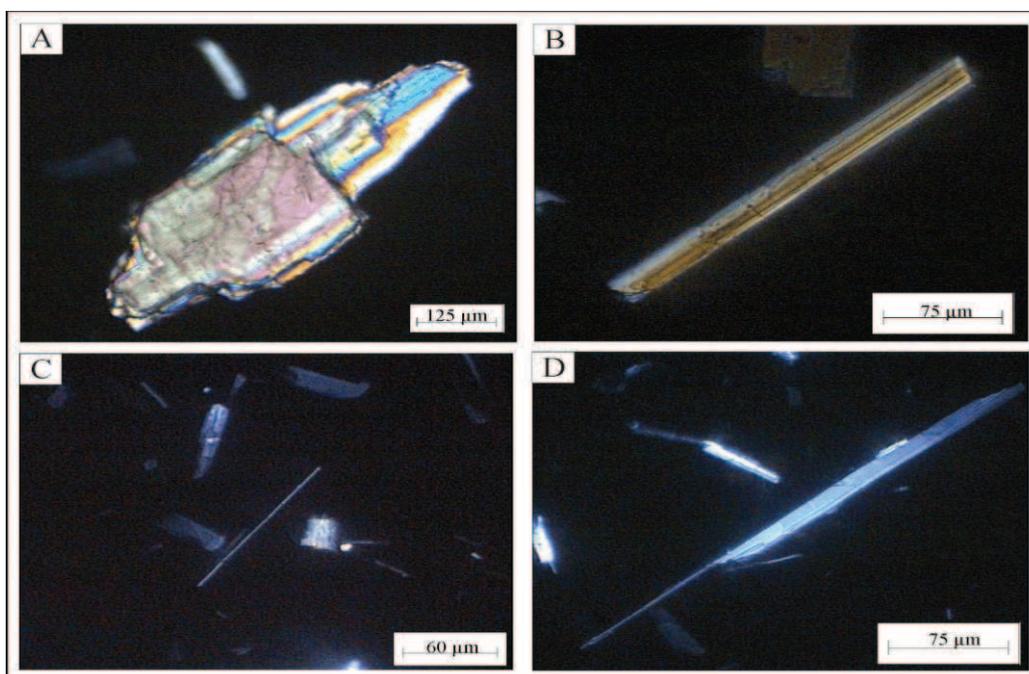


Figura 9.14: Morfología de las fibras. A. Cristal tabular fracturado según clivaje. B. Fibra con características asbestiformes. C. Fibra con una relación largo/ancho superior a 40. D. Morfología fibrosa acicular.

9.4.3.2 Difractometría de rayos X

Se analizó por DRX el material obtenido luego de 3 y 6 hs de agitación con el objeto de determinar si se producen variaciones en la estructura cristalina del anfíbol. En la Figura 9.15 se muestra los resultados obtenidos, donde es posible observar que se mantiene la estructura y el grado de cristalinidad.

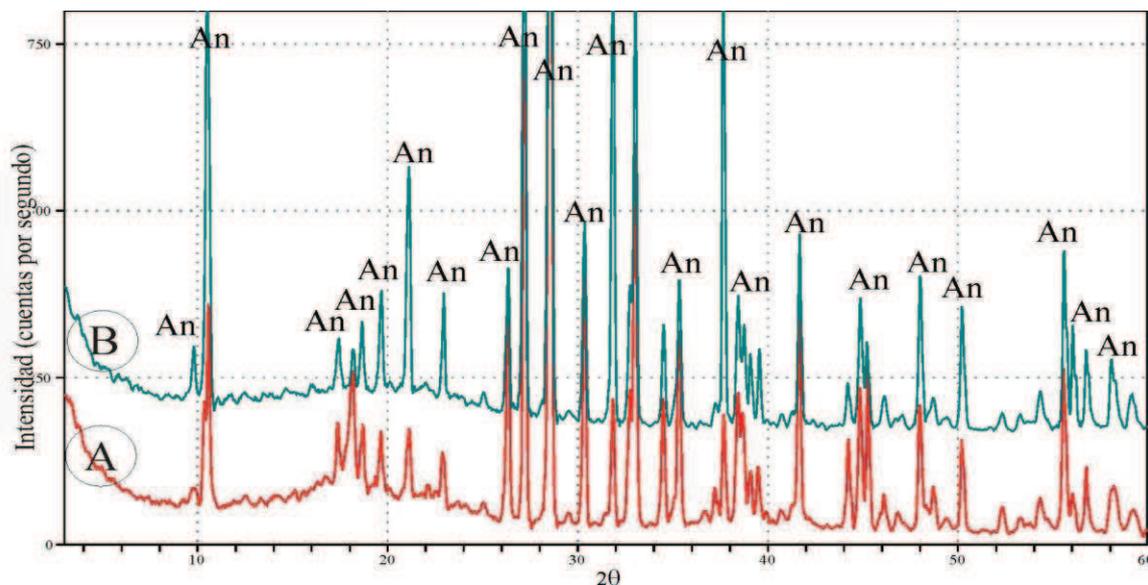


Figura 9.15: DRX de los anfíboles ensayados. A. 3 hs de agitación. B. 6 hs. An: anfíbol

9.4.3.3 Microscopía electrónica de barrido

Se observaron, con microscopio electrónico de barrido los cambios morfológicos producidos con el incremento del tiempo de exposición a la agitación. En la Figura 9.16A, se muestra los cristales de anfíboles naturales con morfologías prismáticas a tabulares. Presentan una longitud promedio de 1300 μm por 300 μm de ancho. No se observan hábitos fibrosos aciculares ni asbestiformes. Con mayor detalle, en la Figura 9.16B, se reconocen cristales de menor tamaño que presentan fracturas escalonadas según clivaje, con un hábito tabular elongado de 60 μm de largo por 20 μm de ancho.

Pasado los 20 minutos de ensayo, (Figura 9.16C), se observa una reducción del tamaño global en la muestra en comparación con la natural (Figura 9.16A). En la Figura 9.16D se muestra la morfología modificada por el choque entre partículas durante la agitación, provocando el quiebre y desmenuzamiento en planos. A su vez, en el extremo superior derecho se muestra un mayor detalle de un cristal que se desmenuza en fibras extremadamente finas y delgadas de características aciculares y asbestiformes, donde se distingue su flexibilidad. En el último estadio de agitación, pasadas las 6 horas, la

reducción del tamaño de los cristales es mayor, y la morfología fibrosa es más marcada. Las fibras presentan un largo promedio de 80 μm por 10 μm de ancho, con una relación largo/ancho de 8 (Figura 9.16E). Con respecto al tamaño original se generó una reducción en su longitud del 90%. En la Figura 9.16F se muestra con mayor detalle, las fibras luego de 6 hs de ensayo, son más aciculares, elongadas y pequeñas que a los 20 minutos de agitación. Se nota un mayor quiebre y fragmentación, según sus planos de clivaje y un adelgazamiento notable en su ancho.

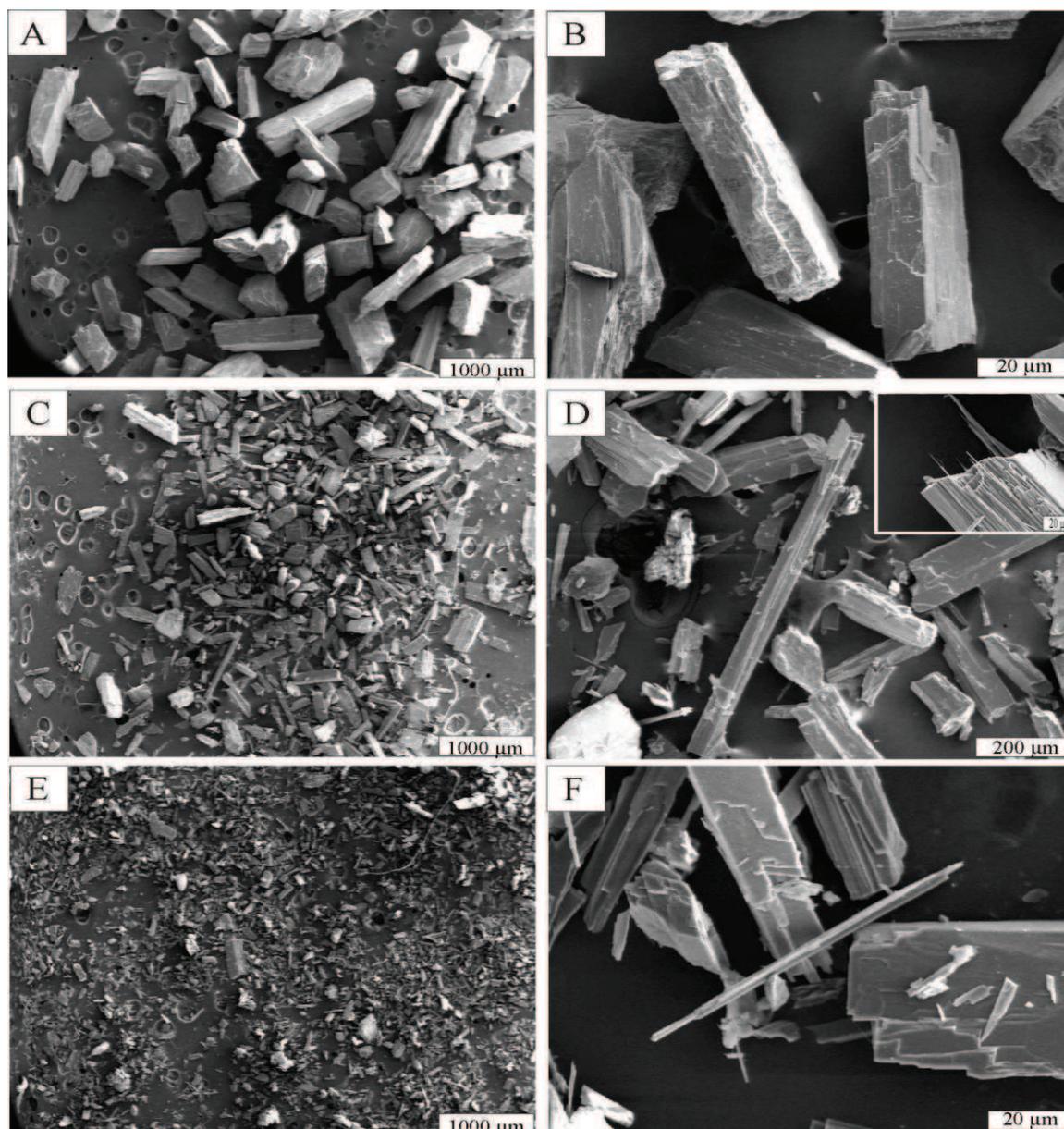


Figura 9.16: SEM de anfíboles. A. natural. B. Detalle de la morfología de los anfíboles naturales. C. 20 minutos de agitación. D. Detalle de los cristales de la figura C. E. 6 hs de agitación. F. Detalle de la morfología fibrosa acicular de los cristales de la figura E.

9.5 Discusión de los resultados

Argentina no presenta mayores antecedentes productivos de asbestos, pero existen explotaciones donde la presencia de estos minerales evidencia restos de una actividad de explotación y comercialización quedando desechos de los emprendimientos mineros. Estos materiales fueron utilizados en los ensayos de degradación: crisotilo, proveniente de mina La Bélgica (Córdoba) y los anfíboles de las minas de talco de Mendoza. Estos emprendimientos mineros están ubicados en zonas turísticas importantes y de gran afluencia de visitantes.

Por esta razón se consideró importante usar estos materiales y evaluar la degradación en el tiempo, relacionado la influencia nociva de forma directa o indirecta, en especial a largo plazo, ya que tienen una latencia superior a veinte años (Abú-Shams *et al.* 2005). Oyarzúm *et al.* (2009) exponen, que un yacimiento que contiene una variedad de anfíbol, originalmente no asbestiforme, puede transformarse si el mineral es sometido a tratamiento mecánico (en los procesos de separación de la mena) y posteriormente meteorizarse bajo condiciones de aridez (degradación del material sometido a condiciones naturales), adquiriendo en consecuencia igual peligrosidad.

Mina La Bélgica se encuentra en proximidades de la villa turística Yacanto de Calamuchita. Esta localidad se ha expandido considerablemente en los últimos años y debido a la fácil movilidad que presenta el crisotilo, su dispersión ha abarcado una amplia zona aledaña, tal como pudo reconocerse en el campo. En los ensayos de simulación realizados en laboratorio, se realizaron experiencias para encontrar una relación, por lo menos cualitativa, del alcance que puede esperarse durante la degradación que sufren estos minerales en el ambiente exógeno cuando alcanzan el tamaño crítico, y se tornan dañinos para la salud de las personas, en este caso con aquellas que residen en las proximidades de la localidad. Durante aproximadamente 30 años, mina La Bélgica fue explotada por amianto y sus productos han sido industrializados y comercializados.

En la actualidad existen numerosos productos que aún contienen este material, ya sea productos elaborados y residuos industriales y mineros, perjudiciales para la salud humana realizados con el crisotilo de mina La Bélgica que en cualquiera de estos casos se encuentran en proceso de degradación.

En mina La Bélgica existen escombreras y relaves que están en continuo proceso de degradación. Bernstein *et al.* 2006, exponen que el asbesto puede incorporarse a las aguas

naturales o a la atmósfera, debido a la erosión de la roca de caja o relaves mineros, por los desechos de las plantas de tratamiento. Koumantakis *et al.* (2009) demostraron que el crisotilo generó en el río Aliakmonas y en el lago Polifitos (Italia) una contaminación con contenidos superiores a los establecidos por la EPA, a partir de relaves de una mina abandonada y que las fibras fueron física y químicamente modificadas a lo largo del lecho del río y a su vez, que el pH del agua varió con el incremento del contenido de crisotilo. Los ensayos realizados en medio ácido demostraron que las fibras de crisotilo modificaron su morfología hasta generarse los tamaños críticos para la salud, sin variar su estructura ni composición química.

Los yacimientos de talco de la provincia de Mendoza (Distritos mineros Salamanca y Uspallata) involucran algunos sectores muy ricos en tremolita-actinolita, otros donde se conserva la estructura de la antigorita y localmente se forman venas de crisotilo. La explotación de estos yacimientos generó dificultades en la salud de los operarios y en el medio ambiente circundante, aunque no se conocen estudios sobre la posible contaminación. La mayoría de las plantas de beneficio se encuentran en zonas densamente pobladas del Gran Mendoza. La presencia de estos minerales en las minas de talco ha sido poco mencionada en la bibliografía y su incidencia en la salud humana es desconocida.

Los ensayos realizados cuyos resultados se expresan en este capítulo permitieron determinar una resistencia extrema y permanencia en el medio, no se ve afectada ni modificada su estructura cristalina, aunque los cambios morfológicos y de tamaño, son significativos. Es importante tener en cuenta que estos cambios se generan principalmente por procesos de impacto entre partículas para lo cual se requiere de una cierta densidad mínima de estas en el fluido para que las interacciones ocurran con cierta frecuencia. Es decir, que en un medio natural solo se podría generar esta simulación en depósitos que presenten una gran densidad de estos minerales para que se genere una interacción de los mismos continua, como es el caso de los depósitos de talco con grandes volúmenes de minerales del grupo de los anfíboles, o los depósitos de crisotilo en Córdoba.

La degradación de estos minerales, especialmente la reducción del volumen, es uno de los factores fundamentales por el que las fibras penetran con mayor facilidad en las vías respiratorias y permanecen como material particulado en el polvo atmosférico.

Capítulo 10

TOXICOLOGÍA ENSAYO CON ANIMALES DE LABORATORIO

Existen numerosos estudios a nivel mundial, acerca de la toxicidad que generan los asbestos en la salud humana, relacionados especialmente con enfermedades pulmonares. Algunas de ellas, asbestosis, mesoteliomas y cáncer pulmonar estarían claramente relacionadas y estos minerales al menos las condicionarían y/o las incentivarían. En Argentina no hay antecedentes de trabajos realizados con asbestos de origen nacional.

A fin de evaluar la incidencia de los minerales asbestiformes del grupo de la serpentina (cristolito) y anfíboles (tremolita – actinolita) explotados en nuestro país, minerales de hábito asbestiforme como sepiolita procedentes de yacimientos argentinos y de los actuales sustitutos (fibra de vidrio y cerámica), se experimentó con animales de laboratorio, sometiéndolos a una atmósfera en la que debían inhalar estos materiales.

En este capítulo se presentan los resultados de las experiencias llevadas a cabo con animales de laboratorio, expuestos a la inhalación de minerales asbestiformes de yacimientos argentinos. A su vez se compararon los resultados con los materiales que en la actualidad se utilizan como sustitutos.

10.1 Métodos específicos

Los materiales fueron previamente molidos en mortero de ágata y llevadas a tamaño menor a 3µm. Todas las secciones de los ensayos fueron regidas por guías propuestas por la OECD (Organization for Economic and Development, www.oecd.org) y por la subdivisión de EHS (The Environment, Health and Safety, www.ehso.com). Estas son organizaciones intergubernamentales que representan a 30 países industrializados en Norte América, Europa, Asia y la región del Pacífico. Cada etapa del análisis fue realizada según la Series on Testing and Assessment N°39, de la OECD: Guidance Document on Acute Inhalation Toxicity Testing (<http://www.oecd.org/dataoecd>), donde se normalizan las condiciones de simulación de corriente de aire e inhalación de material tóxico en animales (OECD 2009).

10.1.1 Empleo de animales de laboratorio y diseño del ensayo

En el diseño y ejecución de experimentos con animales de laboratorio existen principios éticos, que preconizan que el uso de modelos animales es aceptable solamente si contribuye en forma efectiva al desarrollo de conocimientos y, principalmente, debe hacerse apreciando el valor de estas especies y asegurando el cumplimiento de las 3R: refinamiento, reducción y reemplazo (Balls 2009). Todos los animales utilizados en este trabajo fueron criados, controlados y experimentalmente manejados según las recomendaciones de las “buenas prácticas en el uso de animales de laboratorio (Nicklas *et al.* 2002).

Existen diversas líneas de pensamiento que justifican o rechazan la investigación con animales. Ésta se justifica por el beneficio que supone para el ser humano, siempre que se tienda a eliminar el sufrimiento (Ferdowsian 2011). Por otro lado, se considera que toda investigación con animales supone un dilema moral: mientras su uso es necesario para hallar la forma de curar enfermedades humanas, también se los trata en forma moralmente equivocada. Además, desde el punto de vista abolicionista se considera que cualquier investigación que cause dolor, sufrimiento y angustia sobre los animales con capacidades cognitivas, es equivocada, por lo que debería evitarse toda investigación en animales excepto que sea para beneficio humano (Ferdowsian 2011).

Para garantizar el mejor tratamiento posible, se han establecido múltiples reglamentaciones, acuerdos, postulados, leyes y consensos. Para su cumplimiento, se exige que cada institución establezca un Comité Institucional para el Cuidado y Uso de Animales de Laboratorio (CICUAL), que supervise, examine y vigile cada posible experimento. Estos comités deben incluir miembros de la comunidad científica, un bioeticista, un miembro lego y un veterinario o experto en animales de experimentación (Nicklas *et al.* 2002). En este trabajo de tesis los animales utilizados en las diferentes experiencias (ratones), fueron tratados cumpliendo con las buenas prácticas en el tratamiento de animales de experimentación (*Guide for the Care and Use of Laboratory Animals. Institute of Laboratory Animal Resources Commission on Life Sciences 1996*).

Para la experiencia se utilizaron 60 ratones (30 hembras y 30 machos) de 8 semanas de edad (rango tolerable entre seis y diez semanas), sanos al examen físico, expuestos a 12 horas de luz artificial de 6:00 a 18:00, y 12 horas de oscuridad de 18:00 a 6:00, a presión atmosférica, sometidas a un rango de temperatura de entre 25 y 30°C y a un 40 a 70% de

humedad, con ventilación adecuada (15 cambios de aire por hora como mínimo), alimentados ad libitum con comida comercial y agua corriente filtrada. Los animales fueron manipulados manualmente, evitando el stress al máximo.

Para ser incluidos en este estudio los animales debieron cumplir con todos los criterios que se detallan a continuación: sexo femenino y masculino, pesar 21 gramos +/- 1ds, ocho semanas de edad (rango tolerable entre seis y diez semanas), no presentar ninguna enfermedad previa ni actual, no haber sido sometido a ningún tratamiento previo aún intrauterino, examen físico normal. Cualquiera de las siguientes situaciones se consideraron criterios para excluir al animal de este estudio: anormalidad física, alteraciones del comportamiento, dificultad para alimentarse, hematocrito menor a 40 %, leucocitos mayor a 10000/mm³ y menor a 3500/mm³.

Los animales fueron divididos en grupos de 10 (5 hembras y 5 machos), para la exposición a los diferentes materiales. Para cada grupo de experiencia se utilizaron dos jaulas vivienda (con 5 ratones en cada una) y dos cámaras de simulación.

Según las guías de inhalación propuestas por la OECD, el tiempo de exposición al material fue de 4 hs en total con lapsos de exposición de 16 minutos diarios en dos turnos (8:00 y 13:00 hs). El período de observación de cada grupo de exposición fue de 14 días con un rango de concentración 0,2 gr de material a tiempo constante.

Para la experiencia, los ratones se movilaron hacia las cámaras de inhalación (Figura 10.1). Estas consisten en dos recipientes de plástico de tamaño similar a las jaulas de vivienda, con una abertura donde pasó el suministro de aire y material molido. Se trabajó con un caudal de aire constante suministrado por un compresor de 24 libras por pulgada, equivalentes a 160 litros de aire y 50 mg de muestra/L. Los animales fueron manipulados manualmente, evitando el stress al máximo.

Durante la experiencia se consideraron medidas de protección personal: se trabajó con indumentaria de protección (guardapolvo, cofia, barbijo, guantes, cubrebotas, etc) y los residuos se descartaron como residuos patogénicos.

La información obtenida de los diferentes grupos en estudio se registró empleando un sistema de parte diarios e historia clínica. Al finalizar el período de tratamiento, los animales fueron anestesiados y sacrificados. A partir de esto se obtuvo el sistema traqueo pulmonar en bloques de parafina. Se prepararon cortes de 5µm de espesor y se tiñeron según la técnica de hematoxilina y eosina y tricómico de Masson para evaluar el tejido conectivo. Los análisis durante la autopsia y estudios de los preparado histopatológicos

fueron realizados conjuntamente con el Dr. en bioquímica Ariel Gandini perteneciente al Departamento de biología, bioquímica y farmacia de la UNS.



Figura 10.1: Cámaras de inhalación de los animales.

Para la obtención de imágenes de los preparados histológicos, se utilizó un microscopio Olympus BX51 con una cámara digital Olympus C7070. Se estudiaron 10 campos al azar, evaluando cambios en la morfología del tejido pulmonar. Se empleó un score de histoquímica para evaluar la intensidad de tinción del tricrómico de Masson. Se consideró negativo (0) cuando menos del 10 % de todos los campos presentaron reacción a la tinción; positivo leve (1) cuando la expresión estuvo entre 10 y 25% en todos los campos evaluados; positivo moderado (2) cuando el porcentaje se encontraba entre 26 y 75% y positivo fuerte (3) cuando más del 75% de los campos evaluados así lo presentaba como se muestra en la Figura 10.2. Se empleó ANOVA de una vía para comparar los grupos en estudio.

Los datos macroscópicos se analizaron empleando los test Chi cuadrado, t-students y ANOVA de una vía. Se empleó el software GraphPad Prism para la evaluación de los datos. Se consideraron diferencias significativas con $p < 0,05$.

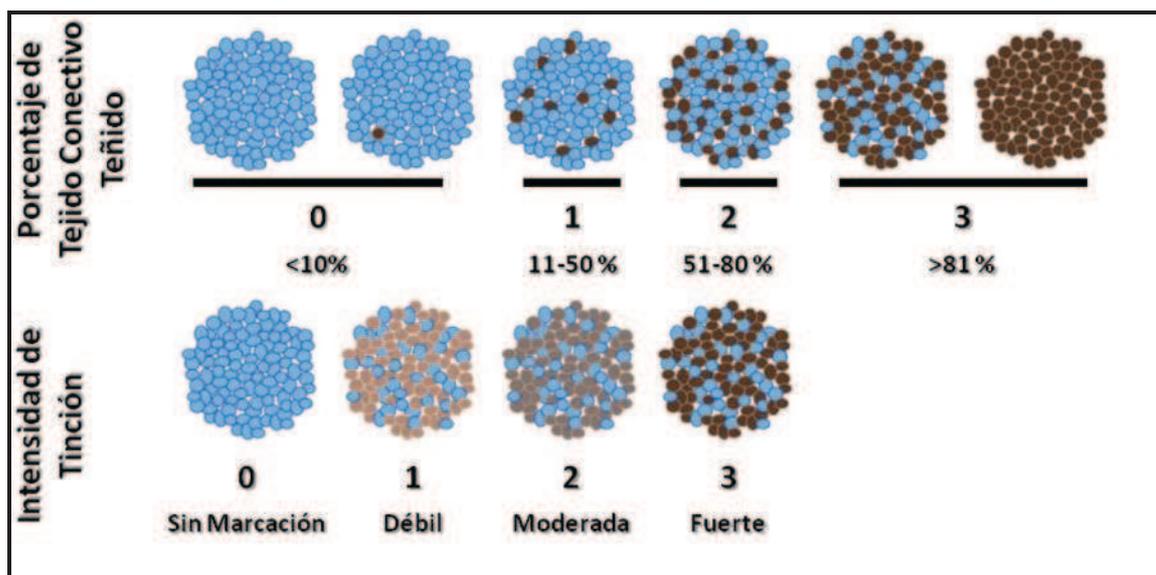


Figura 10.2: Evaluación por el método de tinción tricrómico de Masson. TRS = Porcentaje de tejido conectivo teñido por intensidad de tinción.

10.2 Observaciones durante la experiencia y análisis macroscópico

10.2.1 Anfíboles

Durante la experiencia con minerales del grupo de los anfíboles, los animales mostraron molestias en sus narices desde el comienzo, las que luego se hicieron extensivas al resto del cuerpo con el transcurso de los días. Esto se visualizó por el rascado casi continuo. Las hembras se agitaban más que los machos. A partir del séptimo día se observó un comportamiento agresivo en especial en los machos, el que se fue intensificando con el tiempo de ensayo, llegando a afectar el pelaje.

El anfíbol dentro de la cámara de inhalación se movilizó con relativa facilidad, las partículas más pequeñas fueron las más fácilmente removidas de los tubos desde donde se dispersaba la muestra quedando retenidas las de mayor tamaño. Dentro de la cámara se generaba una nube densa de color blanquecino, casi imperceptible al ojo humano que permanecía en el interior, aún luego de finalizada la experiencia.

Luego de 14 días de exposición los animales fueron sacrificados. En la autopsia se observó que el organismo de las hembras presentaba menos signos de incidencia. No se produjeron alteraciones morfológicas externas visibles, en los órganos abdominales ni

torácicos. Los pulmones tenían color normal, rosado y crepitante. Sólo el de una hembra presentó un color diferente (blanquecino grisáceo).

Todos los machos mostraron signos de alteración macroscópica externa e interna. En un ejemplar se observaron Petequias con escoriaciones en el omóplato izquierdo. Otros ejemplares machos, presentaron los pulmones con un color rosado más oscuro que el normal. En estos se registraron Petequias de color rojo, con bordes muy marcados y uniformes en la región del hidio (zona por donde entran los vasos sanguíneos). En otros se observaron alteraciones externas como Petequias y escoriaciones en el lomo y pata izquierda. La grasa subcutánea se vió disminuida. En la Tabla 10.1 se resumen los resultados obtenidos.

Mineral	Animal	Peso		Alteración externa	Alteración interna	Peso pulmón	Petequias
		Inicial	Final				
Anfíboles	AH 1	24,8	30,5	No	No	0,3	No
	AH 2	30,6	32,1	No	No	0,5	No
	AH 3	31	33,7	No	Si	0,5	No
	AH 4	26,6	28	No	No	0,5	No
	AH 5	28,2	30,3	No	No	0,2	No
	AM 1	36	38,6	Si	Si	0,4	Si
	AM 2	37,4	41,1	No	Si	0,5	Si
	AM 3	35,3	35,5	Si	Si	0,4	Si
	AM 4	35,6	37,4	No	Si	0,4	Si
	AM 5	36,1	37,9	Si	No	0,4	No

Tabla 10.1: Observaciones macroscópicas de los animales expuestos a la inhalación de anfíboles. AH: hembra, AM: macho.

10.2.2 Fibra de vidrio

Con fibra de vidrio el ensayo se desarrolló con normalidad, pero a diferencia del anfíbol, este material presenta muy bajo peso específico y la nube generada durante cada exposición, fue muy densa y extremadamente molesta para los animales.

Desde el primer día mostraron molestias continuas, rascados en sus narices y cuerpo. Se observaron muy alterados y agitados durante cada ensayo. A partir del quinto día de experiencia, los machos comenzaron a generar peleas continuas, hasta lastimarse y alterar su pelaje. Esto se incrementó con el tiempo de ensayo. Luego de la experiencia, en

ninguno de los animales expuestos se registraron alteraciones macroscópicas externas ni internas. En la Tabla 10.2 se resumen los resultados obtenidos.

Mineral	Animal	Peso		Alteración externa	Alteración interna	Peso pulmón	Petequias
		Inicial	Final				
Fibra de vidrio	FVH 1	29,5	31,4	No	No	0,3	No
	FVH 2	28,5	30,4	No	No	0,3	No
	FVH 3	28,4	30	No	No	0,2	No
	FVH 4	26,3	27,8	No	No	0,3	No
	FVH 5	30	31,8	No	No	0,4	No
	FVM 1	35,1	36,1	No	No	0,3	No
	FVM 2	36,1	37,1	No	No	0,4	No
	FVM 3	34,6	36,5	No	No	0,4	No
	FVM 4	33,6	36,7	No	No	0,4	No
	FVM 5	33,8	36,9	No	No	0,3	No

Tabla 10.2: Observaciones macroscópicas de los animales expuestos a la inhalación de fibra de vidrio. FVH: hembra, FVM: macho.

10.2.3 Crisotilo

Al comenzar la experiencia se observó que el crisotilo presentaba más resistencia a volar debido al aglutinamiento natural de las fibras. Los animales mostraron molestias en sus narices y cuerpo, sin embargo no se observó marcada excitación ni peleas continuas en los machos durante la inhalación como ocurrió con los materiales mencionados anteriormente.

A partir de las observaciones macroscópicas se puede decir que las hembras no presentaron alteraciones visibles, sus órganos se encontraban in situ y los pulmones rosados y crepitantes. Se observaron 3 petequias muy pequeñas y de color rojo oscuro en los pulmones de una hembra y en otro ejemplar, un derrame en los pulmones que nace desde la zona hiliar hacia el lóbulo superior del pulmón izquierdo.

Los machos en general sólo presentaron alteraciones internas, no se observaron trastornos superficiales en la piel. De 4 ejemplares, si bien los pulmones se ven normales, de color rosado, 3 de ellos presentan algunas petequias de reducido tamaño en la zona pulmonar y en el cuarto se observan estas mismas pero más grandes y gruesas. En la Tabla 10.3 se resumen los resultados mencionados.

Mineral	Animal	Peso		Alteración externa	Alteración interna	Peso pulmón	Petequias
		Inicial	Final				
Crisotilo	CH 1	30,5	34,1	No	No	0,2	No
	CH 2	27,5	28,9	No	No	0,3	No
	CH 3	28,7	31	No	No	0,3	No
	CH 4	27,3	29,8	No	Si	0,2	Si
	CH 5	29,1	30,1	No	Si	0,3	Si
	CM 1	36,2	37,8	No	Si	0,3	Si
	CM 2	37,5	38,8	No	Si	0,3	Si
	CM 3	34,8	36,6	No	No	0,4	No
	CM 4	34,6	36,8	No	Si	0,5	Si
	CM 5	32,1	33,3	No	Si	0,3	Si

Tabla 10.3: Observaciones macroscópicas de los animales expuestos a la inhalación de crisotilo. CH: hembra, CM: macho.

10.2.4 Sepiolita

La sepiolita es un mineral que presenta bajo peso específico, lo que generó una nube relativamente densa y blanquecina en las cabinas de inhalación durante toda la experiencia. No se observó alteración en el comportamiento de los animales aunque, con el tiempo de exposición, se incrementó el rascado de las narices.

En el análisis macroscópico se observó que todos los animales, tanto hembras como machos, presentaron alteraciones internas tales como petequias en ambos pulmones, aunque en menor cantidad en las hembras. No se observaron alteraciones externas ni morfologías diferentes. En las hembras se observaron petequias en ambos pulmones con pequeñas zonas circulares enrojecidas, aunque en general permanecieron rosados y crepitantes.

Los machos, no mostraron alteraciones morfológicas externas y sus órganos permanecieron in situ aunque se reconocieron petequias rojas en ambos pulmones. En la Tabla 10.4 se resumen los resultados obtenidos.

10.2.5 Fibra cerámica

La fibra cerámica, al igual que la fibra de vidrio, es un material altamente volátil y fácilmente dispersable por lo que durante el ensayo se generó una nube bastante densa del material molido. Los animales durante toda la experiencia se comportaron con normalidad

y no se registraron decesos. Los machos presentaban una mayor excitación y hacia finales de la experiencia se volvieron más difíciles de controlar.

En cuanto a las observaciones macroscópicas realizadas, posteriores a la muerte de los animales, no se registraron alteraciones macroscópicas externas ni internas, cambios morfológicos, signos de alteración interna ni petequias en los pulmones. Los resultados fueron similares en hembras y machos.

Sólo se observó una zona más rojiza que lo normal en el pulmón izquierdo de un ejemplar hembra, una lesión anal y petequias en la pata trasera derecha en un ejemplar macho. Este último presentaba un abdomen agudo y vejiga inflamada.

Mineral	Animal	Peso		Alteración externa	Alteración interna	Peso pulmón	Petequias
		Inicial	Final				
Sepiolita	SH 1	27,5	29,3	No	Si	0,3	Si
	SH 2	28,3	30,9	No	Si	0,2	Si
	SH 3	28,9	31,1	No	Si	0,2	Si
	SH 4	28,3	31,2	No	Si	0,3	Si
	SH 5	27,5	29,3	No	Si	0,3	Si
	SM 1	30,2	33,2	No	Si	0,4	Si
	SM 2	34,8	37,4	No	Si	0,4	Si
	SM 3	36,1	38,4	No	Si	0,3	Si
	SM 4	33,6	35,8	No	Si	0,4	Si
	SM 5	34,1	35,6	No	Si	0,4	Si

Tabla 10.4: Observaciones macroscópicas de los animales expuestos a la inhalación de sepiolita. SH: hembra, SM: macho.

Mineral	Animal	Pesaje		Alteración Externa	Alteración Interna	Pesaje pulmón	Petequias
		Inicial	Final				
Fibra cerámica	FCH 1	28,5	31,2	No	No	0,3	No
	FCH 2	30,4	32,3	No	Si	0,3	No
	FCH 3	28,7	30,4	No	No	0,4	No
	FCH 4	26,3	27,6	No	No	0,2	No
	FCH 5	27,5	30,3	No	No	0,3	No
	FCM 1	34,9	37,2	Si	No	0,4	No
	FCM 2	37,5	39,1	No	No	0,4	No
	FCM 3	35,3	37,8	No	No	0,3	No
	FCM 4	35,9	37,5	No	No	0,4	No
	FCM 5	37,1	39,8	No	Si	0,3	No

Tabla 10.5: Observaciones macroscópicas de los animales expuestos a la inhalación por fibra cerámica. FCH: Hembra, FCM: Macho.

10.3 Estudio histopatológico de los tejidos respiratorios

El material estudiado corresponde a las vías respiratorias inferiores (tráquea, bronquios y pulmones) de todos los animales expuestos a los diferentes materiales ya mencionados. Se observaron diferencias en la cantidad de tejido conectivo del tejido pulmonar y la presencia de macrófagos alveolares. En la Figura 10.3 se muestra campos histológicos representativos de los grupos en estudio. En la Figura 10.3A se observa el corte del pulmón de un animal el cual no fue expuesto a asbestos y/o sustitutos, lo que se denominó control.

Una de las características más llamativas es la pérdida de las características típicas del tejido pulmonar con aumento de polimorfismo nuclear, como se puede observar en la Figura 10.3B y C que corresponden al pulmón proveniente de un animal expuesto a tremolita y crisotilo respectivamente (Las flechas blancas indican el engrosamiento de la pared alveolar por aumento del tejido conectivo). La Figura 10.3D muestra una sección histológica de un pulmón de un animal con exposición a sepiolita, 10.3E corresponde a un pulmón de un animal expuesto a fibra cerámica y 10.3F a fibra de vidrio.

El estudio microscópico de los tejidos normales permitió observar menor cantidad de tejido conectivo con respecto a los otros grupos en estudio TRS (porcentaje de tejido conectivo teñido por intensidad de tinción) = 0,2 (media = 0,5 rango (0-1)). El grupo expuesto a tremolita presentó un TRS= 4,7 (media = 4,7 y rango (3-6)) mostrando diferencias significativas con relación al tejido normal ($p < 0,0001$). Los animales expuestos a crisotilo también mostraron en sus pulmones mayor cantidad de tejido conectivo con un TRS = 2 (media = 2 y rango (0-4)). Este grupo también mostró diferencias significativas con respecto al grupo control ($p = 0,0075$). Los otros grupos no mostraron diferencias en la cantidad de tejido conectivo con respecto al grupo control (fibra de vidrio TRS = 0,2 media = 0,5 rango (0-1) $p = 0,3434$; sepiolita TRS = 0,8 media = 0,8 rango (0-2) $p = 0,1382$ y fibra cerámica TRS = 0,8 media = 0,8 rango (0-2) $p = 0,2729$) (Figura 10.4).

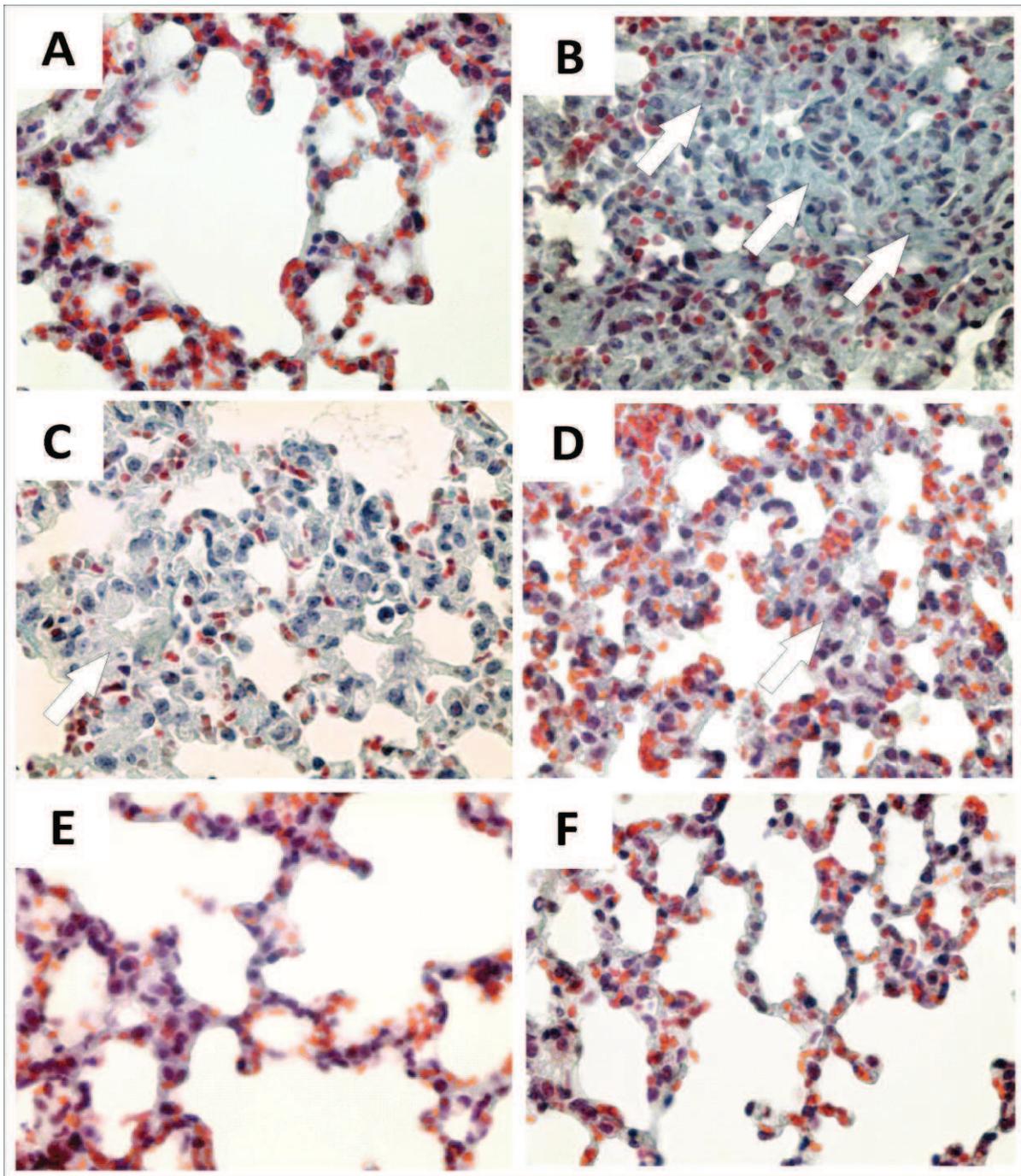


Figura 10.3: Secciones representativas de los pulmones estudiados. (Fotomicrografías x 400 aumentos totales). A. Sección histológica de un pulmón de un animal que no fue expuesto a asbestos y/o sustitutos. B. Imagen de un pulmón proveniente de un animal expuesto a tremolita. Las flechas en blanco indican el engrosamiento de la pared alveolar por aumento del tejido conectivo. C. Sección histológica de un pulmón de un animal expuesto a crisotilo. D. Sección histológica de un pulmón de un animal con exposición a sepiolita. E. Pulmón expuesto a fibra cerámica. F. Sección representativa de un pulmón de un animal expuesto a fibra de vidrio.

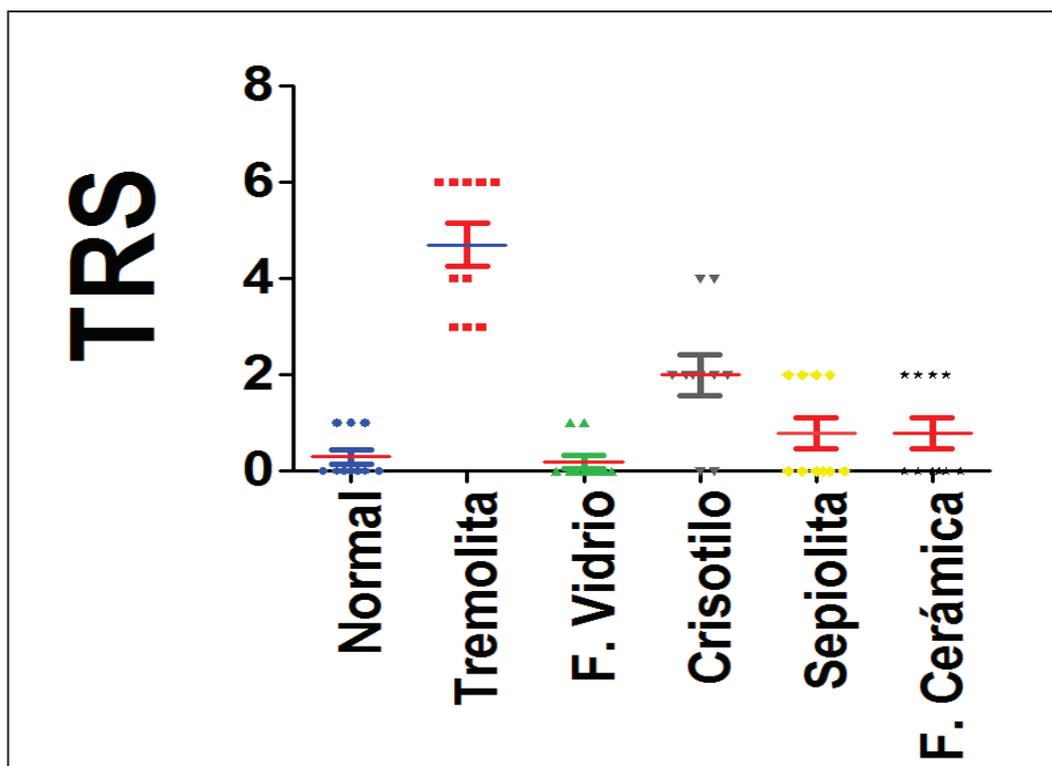


Figura 10.4: Análisis del tejido conectivo mediante el método tricrómico de Masson y el criterio de TRS.

10.4 Análisis y discusión de los resultados

Durante la experiencia se registraron distintos datos clínico patológicos que se resumen en la Tabla 10.6. Los animales de los diferentes grupos no mostraron alteraciones significativas en su comportamiento.

Para el análisis de la información se dividieron los grupos en cuartiles y se trabajó en forma gráfica. El rojo indica los valores más bajos al promedio y los amarillos superiores. Los cuadros sin color corresponden a los intermedios (Tabla 10.6).

Se observa que el grupo control fue el que más aumentó de peso y en segundo lugar los tratados con sepiolita. Con el objeto de determinar si existen diferencias significativas entre las ganancias de peso, se realizó un ANOVA de una vía. En la Tabla 10.7 y Figura 10.5 se muestran los resultados obtenidos que indican que existen diferencias significativas entre la ganancia de peso del grupo control y los tratados con los materiales asbestiformes y sustitutos, sin embargo no se encontraron diferencias entre los grupos tratados.

Animal	Peso (gr)		Diferencia	Alteración Externa	p	Alteración Interna	p	Pesaje pulmón	p	Petequias
	Inicial	Final								
QH 1	32,2	33,9	1,7	No		No		0,4		0
QH 2	31,5	32,6	1,1	No		No		0,5		0
QH 3	29	32,8	3,8	No		No		0,4		0
QH 4	34,3	37,9	3,6	No		No		0,5		0
QH 5	33,6	36,4	2,8	No		No		0,4		0
QM 1	43	46,4	3,4	No		No		0,5		0
QM 2	36	41,2	5,2	No		No		0,4		0
QM 3	40,1	43,3	3,2	No		No		0,4		0
QM 4	37	39,9	2,9	No		No		0,6		0
QM 5	35	39,6	4,6	No		No		0,5		0
AH 1	24,8	30,5	5,7	No		No		0,3		0
AH 2	30,6	32,1	1,5	No		No		0,5		0
AH 3	31	33,7	2,7	No		Si		0,5		0
AH 4	26,6	28	1,4	No		No		0,5		0
AH 5	28,2	30,3	2,1	No		No		0,2		0
AM 1	36	38,6	2,6	Si		Si		0,4		3
AM 2	37,4	41,1	3,7	No		Si		0,5		5
AM 3	35,3	35,5	0,2	Si		Si		0,4		5
AM 4	35,6	37,4	1,8	No		Si		0,4		6
AM 5	36,1	37,9	1,8	Si	0,0603	No	0,0098	0,4	0,2098	0
FVH 1	29,5	31,4	1,9	No		No		0,3		0
FVH 2	28,5	30,4	1,9	No		No		0,3		0
FVH 3	28,4	30	1,6	No		No		0,2		0
FVH 4	26,3	27,8	1,5	No		No		0,3		0
FVH 5	30	31,8	1,8	No		No		0,4		0
FVM 1	35,1	36,1	1	No		No		0,3		0
FVM 2	36,1	37,1	1	No		No		0,4		0
FVM 3	34,6	36,5	1,9	No		No		0,4		0
FVM 4	33,6	36,7	3,1	No		No		0,4		0
FVM 5	33,8	36,9	3,1	No		No	1	0,3	0,0005	0
CH 1	30,5	34,1	3,6	No		No		0,2		0
CH 2	27,5	28,9	1,4	No		No		0,3		0
CH 3	28,7	31	2,3	No		No		0,3		0
CH 4	27,3	29,8	2,5	No		Si		0,2		3
CH 5	29,1	30,1	1	No		Si		0,3		2
CM 1	36,2	37,8	1,6	No		Si		0,3		4
CM 2	37,5	38,8	1,3	No		Si		0,3		4
CM 3	34,8	36,6	1,8	No		No		0,4		0
CM 4	34,6	36,8	2,2	No		Si		0,5		3
CM 5	32,1	33,3	1,2	No		Si	0,0034	0,3	0,0005	3
SH 1	27,5	29,3	1,8	No		Si		0,3		2
SH 2	28,3	30,9	2,6	No		Si		0,2		3
SH 3	28,9	31,1	2,2	No		Si		0,2		2
SH 4	28,3	31,2	2,9	No		Si		0,3		3
SH 5	27,5	29,3	1,8	No		Si		0,3		2
SM 1	30,2	33,2	3	No		Si		0,4		3
SM 2	34,8	37,4	2,6	No		Si		0,4		2
SM 3	36,1	38,4	2,3	No		Si		0,3		3
SM 4	33,6	35,8	2,2	No		Si		0,4		3
SM 5	34,1	35,6	1,5	No		Si	0	0,4	0,0005	1
FCH 1	28,5	31,2	2,7	No		No		0,3		0
FCH 2	30,4	32,3	1,9	No		Si		0,3		0
FCH 3	28,7	30,4	1,7	No		No		0,4		0
FCH 4	26,3	27,6	1,3	No		No		0,2		0
FCH 5	27,5	30,3	2,8	No		No		0,3		0
FCM 1	34,9	37,2	2,3	Si		No		0,4		0
FCM 2	37,5	39,1	1,6	No		No		0,4		0
FCM 3	35,3	37,8	2,5	No		No		0,3		0

Tabla 10.6: Resumen de los resultados clínico patológicos. Q: grupo control, A: anfíbol, FV: fibra de fibrio, C: crisotilo, S: sepiolita, FC: fibra cerámica. En todos los grupos M: macho, H: hembra y el número indica los diferentes animales estudiados.

Con respecto el peso de los pulmones y las Petequias se calculó la frecuencia de cada valor y se tomó la mediana. A partir de esos resultados, los que son menores (a la mediana) se indican en rojo, los mayores en amarillo y los blancos son los intermedios.

Los ratones machos del grupo anfíboles, presentaron Petequias y escoriaciones en sus piel, características patológicas que no fueron observadas en el resto de los animales bajo estudio. A pesar de estas reacciones dérmicas esto no se contrastó con diferencias significativas comparando con el grupo control en un test Chi cuadrado. Sólo un animal del grupo de fibra cerámica presentó alteraciones externas en la región inguinal, que no afectó a su calidad de vida.

El estudio in vitro de los órganos no mostró alteraciones significativas en la mayoría, a excepción de los pulmones. Los animales de los grupos anfíboles, crisotilo y sepiolita, presentaron alteraciones macroscópicas con características similares a Petequias, no observadas en el resto de los grupos de minerales ni en el grupo control. Se realizó un test estadístico t-student con los pesos de los pulmones. En la Tabla 10.6 se observa que fueron significativamente menores en los grupos fibra de vidrio, crisotilo, sepiolita y fibra cerámica con relación al grupo control, aunque los pesos de los pulmones de los ratones correspondientes al grupo anfíboles no mostraron diferencias significativas en el pesaje en relación al grupo control.

F.V.	SC	gl	CM	F	p-valor
Trat	12,4768	5	2,4954	2,763	0,0271
Error	48,769	54	0,9031		
Total	61,2458	59			

Se hallaron diferencias entre los aumentos de pesos ($p < 0.05$)

Tratamiento	Medias	n	Resul DMS 5%
Control	3,23	10	b
Anfíboles	2,35	10	a
Fibra de Vidrio	1,88	10	a
Crisotilo	1,89	10	a
Sepiolita	2,29	10	a
Fibra Cerámica	2,11	10	a

Letras distintas indican diferencias significativas ($p < 0.05$)

Tabla 10.7. Análisis estadístico de la ganancia de peso. ANOVA simple.

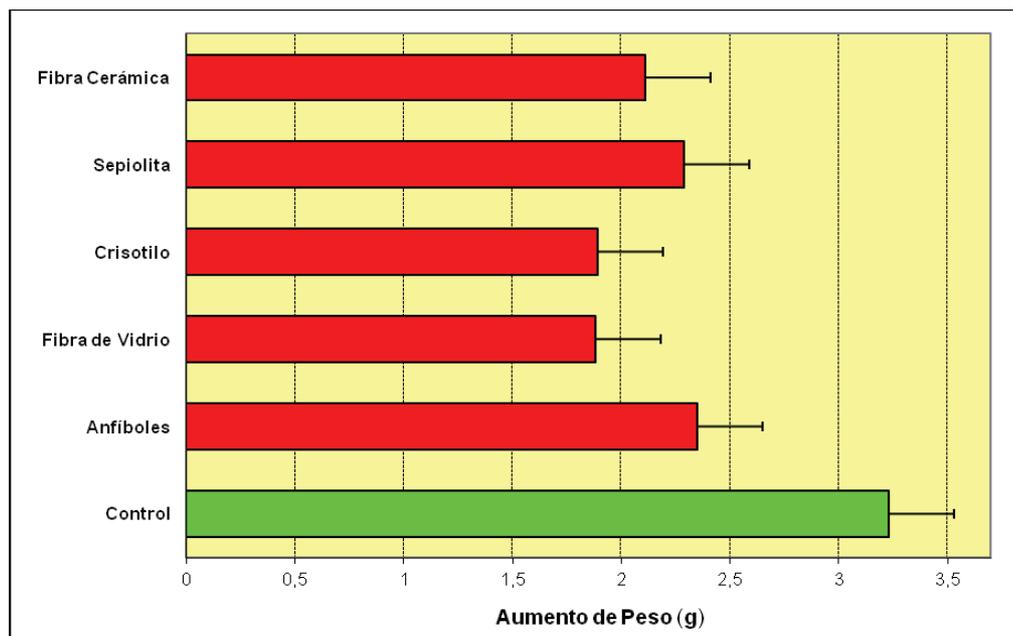


Figura 10.5: Comparación del aumento de peso entre los animales del grupo control y los sometidos a los diferentes tratamientos.

Los estudios con animales de laboratorio, generalmente son utilizados para identificar la peligrosidad de determinados materiales posiblemente tóxicos. La extrapolación de los datos de animales a los humanos, es un objetivo difícil en el caso de los asbestos ya que poseen variables complejas como es el tamaño y la morfología, que influyen en la determinación del riesgo y la peligrosidad. En este apartado se utilizaron materiales muy diversos, los cuales presentaban variaciones entre sí, como su composición química, morfología y yacencia, con el objetivo de realizar una comparación entre asbestos y sustitutos. Algunos de estos, como los anfíboles, crocidolita, amosita o tremolita son patógenos en cortos períodos de tiempo de exposición (menos de un año) y otras formas como el crisotilo, son patógenos sólo después de un largo período de tiempo de exposición (Van Oss *et al.* 1999). En esta experiencia se observa que de todos los materiales utilizados, los anfíboles generaron un daño mayor y un desarrollo incipiente de carcinogénesis en comparación con los otros materiales y más precisamente con el crisotilo, con el cual se generó un menor engrosamiento del tejido conectivo. Es decir que estos resultados coinciden con los trabajos expuestos por Rowlands *et al.* (1982), Albin *et al.* (1994), Bernstein *et al.* (2005) entre otros, quienes demostraron en animales de experimentación, que las fibras de crisotilo generan bajos niveles de agresión en comparación con los anfíboles.

A su vez existen controversias toxicológicas relacionadas con la morfología de los anfíboles. Davis *et al.* (1991) realizaron un estudio en el que demostraron que la diferente morfología de tremolita (asbestiforme y no-asbestiforme fibrosa) produce carcinogénesis, con diferente grado de agresividad. La razón subyacente es que los fragmentos de clivaje, cuando se inhalan, parecen ser menos perjudiciales que las fibras (Davis *et al.* 1991). OSHA (1992) expone que no hay conclusiones suficientes para afirmar que un hábito asbestiforme de actinolita-tremolita puede provocar condiciones adversas para la salud. Sin embargo en este trabajo se expuso a los animales a la inhalación de anfíboles de morfologías asbestiformes y no asbestiformes (hábitos prismáticos, tabulares y fragmentos de clivaje) y éstas provocaron incidencia en la salud.

Teniendo en cuenta que la exposición no fue prolongada y que la inhalación no fue continua, los resultados obtenidos fueron positivos mostrando alteraciones internas especialmente en ratones expuestos a actinolita-tremolita y crisotilo. Estos dos materiales fueron extraídos de minas de Argentina, que durante décadas se mantuvieron en explotación, por lo que el personal que trabajó en ellos han estado expuestos a este tipo de riesgo.

Capítulo 11

TRATAMIENTOS PARA EL USO Y APLICACIÓN DE SEPIOLITA

La sepiolita posee una amplia gama de aplicaciones industriales derivadas principalmente de sus propiedades absorbentes, reológicas y catalíticas que se basan en su estructura, área superficial, porosidad, morfología y composición.

Los resultados obtenidos en los estudios toxicológicos llevados a cabo con ratones de laboratorio para discernir algunas dudas acerca de su peligrosidad, permitieron concluir que el mineral no es nocivo para la salud. Por ello se estudiaron posibles aplicaciones industriales con sepiolitas argentinas ya que en la actualidad todo el material utilizado proviene de importación.

Para los ensayos se utilizó la sepiolita de mina La Adela (Prov. de Río Negro) ya que presenta gran distribución areal, es de fácil acceso y extracción.

A nivel mundial este mineral posee muchas aplicaciones y principalmente se ha utilizado como un sustituto del asbesto. Teniendo en cuenta que la performance de las aplicaciones de sepiolita mejoraría aún más si las fibras presentaran un alto grado de pureza, se plantea la necesidad de la búsqueda de métodos de purificación y disgregación que permitan la obtención de fibras nanométricas puras, sin reducir significativamente la longitud de las mismas. Esto permitiría reemplazar el mineral que actualmente se importa por un recurso propio inexplorado en la actualidad. Se considera que es necesario definir sus aptitudes tecnológicas e industriales y condiciones geológicas de yacencia, antes de iniciar planes de exploración para ubicar los depósitos.

Para la purificación y disgregación del material experimental se analizaron comparativamente los resultados obtenidos mediante diferentes métodos como liofilización, ultrasonido y ataque ácido. Para tal fin, la comparación se llevó a cabo a partir de la caracterización del mineral antes y después de cada tratamiento por microscopía electrónica y óptica, difracción de rayos X, espectroscopía de infrarrojo y análisis térmico.

A su vez se estudiaron geles de sepiolita que son el resultado de la disgregación de paquetes de fibras en un fluido (solvente acuoso u orgánico), con la ayuda de ultrasonido. De esta forma, se genera una red tridimensional entrecruzada de fibras disgregadas,

dispersas homogéneamente. En este capítulo se estudia la estabilidad de geles de sepiolita frente a esfuerzos de corte mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). En tal sentido, se compara el aspecto general del entrecruzamiento fibroso, la disposición de huecos en la red y la uniformidad de distribución espacial en las muestras sometidas a esfuerzos de corte respecto de la muestra inicial.

11.1 Métodos específicos

Para la liofilización se utilizó un equipo Rificor a -50°C , alcanzando un vacío de 0,009 mmHg durante 50 hs (Figura 11.1A). Este es un proceso de deshidratación de productos en vacío donde no ocurre la evaporación del agua a partir del estado líquido, sino que se genera la sublimación del hielo. Como resultado de este proceso se obtiene un material seco pero con todas las características del producto original. El objetivo de su empleo es producir el congelamiento del agua alojada en los canales “zeolíticos” de la sepiolita, por ende provocar un aumento de volumen y separar los “paquetes” de fibras manteniendo su longitud original. Para ello se introdujo 1 g de sepiolita en el liofilizador a -50°C , alcanzando un vacío de 0,009 mmHg y durante 50 hs. La muestra se analizó directamente como sale del liofilizador.

El equipo de ultrasonido es un Ultrasonic Cleaner Testlab con controlador de temperatura durante 40 hs a temperatura ambiente (Figura 11.1B). Se utilizó 1g de sepiolita, se saturó con agua y se expuso a ultrasonido por 40 horas a temperatura ambiente. Luego, la muestra se secó en estufa de vacío a 70°C por 48 hs, hasta peso constante.

Para el ataque ácido se utilizó 1 g de sepiolita y se puso en contacto con 100 ml de ácido durante 2 horas, con agitación magnética constante. Para este tratamiento se eligieron: ácido clorhídrico (HCl) 5 v/v% y ácido acético (CH_3COOH) 5 v/v%. Una vez concluidos los tratamientos, las fibras de sepiolita se lavaron varias veces con agua destilada para eliminar el ácido remanente y se filtraron. Se secaron en estufa de vacío a 70°C por 48 hs, hasta peso constante. Los esfuerzos de corte sobre los geles se aplicaron en un reómetro AR-G2 (TA Instruments), con un sistema “taza-plato” con una deformación final de 0,5%, barriendo un rango de frecuencias de 0,01-100 rad/s (Figura 11.1C).



Figura 11.1: A. Liofilizador. B. Ultrasonido. C. Reómetro.

Para obtener un buen mezclado de las nanofibras con el polipropileno, los pellets fueron molidos en un molino rotativo triturador de plástico. Compuestos con 0, 1 y 3% en peso de cada muestra de sepiolita (argentina y española) se prepararon en un mini-mezclador maxwell Atlas Molder. Se mezcló a 200°C a 5 rpm durante de 10 min. Luego se inyectaron, utilizando la misma máquina, directamente en un molde rectangular de dimensiones 13x76x1,60 mm. Para analizar el efecto nucleante de la sepiolita en la cristalización del polipropileno, se llevó a cabo un análisis térmico bajo condiciones dinámicas con un calorímetro diferencial de barrido Perkin Elmer Pyris 1. Los ensayos se realizaron bajo atmósfera de nitrógeno y con una velocidad de enfriamiento/calentamiento de 10°C/min, desde 30 a 220°C. Los valores de temperatura y entalpía de fusión y cristalización fueron obtenidos a partir del software Pyris 9.0. El grado de cristalinidad de la matriz se obtuvo a partir del cálculo de la relación de la entalpía de fusión del compuesto (ΔH_f) y el valor de la entalpía para el polipropileno 100% cristalino ($\Delta H_{f,100\%} = 209 \text{ J/g}$). Se efectuaron correcciones en los valores de ΔH_f de los compuestos para expresarlos en función de la masa real de polipropileno presente en cada muestra. Con el fin de estudiar posibles orientaciones de cristales debido a la presencia de sepiolita, se realizaron espectros directamente sobre la superficie de las probetas, manteniendo el haz de radiación incidente paralelo al eje longitudinal de las mismas.

11.2 Separación y purificación

11.2.1 Difractometría de Rayos X

La Figura 11.2 muestra los difractogramas de los productos obtenidos de cada ensayo, comparándolos con el de la sepiolita natural. En el difractograma A, se identifica la estructura de la sepiolita con sus máximas reflexiones en 12,1, 4,5 y 3,37 Å, comparables con la ficha ICDD 13-595 (ICDD, 1993). Este mineral posee muy buena cristalinidad. También se distinguen las reflexiones de carbonatos en 2,88 Å, adjudicados a dolomita y en 3,03, 3,85, 2,40 y 1,85 Å a calcita, correspondientes a impurezas de la roca de caja. Algunas reflexiones de carbonatos aparecen superpuestas a las de sepiolita. Luego del tratamiento con HCl (difractograma B de la Figura 11.2), las intensidades de las reflexiones de sepiolita disminuyen con respecto al mineral natural y no se distinguen los picos de dolomita y calcita eliminados por el proceso químico. Este proceso, si bien elimina las impurezas en su totalidad, afecta la cristalinidad de la sepiolita (Turhan *et al.* 2008).

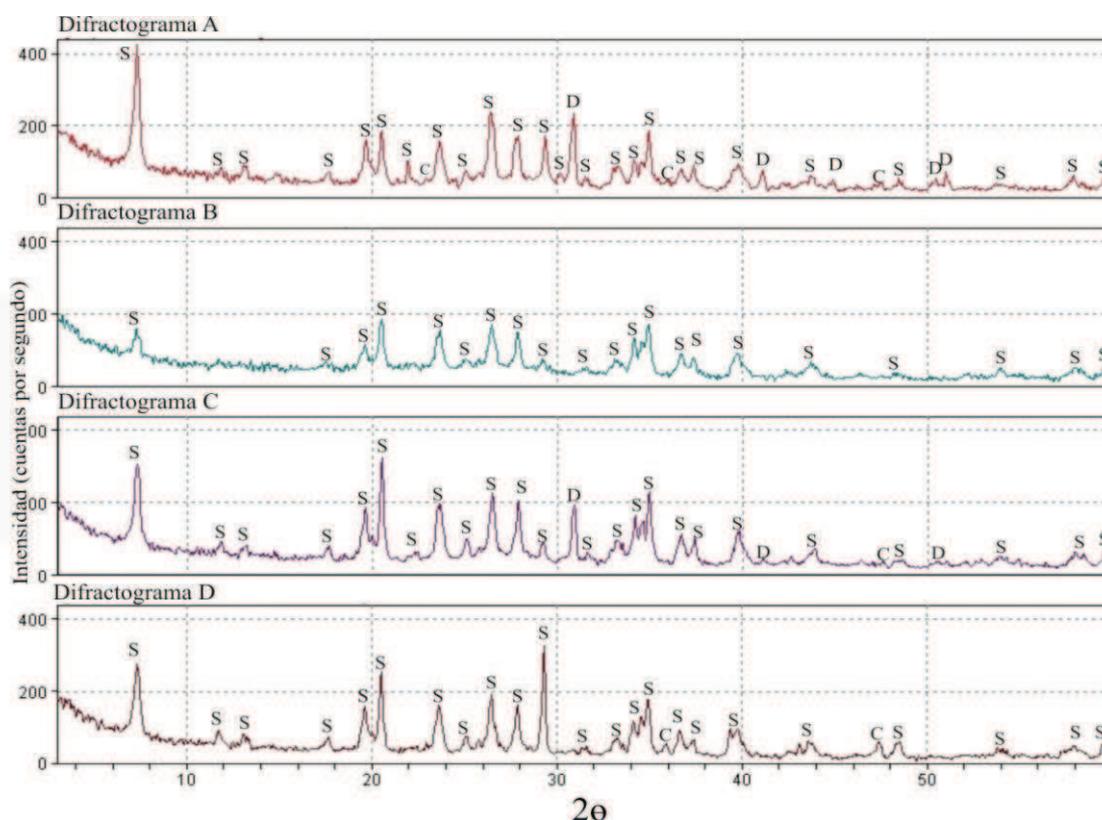


Figura 11.2: Difractometría de rayos X (S: sepiolita, D: dolomita, C: calcita). A. Sepiolita natural. B. Tratada con HCl. C. liofilizada. D. Tratada con CH₃COOH.

El difractograma C, correspondiente a la sepiolita tratada con CH_3COOH , presenta buena cristalinidad y es comparable con el mineral natural. Sin embargo, los picos de dolomita están presentes debido a que la agresividad de este ácido no es suficiente para que el carbonato doble desaparezca totalmente. El difractograma D de la Figura 11.2 representa el espectro de la sepiolita liofilizada. No se reconocen cambios estructurales ni disminución de la cristalinidad con respecto a la muestra natural. Además, no se identificaron reflexiones de dolomita, aunque aparecen pequeñas señales correspondientes a trazas de calcita.

11.2.2 Microscopía óptica – Estreromicroscopía

Luego del tratamiento con CH_3COOH y HCl , se analizaron los resultados mediante microscopía óptica. Las fibras tratadas con ácido acético redujeron significativamente su tamaño a lo largo de su eje cristalográfico “a”, observándose en algunos casos quiebres perpendiculares a su máxima elongación. En las fibras de menor tamaño se destaca la flexibilidad y su entrelazamiento natural. En algunos casos, conservan su tamaño original, observándose la aglomeración y rigidez inicial del mineral. Además, se distinguieron pequeños cristales de dolomita entre las fibras (Figura 11.3A). El mineral tratado con HCl presenta características morfológicas similares al tratado con CH_3COOH . Se observó reducción de tamaño del orden del micrón, quiebres, flexibilidad y aglomeración. No se reconocieron cristales de dolomita entre las fibras. Cabe destacar que con ambos tratamientos, las fibras en su mayoría se disgregaron en entidades de menor tamaño y la longitud se redujo notoriamente (Figura 11.3B).

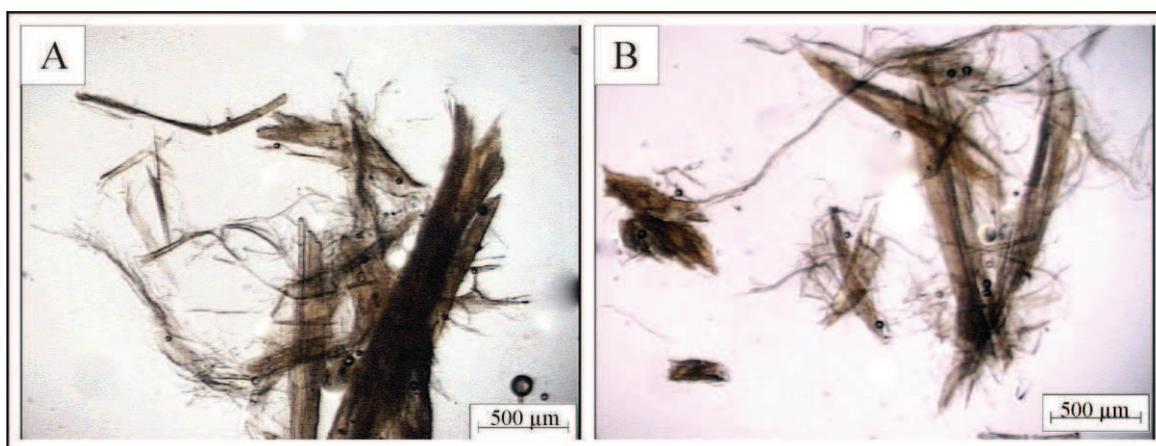


Figura 11.3: Microscopía de polarización con luz paralela. A. Fibras tratadas con CH_3COOH . B. Fibras tratadas con HCl .

Como resultado del empleo de ultrasonido, se formó una red tridimensional de fibras submicrométricas, que presenta una consistencia tipo gel caracterizada por una sobresaturación de agua dentro de la estructura cristalina de la sepiolita. Se analizó la disposición de las fibras, observándose un alto grado de entrelazamiento sin orientación preferencial. Los haces de fibras de mayor tamaño no prevalecen en la muestra gelificada, distinguiéndose en algunos casos la incipiente separación de fibras individuales y la presencia de cristales de carbonatos (Figura 11.4A). En la Figura 11.4B, se muestra un detalle de la disposición de estos cristales y fibras sueltas dentro del gel. Resultados análogos fueron reportados por (Simonton *et al.* 1988).

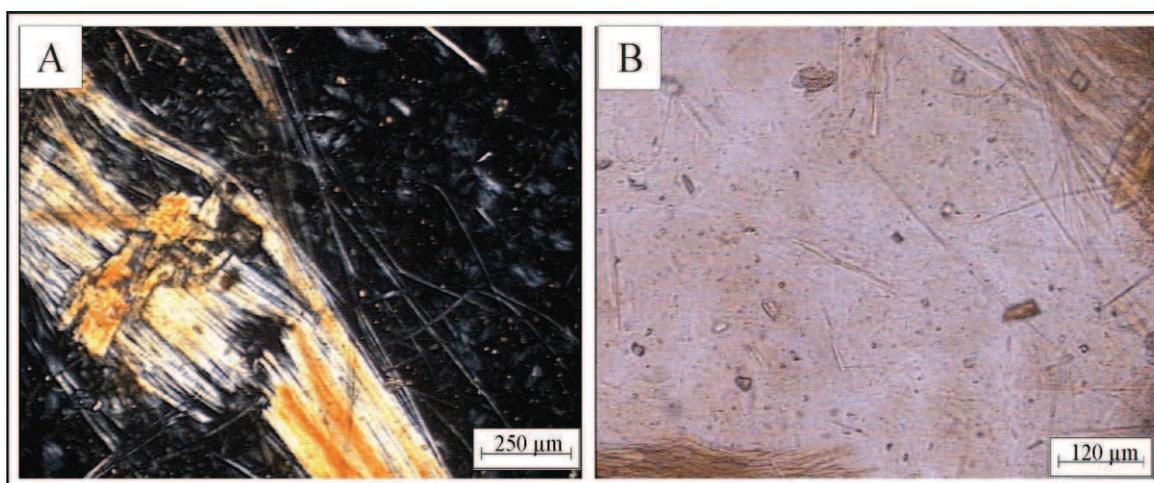


Figura 11.4: Microscopía de polarización. A. Fibras mayores con cristales de carbonatos, con nicoles cruzados. B. cristales dentro del gel, sin nicol analizador.

Las fibras liofilizadas, a diferencia de los resultados obtenidos con los otros tratamientos, conservan en su mayoría la longitud inicial. Son extensas, finas y elásticas. En estado natural, se encuentran muy comprimidas entre sí, haciendo difícil su separación manual. Con los resultados obtenidos a partir de liofilización, en secciones delgadas, se observó que las fibras se separan, generando “paquetes” menos densos y con diámetros más pequeños. A su vez, se puede distinguir que existe una separación de las fibras menores (del orden del micrón). No se reconocieron cristales de carbonatos (Figura 11.5A). Bajo estereomicroscopio, se observó la separación de las fibras liofilizadas de mayor tamaño, generando espacios libres entre sí como resultado del proceso de congelamiento del agua en los canales zeolíticos. A su vez se reconocen fibras menores (del orden de los pocos micrones) (Figura 11.5B).

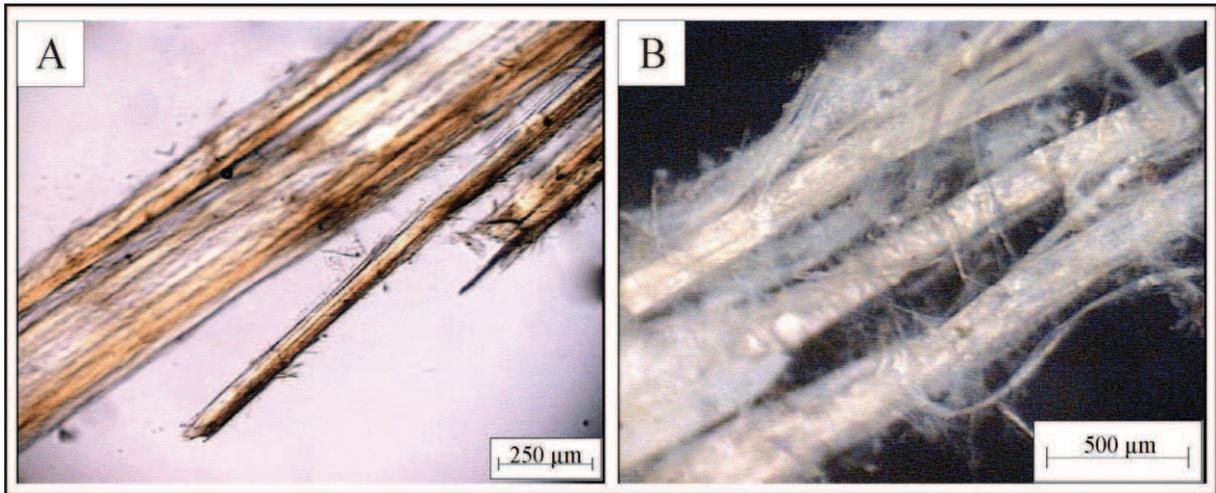


Figura 11.5: Fibras liofilizadas. A. Vistas con microscopio petrográfico sin analizador. B. Vistas con esteromicroscopio.

11.2.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Como resultado del tratamiento de la sepiolita con ultrasonido, en la Figura 11.6A y B se presentan detalles de la morfología alcanzada, con diferentes magnificaciones. Como primera apreciación, se obtiene una consistencia tipo gel, producto de la suspensión de nanofibras de sepiolita en agua. A través de las imágenes de SEM, se pudo distinguir que el gel se traduce a una red tridimensional de fibras de reducida longitud. La presencia de pliegues es consecuencia de la extracción de agua contenida en el interior de la estructura gelificada, al ser secada para la preparación de la muestra.

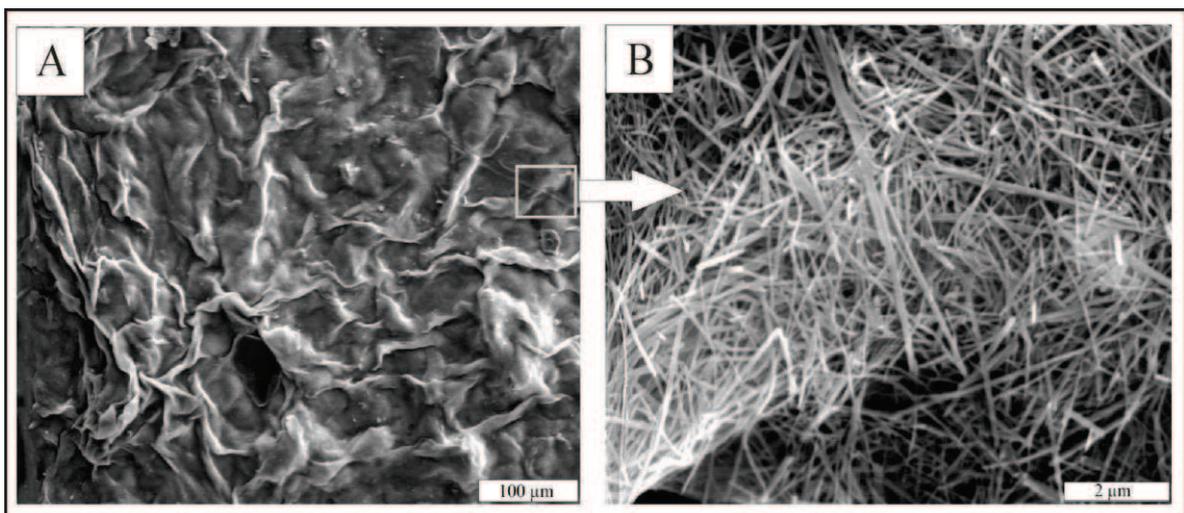


Figura 11.6: A. Imágenes SEM de fibras expuestas a ultrasonido. B. Detalle de la fotomicrografía A.

En la muestra natural se reconoció la elongación y flexibilidad de las fibras, con curvaturas a 90°. En el análisis global no se observaron fibras individuales, sino que se distinguió su entrelazamiento natural (Figura 11.7A). Además, se observaron cristales de carbonatos correspondientes a la roca de caja. El análisis de EDS permitió identificar Si, Mg y O (Figura 11.7B).

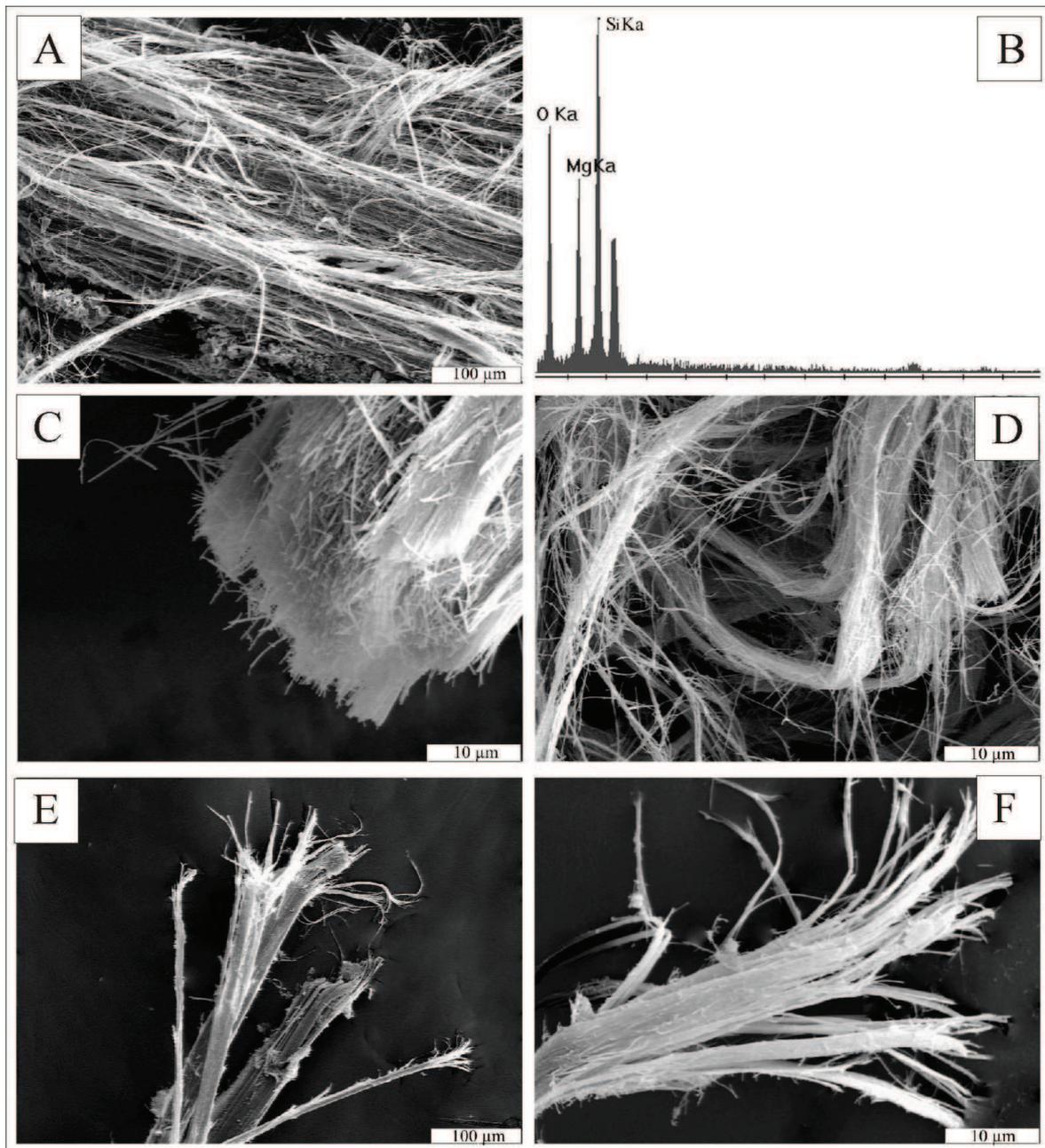


Figura 11.7: SEM. A. sepiolita natural. B. EDS del mineral original. C. Fibras tratadas con ácido. D. Flexibilidad de las fibras tratadas con ácido. E. Fibras liofilizadas. F. Detalle de las puntas liofilizadas.

A simple vista, las fibras tratadas con ácido modificaron su morfología, color y tamaño, generando aglomeración y acortamientos a lo largo de su máxima elongación.

Bajo microscopio electrónico de barrido, se observó que estas fibras se encuentran dispuestas en paquetes compactos, sin mostrar separación de las puntas (Figura 11.7C). En tanto que en otros sectores, se conserva la flexibilidad original debido a la presencia de fibras separadas de los paquetes (Figura 11.7D). No se reconocen carbonatos.

La sepiolita liofilizada presenta diferencias con respecto a los tratamientos anteriores, relacionadas a la apertura sustancial de las puntas de los grandes paquetes y la conservación de su longitud. Las fibras mantienen la unión central entre ellas, aunque en los bordes y puntas se separan significativamente en fibras menores, con mayor flexibilidad que el paquete que las contiene (Figura 11.7E). Con mayor magnificación, se reconocen las puntas de las fibras liofilizadas totalmente separadas (Figura 11.7F).

11.2.4 Espectroscopía infrarroja

La Figura 11.8 muestra los espectros FTIR de la sepiolita natural (A) junto con los productos obtenidos a partir de los diferentes tratamientos empleados (B, C y D).

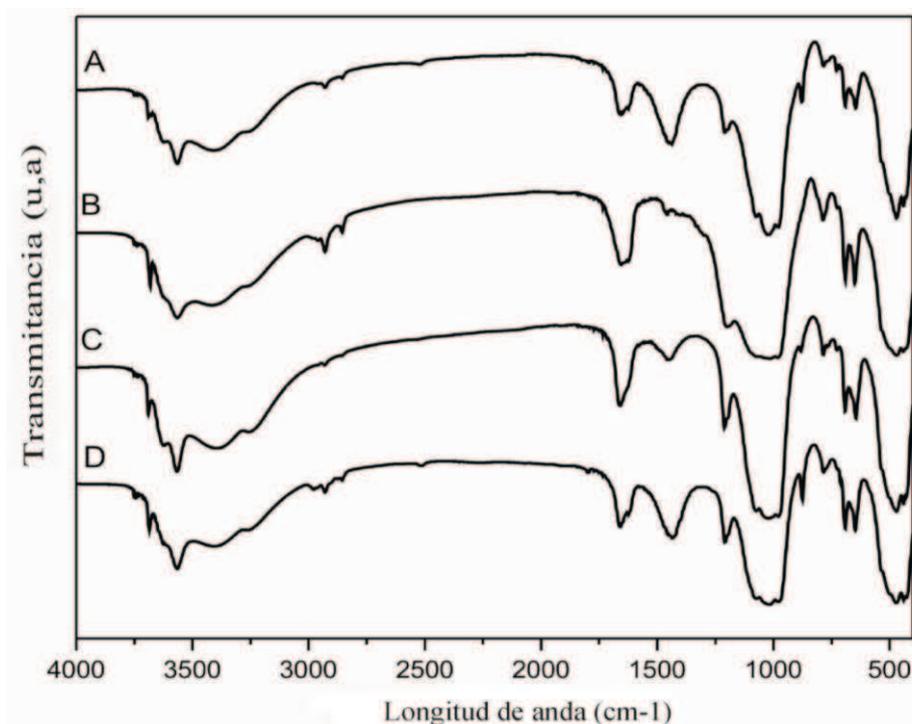


Figura 11.8: Espectros FTIR. A. sepiolita natural. B. Tratada con HCl. C. Tratada con CH₃COOH. D. Liofilizada.

Las bandas que se observan en la sepiolita natural se describen en la Tabla 11.1. En los espectros (B) y (C), de la sepiolita tratada con HCl y CH₃COOH, respectivamente, se observa una disminución de intensidad en las bandas 2522, 1437 y 877 cm⁻¹, relacionada con la presencia de calcita. Como era esperable, con los tratamientos ácidos se eliminan los carbonatos, siendo mayor la purificación en el caso de HCl, respecto del CH₃COOH. Las bandas correspondientes a contaminación de otros minerales detectadas en 2929 y 2856 cm⁻¹, no son eliminadas con el tratamiento con ácido clorhídrico como consecuencia de la baja concentración empleada. En el espectro correspondiente a la sepiolita liofilizada (D), se observan las bandas de los carbonatos, debido a que este tratamiento preferentemente favorece a la separación de las fibras y no a su purificación.

Asignación de las bandas detectadas en la sepiolita natural	
Longitud de onda (cm ⁻¹)	Asignación
3688 y 3565	Estiramiento de los grupos OH (pertenecientes a Mg ₃ OH) unidos a los iones Mg ²⁺
618	Estiramiento H-O-H de las moléculas de agua unidas débilmente a Si-O
3408	Vibraciones H-O-H del agua adsorbida
2929 y 2856	Contaminación secundaria
522, 1437 y 877	Calcita
1657	Deformación del grupo OH del agua
1209, 1073 y 979	Vibración Si-O de la capa tetraédrica
1021	Estiramiento de Si-O y de Si-O-Si de la capa tetraédrica
784	Cuarzo secundario
728	Dolomita
691	Vibración <i>bending</i> de Mg ₃ OH
645	Vibración <i>bending</i> de los grupos OH unidos a los iones Mg ²⁺ octaédricos
470	Vibración <i>bending</i> de Si-O
440	Vibración Si-O-Mg

Tabla 11.1: Asignación de las bandas detectadas en la sepiolita natural.

11.3 Geles de sepiolita

Como ya se ha mencionado, la sepiolita es un mineral fibroso que, por sus características absorbentes, posee la habilidad de formar suspensiones estables en forma de

geles y además presenta una elevada área superficial ($340 \text{ m}^2/\text{g}$). Por estas razones, tiene un amplio campo de aplicaciones, desde aditivos en comida de animales, como portadores de insecticidas y herbicidas, agentes decolorantes, en el refinamiento de aceites, tratamiento de aguas residuales, eliminación de olores y en la industria del papel, donde además, juegan un papel importante, las propiedades reológicas (Galán 1996).

A partir de los estudios preliminares realizados para la purificación y separación de fibras con ultrasonido, se obtuvieron resultados favorables y se planteó la necesidad de profundizar el estudio para poder caracterizar el gel formado de una manera simple para nuevas y futuras aplicaciones. Se propone el uso de las sepiolitas nacionales para la formación de geles estables, en base acuosa, conservando mayoritariamente su desarrollo cristalino, pero separando las fibras a niveles nanométricos. La principal ventaja es que éstas aumentan notablemente su relación de largo/diámetro, sus entrelazamientos físicos y se obtienen geles más rígidos y estables con menor concentración de mineral.

Distintos autores han estudiado la formación y estabilidad de los geles de sepiolita y el efecto del pH sobre las propiedades del producto final (Cinar *et al.* 2009). Sin embargo, son pocos los trabajos relacionados con la influencia de esfuerzos de corte sobre la estructura de estos geles, presentes en la mayoría de los usos, como por ejemplo pinturas, donde el espalmado, es la forma de aplicación del material.

11.3.1 Preparación de la muestra

Los geles de sepiolita son el resultado de la disgregación de paquetes de fibras en un fluido (solvente acuoso u orgánico), con la ayuda del ultrasonido. El principal solvente utilizado es agua, que forma puente hidrógeno con los hidroxilos superficiales del mineral. En tal sentido, estos materiales no son nocivos para el medio ambiente. Para este trabajo se utilizó agua a pH neutro (Figura 11.9).

De esta forma, se genera una red tridimensional entrecruzada de fibras disgregadas, dispersas homogéneamente. Para la preparación de los geles, se realizaron suspensiones acuosas con diferentes concentraciones (0,2; 0,02; 0,002 g/ml), que luego fueron sometidas a ultrasonido con controlador de temperatura durante 40 hs a temperatura ambiente, a fin de encontrar las condiciones óptimas para la obtención de un gel estable para una factible aplicación. Se estudió la influencia de la concentración de sepiolita y tiempo de exposición

al ultrasonido. La estabilidad del gel se caracterizó usando técnicas reológicas a través de reometría rotacional a temperatura ambiente.

Los esfuerzos de corte sobre los geles fueron aplicados en un reómetro AR-G2 (TA Instruments), empleando un sistema “taza-plato” con una deformación final de 0,5%, barriendo un rango de frecuencias de 0,01-100 rad/s. Las propiedades viscoelásticas del gel se relacionaron con la estructura, que fue caracterizada por microscopía electrónica de barrido. Los geles se formaron con diferentes concentraciones minerales. Las fibras fueron separadas y purificadas. En la Figura 11.9, se observa la consistencia de las muestras obtenidas luego del tratamiento en ultrasonido.

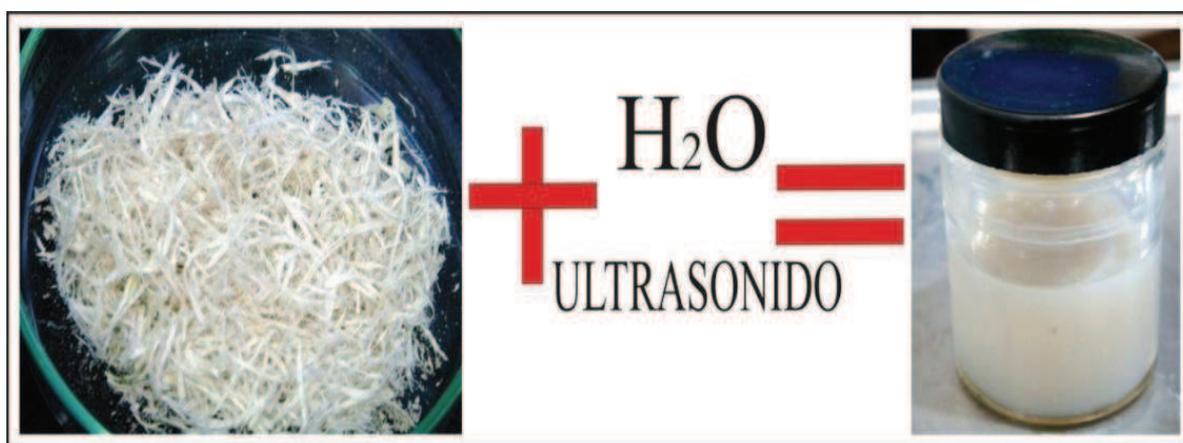


Figura 11.9: Fibras de sepiolita natural, más agua y ultrasonido generan un gel.

Con una concentración de 0,002 g/ml, el resultado fue un material relativamente líquido, blanquecino, con textura de gel, donde las fibras en su mayoría son imperceptibles al ojo humano, sólo unas pocas conservan un tamaño promedio del orden del cm (Figura 11.10A). La movilidad del material dentro del plato es natural y no se necesita ayuda externa para su disposición dentro del instrumento. Con una concentración de 0,02 g/ml, la consistencia generada presenta todas las características de un gel acuoso, no se esparce con facilidad, las fibras se entrelazan, reducen su tamaño y se impregnan en su totalidad de agua. El gel presenta una textura viscosa y elástica de color blanco. En la Figura 11.10B se observa la textura gelificada y como el material dentro del plato del reómetro presenta una lenta movilidad. Con una concentración 0,2 g/ml, al comienzo de la experiencia previo al tratamiento en ultrasonido, la sepiolita no alcanzaba a humedecerse por completo ya que la concentración mineral era elevada y el agua insignificante. Pasada la exposición en ultrasonido el resultado fue, una textura de gel, sólida, tipo engrudo, de color blanco, con

mayor consistencia respecto a la concentración anterior. Las fibras redujeron su tamaño considerablemente y el agua se impregnó en su totalidad dentro de los canales de la estructura de la sepiolita. La movilidad del gel es casi nula, no se desliza sin ayuda externa. En la Figura 11.10C se muestra, dentro del plato del reómetro, la consistencia sólida del material formado. En este caso el esparcimiento se realizó en forma manual ya que no se movilizaba naturalmente.

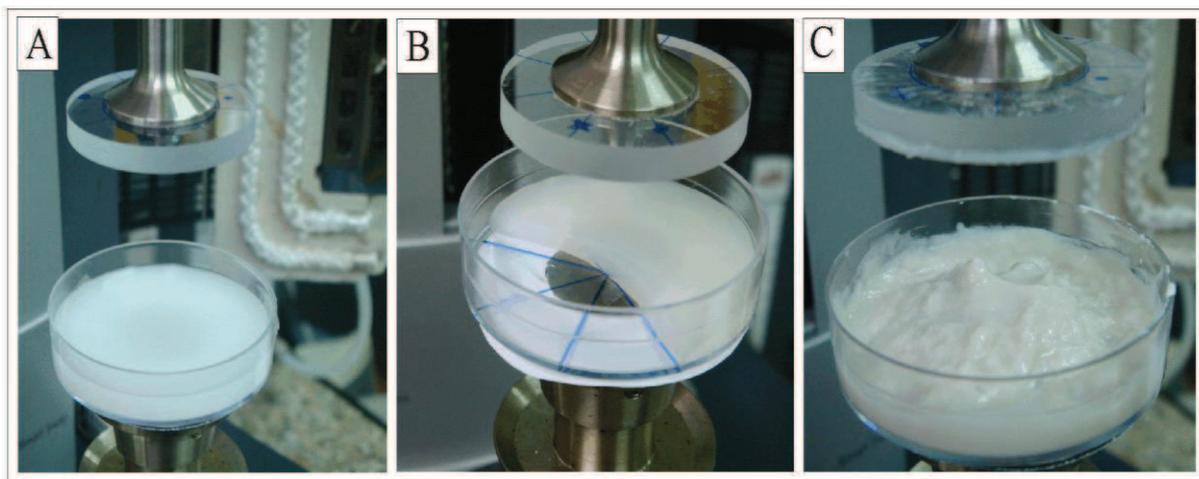


Figura 11.10: Geles con diferentes concentraciones minerales, en el sistema de platos del reómetro. A. 0,002 g/ml. B. 0,02 g/ml. C. 0,2 g/ml.

11.3.2 Microscopía electrónica de barrido

Se observó la morfología de los geles formados y las variaciones con respecto a la sepiolita natural. Se reconoce un cambio en el tamaño de las fibras con un largo uniforme. Se genera una red tridimensional de fibras totalmente entrelazadas. Con baja magnificación, como se muestra en la Figura 11.11A, no se pueden distinguir las fibras, se observa una superficie relativamente plana con algunas imperfecciones minerales. Con una magnificación algo mayor (Figura 11.11B), comienzan a notarse algunas fibras y su entrelazamiento aunque no se distingue su morfología final. Con mayor aumento, la red ya es notoria, y se pueden reconocer las dimensiones de las fibras y su morfología fibrosa extremadamente elongada, con una relación largo/ancho superior a 10 (Figura 11.11C). En la Figura 11.11D, con mayor magnificación, las fibras se distinguen como unitarias observándose una mayor diversidad de tamaños.

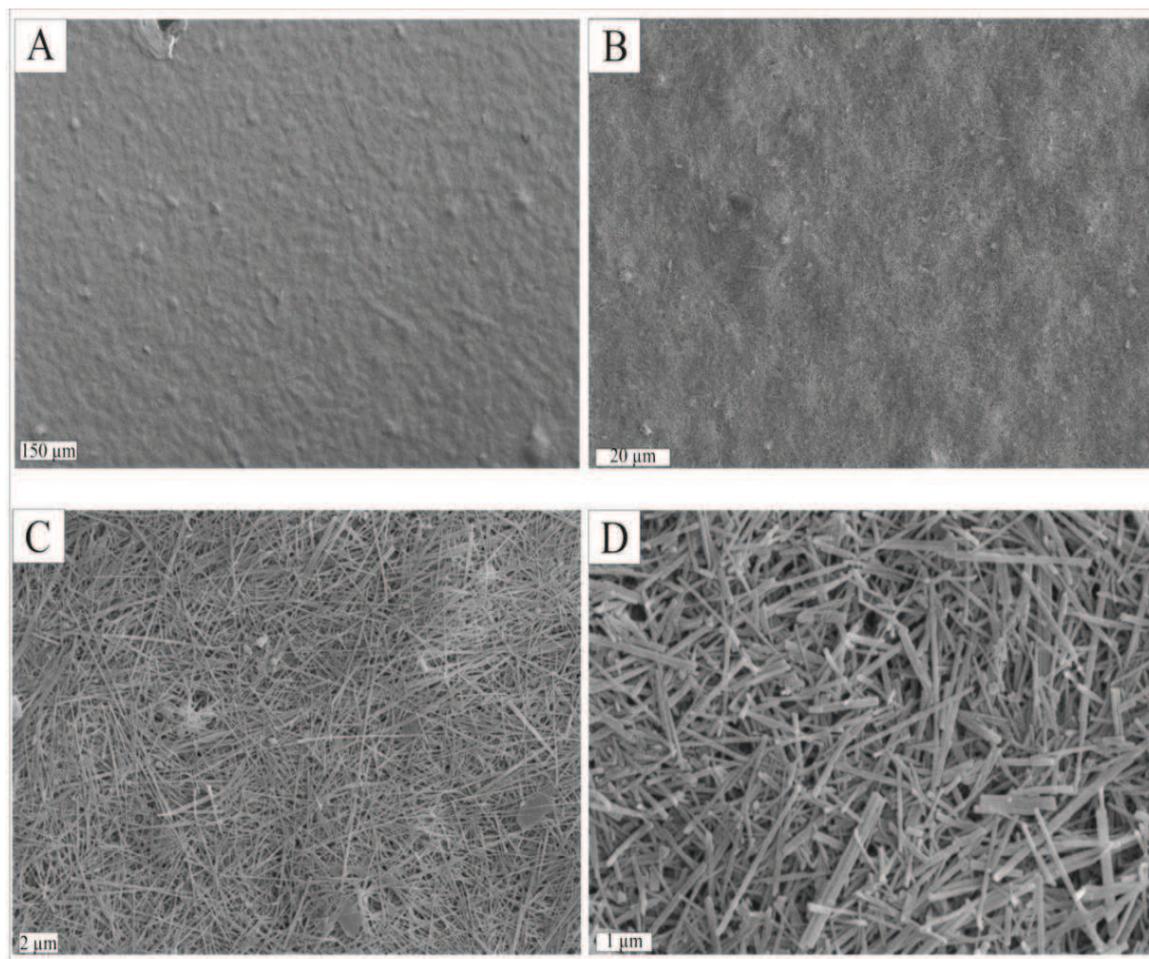


Figura 11.11: Gel de sepiolita observado con SEM. A: (1000x). B: (2500x). C. (8000x). D. (20.000x).

En la Figura 11.12 se compara el gel (0,02 g/ml) antes del tratamiento con el ensayado en el reómetro. En el primer caso, las fibras se ubican al azar y sin orientación preferencial (Figura 11.12A y 11.12B). En cambio, el efecto del campo de esfuerzo influye notoriamente sobre la estructura del gel, generando una disposición más homogénea de las fibras, ayudado por la disgregación previa obtenida por la acción del ultrasonido (Figura 11.12C y D). Es evidente la marcada orientación bidimensional que adoptan las fibras en el gel por efecto del esfuerzo aplicado, mostrando una uniformidad en la disposición de huecos dentro de la red. Por otra parte, en el gel sometido a esfuerzos de corte se puede apreciar la presencia de fibras extremadamente delgadas y largas, que reflejan el aumento considerable de la relación largo/diámetro, alcanzando valores cercanos a 300.

A partir del análisis realizado sobre los geles acuosos de sepiolita, se pudo reconocer que la red fibrosa conserva su cristalinidad, comprobado por difracción de rayos X, y que es estable frente a esfuerzos de corte. Bajo SEM, se pudo observar que la

disposición de huecos en la red es homogénea y la distribución espacial de las fibras es uniforme en el caso del gel sometido al ensayo reológico. Estas características sustentan la estabilidad del gel frente a estos esfuerzos que amplían su campo de aplicación dado que se demuestra que la red tridimensional, por efecto de los campos de corte, se dispone en capas bidimensionales, lo que posibilita mayores aplicaciones.

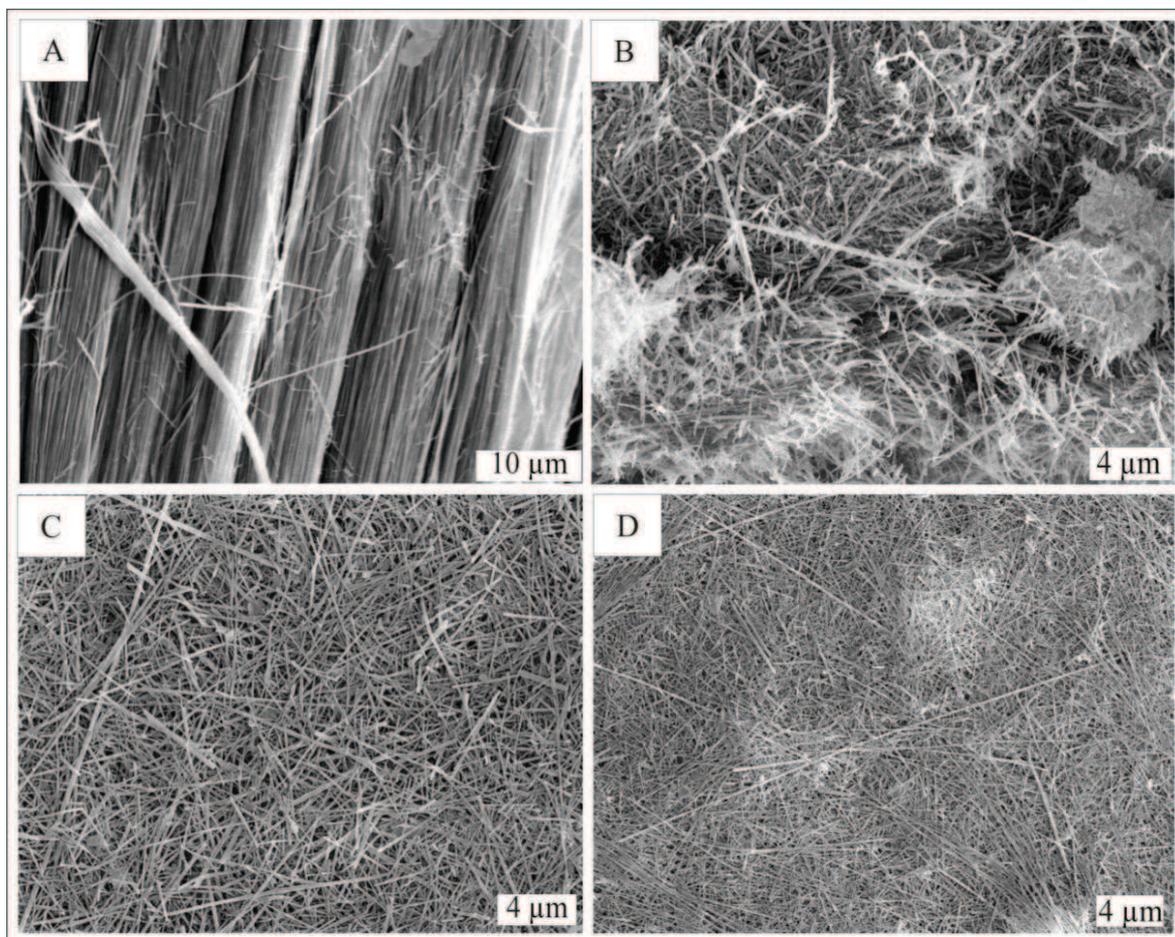


Figura 11.12: SEM. A. Fibras naturales (20.000x). B: gel de sepiolita original (10.000x). C y D. Gel de sepiolita con esfuerzo de corte (10.000x) y (5.000x) respectivamente.

11.4 Influencia del tamaño de partícula y morfología de nanocargas aciculares en la cristalización de polipropileno

En la actualidad, los nanocompuestos poliméricos atraen el interés del sector científico e industrial debido a que presentan buenas propiedades físicas, reológicas,

térmicas, de barrera y mecánicas cuando son comparados con la matriz e incluso con compuestos que contienen rellenos micrométricos.

La mayoría de la literatura concerniente a este tipo de materiales está relacionada con nanocompuestos rellenos con silicatos laminares como montmorillonita, talco, micas, entre otros (Ray y Okamoto 2003). Sin embargo, la adición de un relleno mineral fibroso a un polímero, mejora diferencialmente sus propiedades finales. Particularmente con el uso de sepiolita, la adhesión que se alcanza con matrices poliméricas como polipropileno es muy buena (Acosta *et al.* 1990 y Herrero *et al.* 1994). Esta buena compatibilidad se debe a la gran concentración de grupos silanoles superficiales, espaciados cada 5Å a lo largo de la longitud de la fibra (Jones y Galan 1988).

Además, debido a la gran anisotropía de las fibras, la adición de sepiolita puede inducir cambios en la cristalinidad del polímero, modificando la cantidad o el tipo de cristales. Estos cambios son más pronunciados preferencialmente a bajos contenidos de relleno. Por encima de determinadas concentraciones, la interacción entre las nanofibras puede impedir la movilidad del polímero y obstaculizar el plegado de las cadenas y el crecimiento de cristales bien desarrollados.

Se estudió la influencia del tipo de sepiolita en la cristalización de compuestos de base polipropilénica. Se compararon dos muestras con diferente tamaño de partícula y morfología. Se analizó el efecto de estas dos variables sobre la cristalización de la matriz semicristalina, particularmente debido al papel que juegan estas nanocargas aciculares en la orientación de los cristales de polímero.

Como matriz polimérica, se utilizó polipropileno homopolímero, Cuyolén 1102 H, grado inyección (MFI= 1,8 g/10 min, M_n = 72200 g/mol, M_w = 309300 g/mol), provisto por Petroquímica Cuyo. Para obtener un buen mezclado de las nanofibras con el PP (porcentaje en peso de la sepiolita), los pellets fueron molidos en un molino rotativo triturador de plástico. Se emplearon dos muestras de sepiolita de distinto origen: una proveniente de Tolsa (España), denominada T, y la otra de proveniente de mina La Adela, provincia de Río Negro, Argentina, denominada A. La muestra T posee un alto grado de pureza, en tanto que la sepiolita argentina presenta un gran desarrollo cristalino y trazas de carbonatos como impurezas. Las muestras se caracterizaron morfológicamente como se describe más adelante. Los especímenes fueron denominados *PP* (porcentaje en peso de la sepiolita), número de muestra seguido de A o T (*nombre de la sepiolita*).

11.14.1 Microscopía electrónica de barrido

Las muestras de sepiolita tienen distinto origen y como consecuencia, presentan diferente tamaño de partícula y morfología. La muestra A tiene un tamaño de partícula y una distribución menor que la muestra T. El tamaño medio de la aglomeración de nanofibras de sepiolita es: $2,97 \pm 1,9 \mu\text{m}$ para la muestra T y $0,94 \pm 0,5 \mu\text{m}$ para la muestra A. Cabe destacar que la “forma” general de las partículas observadas en la muestra A es mucho más acicular que la de la muestra T.

El análisis de la dispersión y distribución de un relleno, particularmente cuando presenta dimensiones nanométricas y se mezcla con un polímero fundido, es un aspecto importante para evitar la influencia de la interacción y asociación de las fibras en la cristalización de la matriz. Es además determinante de las propiedades finales del material. Las fotomicrografías de SEM de la superficie de fractura de cada uno de los compuestos con 3% de sepiolita se muestran en la Figura 11.13. En el compuesto PP3T se observan aglomerados micrométricos de nanofibras, tal como se resalta con círculos. Además, estos aglomerados se presentan en toda la superficie, dejando en evidencia la pobre dispersión del relleno en la matriz polimérica. En el compuesto PP3A, se puede distinguir, por un lado, fibras bien dispersas; aunque también, la presencia de agregados de nanofibras de menor tamaño que las del PP3T. Teniendo en cuenta que el mezclado fue análogo en ambos casos, es evidente que el tamaño inicial de partícula resulta clave en la dispersión y distribución de las nanofibras. En el compuesto PP3A, a diferencia de PP3T, se observa una buena adhesión entre la matriz y las fibras debido a que no hay líneas de fractura ni huecos en la interfase. Cabe destacar que ninguna de las dos sepiolitas fueron compatibilizadas, por lo que la diferencia puede atribuirse a cambios superficiales debido a la génesis (Castillo *et al.* 2011). Las discrepancias son menos evidentes cuando la concentración es menor. Estas observaciones indican que aunque la distribución de partículas es buena, no lo es la dispersión. Este tipo de mezclado depende principalmente del tamaño inicial de las partículas. La calidad del mezclado impacta directamente en la cristalinidad y en las propiedades finales de los materiales compuestos.

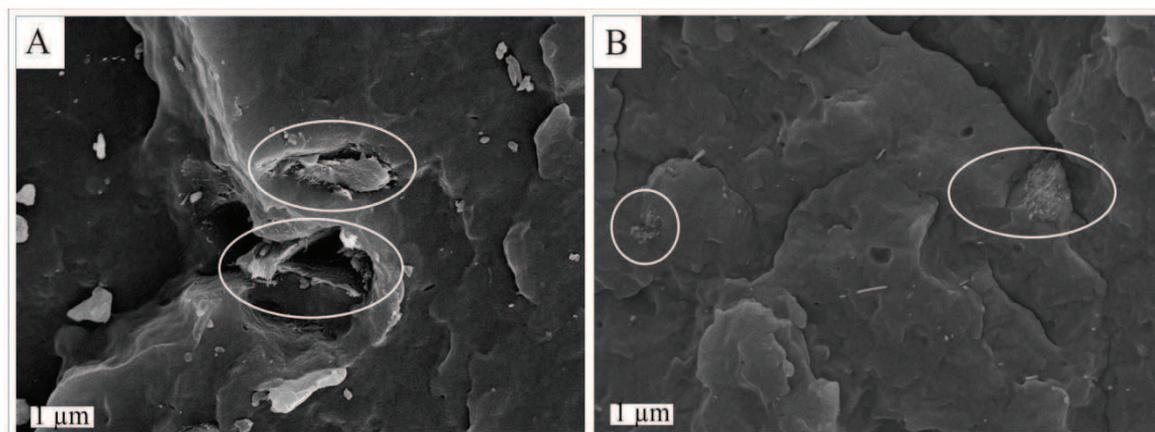


Figura 11.13: Fotomicrografías SEM de los compuestos (10000x). A. PP3T. B. PP3A.

La Figura 11.14 muestra los difractogramas de PP, la sepiolita y los compuestos preparados con cada tipo de sepiolita. Ambos espectros de las muestras de sepiolita presentan un pico prominente en $12,1 \text{ \AA}$, relacionado al plano (110). Sin embargo, la sepiolita A tiene calcita, dolomita y talco como impurezas. El difractograma del PP muestra los seis picos principales correspondientes a la fase monoclinica α en $12,1$; $6,73$; $7,47$; $4,31$; $6,73$ y $4,50 \text{ \AA}$ que son asignados a las reflexiones de los planos (110), (040), (130), (111), (041) y (060), respectivamente. No se observan evidencias de la fase β , ni de la fase γ . Los compuestos presentan los picos característicos de la fase monoclinica del PP, mientras que el pico más intenso de la sepiolita que aparece es el correspondiente a la reflexión (110), debido al efecto de dilución por la baja concentración de relleno (1 y 3% en peso). El valor de 2θ de este pico es coincidente con el de sepiolita. Una característica interesante se observa cuando se consideran las intensidades relativas de la fase α . La intensidad del pico en $6,73 \text{ \AA}$; que corresponde al plano (040) de la fase α ; se incrementa con la concentración de sepiolita, mientras que el pico en $12,1 \text{ \AA}$; asociado con el plano (110) de la fase α ; disminuye. Esta observación indica una orientación preferencial de los cristales de PP inducida por la nanocarga acicular, con los planos (040) paralelos a la superficie del espécimen y el eje b perpendicular a éste (Castillo *et al.* 2011; Ferrage *et al.* 2002). Este fenómeno está relacionado con el crecimiento epitaxial de los cristales de PP a partir de la superficie de las fibras de sepiolita. La orientación cristalina relativa de la muestra es una consecuencia directa de la orientación preferencial propia de la sepiolita en el espécimen.

En la Tabla 11.2 se muestra la relación de intensidades de las reflexiones (040) y (110) y el grado de cristalinidad, calculado a partir del espectro DRX para PP y todos los

compuestos estudiados. La relación de picos correspondientes a los planos (040)/(110) para los compuestos PP/T son más bajos comparados con los de PP/A. Esto significa que la sepiolita A induce una mayor orientación de los cristales que la muestra T. Esto puede justificarse básicamente por la orientación en el flujo que tienen las partículas más “aciculares” de la muestra A durante la inyección, generando una dirección preferencial de los cristales de PP. Con respecto al grado de cristalinidad, no se observan diferencias apreciables entre los dos compuestos.

La Tabla 11.3 muestra los valores de temperatura y entalpía de cristalización y fusión, junto con el grado de cristalinidad de todos los compuestos. Puede observarse que no existe una diferencia notable de los parámetros térmicos debido a que los valores se encuentran dentro del error experimental. Sin embargo, si se comparan los valores de X% (grado de cristalinidad) calculados a partir de los ensayos de DSC con los obtenidos a partir de los espectros de DRX, se observa que los primeros son mayores. Esta diferencia radica en que el ensayo térmico se realizó sobre la parte central (core) de la muestra, en tanto que los espectros DRX se efectuaron sobre la superficie (skin) de la misma. Existe, por el tipo de inyección de las probetas, una cristalización diferencial desde el centro a la superficie de la misma, inducida por el enfriamiento a la que están sometidos los especímenes.

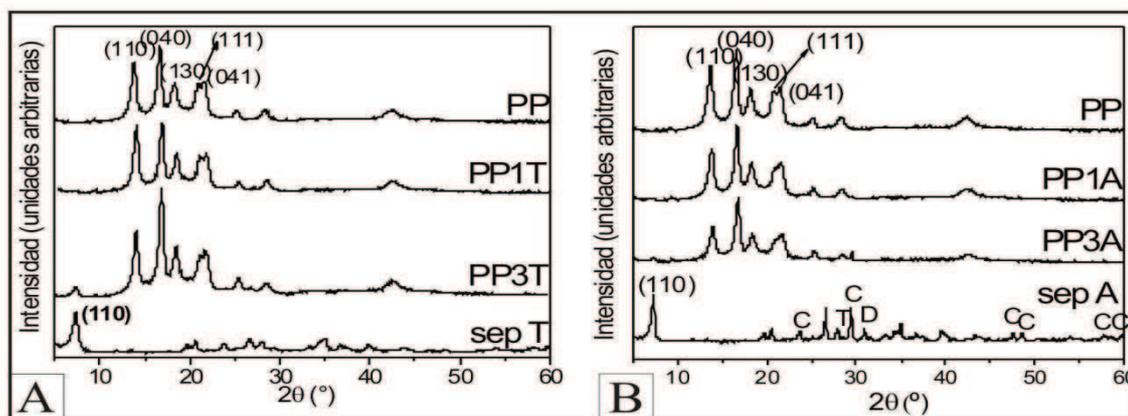


Figura 11.14: Difractogramas de rayos X. A. PP, sepiolita T (Tolsa) y sus compuestos. B. PP, sepiolita A (Argentina) y compuestos. (C: calcita D: dolomita, T: talco).

	PP	PP1T	PP3T	PP1A	PP3A
(040)/(110)	1,27	1,04	1,70	1,55	1,85
X%	28,6	28,8	26,6	28,0	28,4

Tabla 11.2: Relación de intensidades (040)/(110).

	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	X%
PP	129,0	94,2	165,3	96,0	46,0
PP1T	129,7	93,8	165,7	97,1	46,0
PP3T	129,5	94,7	165,7	96,7	46,0
PP1A	130,0	95,1	165,3	97,2	47,0
PP3A	129,7	95,4	165,3	97,6	47,0

Tabla 11.3: Temperatura y entalpía de cristalización (c) y fusión (f).

11.5 Discusión de los resultados

Santarén y Álvarez (1994) reportaron resultados epidemiológicos de experiencias realizadas con animales, que implicaban inhalación a partir de sepiolita de origen español. Los resultados fueron siempre negativos, mostrando una baja actividad biológica intrínseca de este mineral y la ausencia de enfermedades relacionadas con la exposición. Sin embargo, otras sepiolitas de origen no-sedimentario (con mayor cristalinidad y fibras más extensas), tales como las de China y Finlandia, han demostrado tener una alta actividad biológica intrínseca en los animales (Galán 1996). A partir de los estudios preliminares realizados en animales de laboratorio con sepiolita de origen nacional se comprobó que los resultados fueron negativos. Teniendo cuenta esto, se propuso la utilización de este mineral en futuras aplicaciones industriales.

Los usos de la sepiolita son muy variados, entre los que puede mencionarse adsorción de metales pesados, soporte de nanopartículas metálicas con biocida, soporte de vacunas, conductores electrónicos, estabilizador térmico en nanocompuestos de base polimérica, entre muchos otros (Galán 1996). Teniendo en cuenta que todas las aplicaciones requieren una elevada área superficial, alta pureza y relación longitud/diámetro, se planteó la necesidad de aplicar métodos de separación eficientes y relativamente económicos para que puedan ser extensivos a escala industrial. Para lograr su pureza se utilizaron métodos de purificación y disgregación que permitieron la obtención de fibras nanométricas puras, sin reducir significativamente su longitud. Esto permitiría sustituir el mineral que actualmente se importa, reemplazándolo por un recurso propio inexplorado en la actualidad. Se utilizó tratamiento ácido y liofilización.

Los resultados obtenidos con el ataque ácido muestran la modificación composicional a través de la purificación de la sepiolita y una reducción notoria en la longitud de las fibras. En el caso de la liofilización, la morfología se modificó,

conservando su longitud inicial. Los tratamientos ácidos permitieron la purificación de la sepiolita mediante la eliminación de los carbonatos de la roca de caja. Con respecto a la separación de las fibras, con este método se obtienen fibras aglomeradas y no se reconocen en su mayoría separaciones a lo largo de su máxima elongación. Además, se produce una importante reducción de su longitud.

El tratamiento de liofilización produce un cambio morfológico sustancial en las fibras. Las mismas se separan y sus puntas y bordes se abren notablemente respecto a las naturales. Las fibras conservan la longitud inicial, siendo éste el tratamiento más favorable para la separación de las mismas. En cuanto a la pureza, sólo presentan trazas de calcita remanente.

Los resultados obtenidos en este trabajo permiten inferir que la sepiolita puede procesarse de modo sencillo y ser usado con alto valor agregado en distintas industrias de nuestro país.

A partir de los estudios preliminares realizados para la purificación y separación de fibras utilizando ultrasonido, se obtuvieron resultados favorables y se planteó la necesidad de profundizar los estudios para poder caracterizar el gel formado de una manera simple para nuevas y futuras aplicaciones. La principal ventaja de esto es que las fibras aumentan notablemente su relación de largo/diámetro, sus entrelazamientos físicos y se obtienen geles más rígidos y estables con menor concentración de mineral. Este gel es el producto del alto grado de entrelazamiento de nanofibras que retienen moléculas de agua en su interior y se separan en microfibrillas pero no se logra purificarlas totalmente. Distintos autores han estudiado la formación y estabilidad de los geles de sepiolita y el efecto del pH sobre las propiedades del producto final (Cinar *et al.* 2009). Sin embargo, son pocos los trabajos relacionados con la influencia de esfuerzos de corte sobre la estructura de estos geles, presentes en la mayoría de los usos, como por ejemplo pinturas, donde el espalmado, es la forma de aplicación del material.

En la actualidad, los nanocompuestos poliméricos atraen el interés del sector científico e industrial debido a que presentan buenas propiedades físicas, reológicas, térmicas, de barrera y mecánicas cuando son comparados con la matriz e incluso con compuestos conteniendo rellenos micrométricos.

La mayoría de la literatura concerniente a este tipo de materiales está relacionada con nanocompuestos rellenos con silicatos laminares como montmorillonita, talco, micas, entre otros (Ray y Okamoto 2003). Sin embargo, la adición a un polímero de un relleno

mineral fibroso mejora diferencialmente las propiedades finales del mismo. Particularmente en el uso de sepiolita, la adhesión que se alcanza con matrices poliméricas como polipropileno es muy buena (Bilotti *et. al.* 2008). Esta buena compatibilidad se debe a la gran concentración de grupos silanoles superficiales, espaciados cada 5Å a lo largo de la longitud de la fibra (Jones y Galan 1988).

A partir de los estudios realizados en comparación con la sepiolita de Tolsa, se pudo determinar que el tamaño inicial resulta clave en la dispersión y distribución de las nanofibras en la matriz polimérica. En tal sentido, los compuestos con la sepiolita española presentan en general una mala distribución y dispersión, la que mejora en los compuestos con la sepiolita argentina. Además, esta última presenta una mejor adhesión con la matriz polipropilénica, evidenciada por la ausencia de huecos en la interfase fibra-matriz. La adición de sepiolita promueve levemente la nucleación de cristales de PP (aumenta levemente la temperatura de cristalización) pero no cambia sustancialmente su grado de cristalinidad. Sin embargo, es clara la diferencia en la orientación cristalina que inducen las nanocargas aciculares. Los espectros DRX muestran que los cristales crecen preferentemente en la dirección del plano (040), a partir de la superficie de las fibras o entre ellas. La orientación preferencial de los cristales de PP, que está vinculada con el crecimiento epitaxial a partir de la superficie de las nanofibras, se observa en ambos tipos de compuestos. Sin embargo, es mayor en los PP/A que en los PP/T, lo que puede asociarse a la mayor cristalinidad de las nanofibras de sepiolita argentina. La incorporación de este tipo de cargas no induce fases cristalinas distintas a las observadas en PP. En todos los compuestos, se detecta la estructura cristalina α . La sepiolita argentina, tiene un desarrollo cristalino notable respecto de la española e influye favorablemente en la cristalización del PP. Estas características abren un amplio mercado para estas nanocargas que no se comercializan actualmente.

Estos resultados son alentadores y deberán profundizarse los estudios iniciados. Simultáneamente sería de interés programar la evaluación y factibilidad para incorporar a este material como un recurso de interés industrial.

Capítulo 12

IDENTIFICACION DE MATERIALES ASBESTIFORMES EN UN EDIFICIO UBICADO EN ING. WHITE

Si bien el uso y comercialización de asbestos está prohibido en nuestro país desde el año 2001, existen numerosas construcciones antiguas que contienen estos materiales, por lo que es necesario su reconocimiento y ubicación dentro de las estructuras a fin de tomar los recaudos necesarios a la hora de su removilización. También es frecuente encontrar edificios abandonados donde el deterioro sufrido expuso estos materiales al medio ambiente tornándose peligroso para las personas que viven en las proximidades.

Un caso que merece especial atención es del edificio de la antigua usina eléctrica de Ing. White, construido en la década del '30 para proveer de energía eléctrica a la ciudad de Bahía Blanca, desafectado de sus servicios en 1987, y cuyo desguace comenzó en 1997. Su emblemática arquitectura muestra deterioros significativos, sin embargo al momento de su puesta en valor, el principal interés ambiental es localizar materiales asbestiformes. El edificio se localiza en un sector densamente poblado (en el puerto de Ing. White), negativo a efectos ambientales debido que las fibras de asbestos al ser livianas se esparcen fácilmente por largas distancias.

Con el objeto de identificar los materiales que contienen asbestos, se tomaron muestras del piso (baldosas y alisado de cemento), paredes, columnas, bloques caídos de los techos (fibrocemento) y tuberías.

12.1 Reseña Histórica

El edificio de la ex usina general San Martín, conocida también como “La usina del castillo”, fue construido como una “súper usina” para proveer de energía eléctrica a la ciudad de Bahía Blanca. Cubriría la demanda de energía para su creciente industria y desarrollo poblacional a partir de mediados de la década de 1930. La única fuente de energía eléctrica, hasta entonces, era una usina de muy poca capacidad, instalada en Loma Paraguaya, cuya producción era insuficiente para satisfacer las necesidades de la ciudad.

La Compañía Italo Argentina de Electricidad adquirió las instalaciones el 1 de diciembre de 1927 y continuaron con las respectivas concesiones, bajo el nombre de

Eléctricas de Bahía Blanca S.A. El nuevo edificio, objeto de estos estudios, se construyó en la zona del puerto de Ingeniero White. Los trabajos estuvieron a cargo de la empresa alemana Geopé. El predio utilizado se ubicó en una zona afectada por las mareas y fue rellenado con materiales de refulado. Para el emplazamiento de la obra fue necesario realizar un pilotaje de hormigón hasta una profundidad de 10 a 13 m, nivel en el que encuentra un sedimento con valor soporte adecuado para una obra de esta envergadura. En la Figura 12.1 se muestra la obra en construcción con su estructura de hormigón armado, encofrados y el obrador.



Figura 12.1: Construcción de la Usina General San Martín. Año 1930.

A principios de 1932, se iniciaron las pruebas preliminares de puesta en marcha y el 1 de octubre de ese mismo año fue liberada al servicio. La usina fue desafectada en el año 1987, cuando entró en funcionamiento la central termoeléctrica "Luis Piedra Buena". El desguace comenzó en 1997. Su arquitectura, de estilo románico-lombardo con reminiscencias de castillos de la época medieval (Figura 12.2), presenta deterioro como consecuencia del desmantelamiento y envejecimiento, tanto en su interior como en sus paredes exteriores. Sin embargo para la remodelación y puesta en valor de una obra arquitectónica de esa envergadura será necesario remover muchos materiales, entre los

que se han determinado algunos que pueden ocasionar problemas ambientales. El principal cuidado que deberá tomarse para recuperar este edificio y que es necesario evaluar, es la presencia de materiales asbestiformes usados en diferentes partes de la construcción y que no han sido mencionados oportunamente. Por esta razón, el inmueble, declarado Monumento Histórico Nacional, se encuentra en desuso.

La estructura fue transferida a la Municipalidad de Bahía Blanca en el año 2001, quien consideró prioritario resolver la problemática de contaminación con asbestos. Además, actualmente algunos sectores presentan un grado de deterioro tal, que existe riesgo de derrumbe de la mampostería.



Figura 12.2: Usina del Castillo”, de estilo románico-lombardo con reminiscencias de castillos de la época medieval.

12.2 Ubicación

El predio está ubicado en la localidad de Ing. White, partido de Bahía Blanca, en la Provincia de Buenos Aires. Se accede por la ruta nacional 252, en la zona portuaria donde el castillo de la usina se divisa a la izquierda al llegar al pie del puente La Niña, en su

intersección con el bulevar Juan B. Justo. También se accede al lugar desde la localidad anteriormente citada, por el mismo complejo de puentes.

El edificio de la ex usina, se localiza en un sector densamente poblado, por lo que será necesario planificar con criterio la movilización de los materiales y su disposición final ya que alguno de ellos, aún no claramente identificados, contienen fibras de asbestos, importante negativo ambiental. Por tratarse de partículas muy finas, livianas, y a veces hasta microscópicas, se esparcen fácilmente por largas distancias, pudiendo afectar a los centros poblados (Figura 12.3). La contaminación ambiental por amianto comienza al degradarse las fibras por acción de los agentes exógenos, deterioro con el uso, por la vibración y el envejecimiento natural de los minerales propios del asbesto o de los materiales que los aglutina. Cuando esto sucede, las fibras se desintegran y se movilizan en el ambiente, especialmente en el polvo en suspensión. En la actualidad uno de los mayores riesgos para los trabajadores de la construcción, especialmente los que participan en la renovación o reparación de edificios antiguos, es la exposición al amianto ya que involucra el riesgo de contraer enfermedades como mesotelioma o asbestosis.

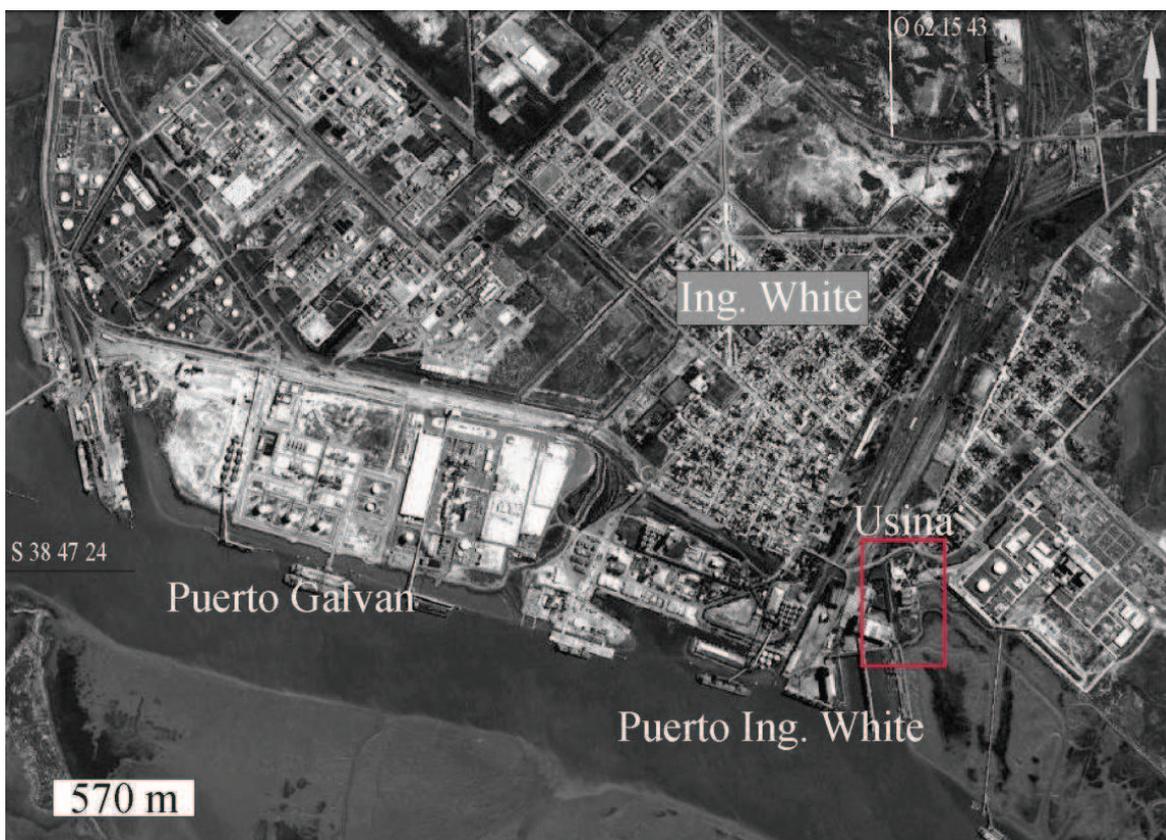


Figura 12.3: Ubicación de la Ex Usina, en una zona densamente poblada (Ing. White).

12.3 Análisis de los materiales extraídos

12.3.1 Materiales fragmentarios acumulados como escombros

Al ingresar al edificio se observó el deterioro en distintos sectores de la estructura y abundantes fragmentos acumulados en diversos lugares esparcidos por toda la instalación. El primer muestreo se realizó en la planta baja, sobre fragmentos de placas de fibrocemento obtenidas entre los escombros que rellenan parcialmente las tolvas (Figura 12.4A). Se recogieron trozos, correspondientes a chapas canaleta de fibrocemento. Este material constituía parte del techo superior de la estructura, por debajo de éste se encontraba un vitraux del que sólo se conserva el marco soporte con algunos fragmentos de vidrio. La rotura de los vidrios del techo desprendió parte de paredes y losas (Figura 12.4B).

El fibrocemento es un material constituido por una mezcla de cemento y asbestos como fibras de refuerzo. Estos últimos, se utilizaban por su elevada resistencia mecánica, en una proporción de hasta un 25%. En la actualidad a estos materiales se los reemplaza por fibras cerámicas, de vidrio o de carbono.



Figura 12.4: A: Planta baja. Escombros y fragmentos en el suelo de losas. B. Material desprendido del techo y vitreaux.

La canaleta analizada presenta una parte convexa (hacia el exterior) y posee un espesor de unos 6 a 7 mm (Figura 12.5A). Este material está conformado por capas sucesivas de mortero con asbesto incorporado, dispuesto subparalelamente hacia el exterior de la chapa (Figura 12.5B). Ambas superficies muestran una textura característica producida por compactación.

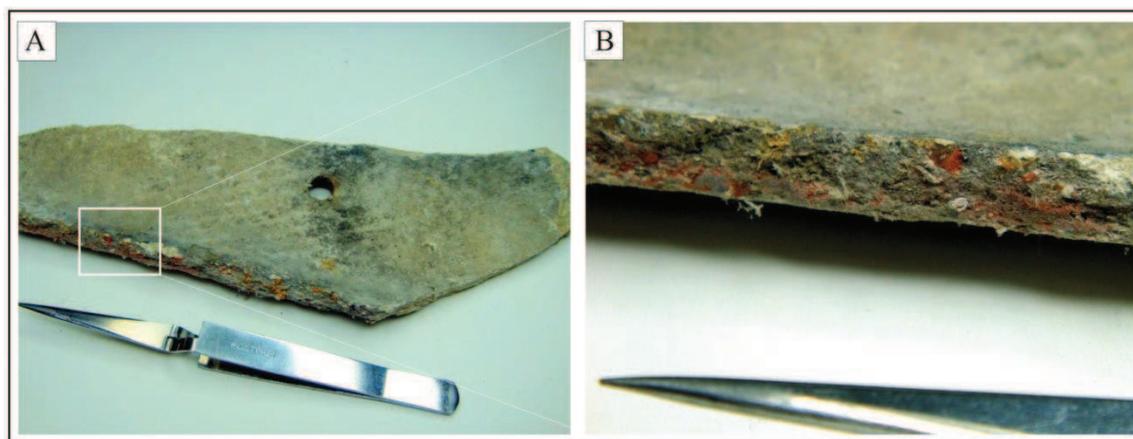


Figura 12.5: A. Fragmento de canaleta compuesta por capas sucesivas de mortero con asbesto incorporado. B. Detalle de las capas de cemento con fibras.

El material fibroso fue cuidadosamente separado y analizado bajo esteromicroscopio. El tamaño de las fibras dentro de la chapa varía, desde el mm hasta 1 cm de largo. Presentan características asbestiformes, es decir, flexibilidad, resistencia a la rotura y elasticidad. Son de color blanquecino y no presentan corrosión. La presencia de fibras en estos materiales no es abundante, se concentran principalmente en la superficie de las canaletas y en algunas capas internas con el propósito de mejorar sus prestaciones (resistencia, flexibilidad y peso).

Bajo microscopio de polarización se analizaron las propiedades ópticas del material fibroso. Se observaron fibras rizadas y curvadas, que se separan en otras de menor tamaño, especialmente más delgadas. Son muy abundantes las partículas de óxidos de hierro, agregados pétreos y material cementíceo. En la Figura 12.6A, se muestra una fibra de crisotilo en posición de máxima iluminación y en la Figura 12.6B se observa la misma fibra con extinción paralela. Este mineral, del grupo del asbesto, se ubicó en el primer lugar de la producción mundial, por su flexibilidad, alta resistencia al calor, al desgaste, a

los álcalis y ácidos. Sus características ópticas coinciden con las observadas en esta muestra: extinción recta o paralela y ondulante, incolora a levemente coloreada.

El material se molió y se analizó mediante difracción de rayos X. Se identificó cuarzo, yeso, feldespato y crisotilo. Este último, se determinó por sus máximas reflexiones en 7,32; 3,66 y 2,45 Å, comparables con la ficha ICDD 31-808 (ICDD, 1986) (Figura 12.6C)

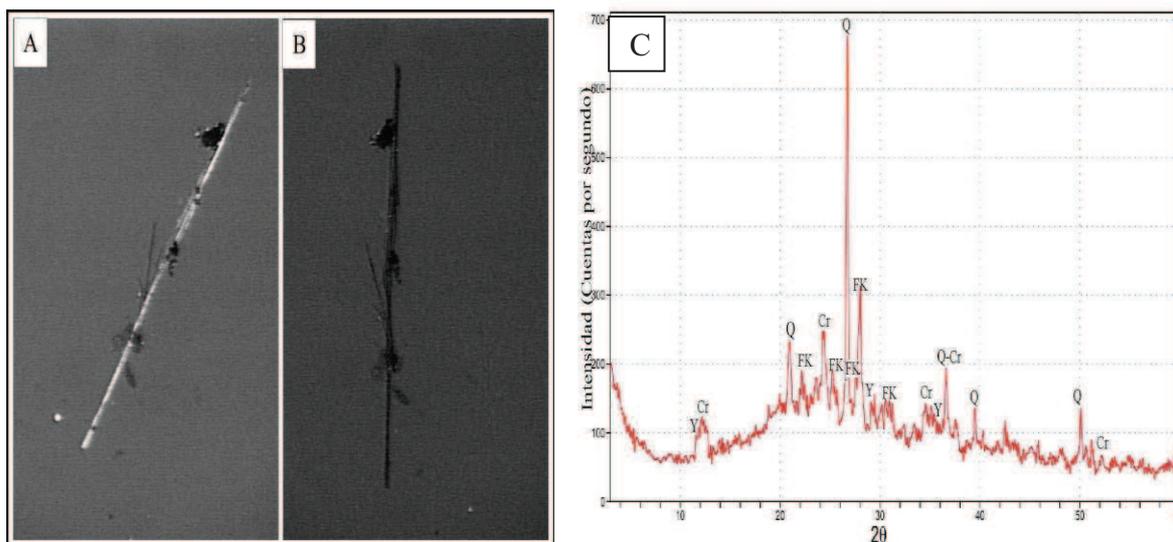


Figura 12.6: A. Fibra de crisotilo en posición de máxima iluminación. B. Con extinción paralela. C. DRX de la canaleta (Y: yeso, Cr: crisotilo, FK: feldespato potásico, Q: cuarzo).

La chapa se cortó transversalmente y se analizó en secciones delgadas para evaluar la concentración y distribución de las fibras de asbestos. Se reconocieron claras diferencias composicionales, desde el sector que estuvo expuesto a las condiciones exógenas del medio ambiente, hacia el sector interno donde no fue afectada su composición original.

En la Figura 12.7A, se observa, con luz paralela, una variación en la coloración, reconociéndose los tonos rojizos adquiridos por los óxidos de hierro en el sector interno de la teja no expuesta al medio externo, y un sector de tonalidades claras constituidos por otro tipo de material, expuesto a condiciones exógenas durante décadas. En la Figura 12.7B, con nicols cruzados, se observa el contacto entre los materiales. En el sector de la derecha, se observan cristales fibrosos de pequeño tamaño que no supera los 50 µm de largo y los 7 µm de ancho. Presentan bajo índice de refracción, extinción paralela y relieve moderado. Por sus características ópticas se determinó como crisotilo. Se reconocen algunos cristales de cuarzo dentro del mallado fibroso. En el sector izquierdo de esta figura

se reconoce la presencia de microfibras, enmascaradas por óxidos de hierro. Además se distingue la presencia de cristales de cuarzo y feldespato dentro de la masa. En la Figura 12.7C, se observa un sector en donde la capa lavada, expuesta a las condiciones exógenas, presenta un mayor espesor y las fibras aparecen como agregados de mayor tamaño. Con mayor detalle, en la capa fibrosa, se observa que existe una variación sustancial en el tamaño de las fibras, donde las más grandes presentan una longitud que alcanzan los 100 μm y las más pequeñas no superan los 15 μm (Figura 12.7D). El hábito de los cristales de crisotilo es fibroso y en algunos casos acicular, no presentan rigidez y se reconocen paquetes entrelazados.

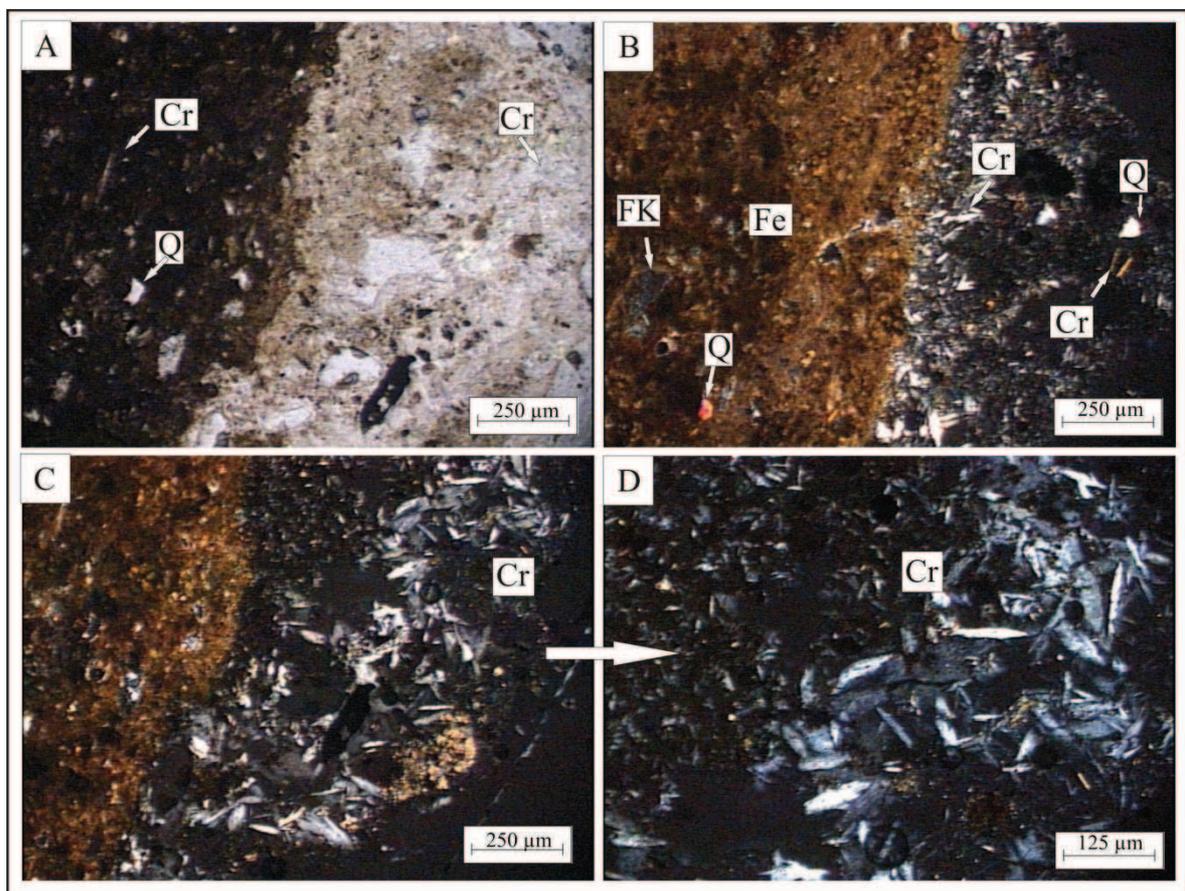


Figura 12.7: A. Con luz paralela. Contacto entre el material expuesto y no expuesto. B. Con nicules cruzados. C. Capa de mayor espesor de fibras de crisotilo. D. Detalle de las fibras. (Cr: crisotilo, Q: cuarzo, FK: feldespato, Fe: óxidos de hierro).

El otro tipo de chapa de fibrocemento hallado entre los escombros es plano y se utilizaba en paneles. No fue posible ubicar su posición original en el edificio. El espesor de la muestra es de 4 a 5 mm. Su estructura es diferente a la de la chapa descrita

anteriormente. Presenta abundante cantidad de materiales fibrosos, de características asbestiformes, en sus dos superficies exteriores. Una de ellas tiene buena terminación, es lisa y no sobresalen las fibras. La otra, tiene la textura que deja la prensa al ser compactada y es posible observar algunas fibras en la superficie (Figura 12.8A). El núcleo contiene poco material asbestiforme fibroso y en su composición predomina el material cementante y arena fina, compuesta principalmente por cuarzo y feldespato. Con estereomicroscopio se observó la sección transversal de la placa constituida por el material cementíceo, clástico, principalmente arena y material fibroso, de color blanquecino característico del crisotilo, o comúnmente llamado asbesto blanco. La longitud de las fibras es variable, alcanzando en algunos sectores el 0,5 cm. Son suaves y se entrelazan de manera natural, otra característica destacable de estos minerales, ya que pueden ser tejidos o juntados por presión con gran facilidad. Estas propiedades hicieron que este mineral haya tenido múltiples usos y una extraordinaria importancia en la manufactura de implementos de guerra. La textura y estructura descrita se observa en la Figura 12.8B.

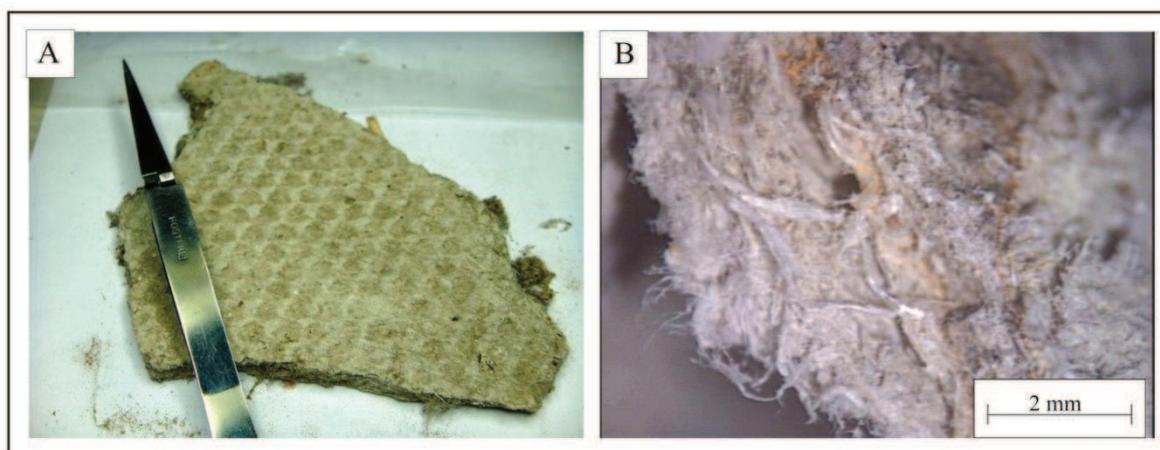


Figura 12.8: A. Fragmento de chapa compuesta por capas de fibras donde se distingue la textura superficial por compactación. B. Fibras entrelazadas, entre las capas de cemento.

Se analizó la composición de la muestra total por difracción de rayos X. Se identificó cuarzo, feldespato, y en menor proporción calcita y crisotilo, además de materiales amorfos (Figura 12.9). Al igual que en la chapa canaleta, se confirmó la presencia de crisotilo con sus máximas reflexiones en 7,32; 3,66 y 2,45 Å, comparables con la ficha ICDD 31-808 (ICDD, 1986). Para el análisis bajo microscopio de polarización se separaron las fibras de las placas de fibrocemento. Las propiedades ópticas son similares a las observadas en las fibras de teja-canaleta. Presentan extinción recta. Son flexibles y se

separan en fibras de menor tamaño. En la Figura 12.10A, se reconocen las características mencionadas. Además se observaron óxidos de hierro (Figura 12.10B).

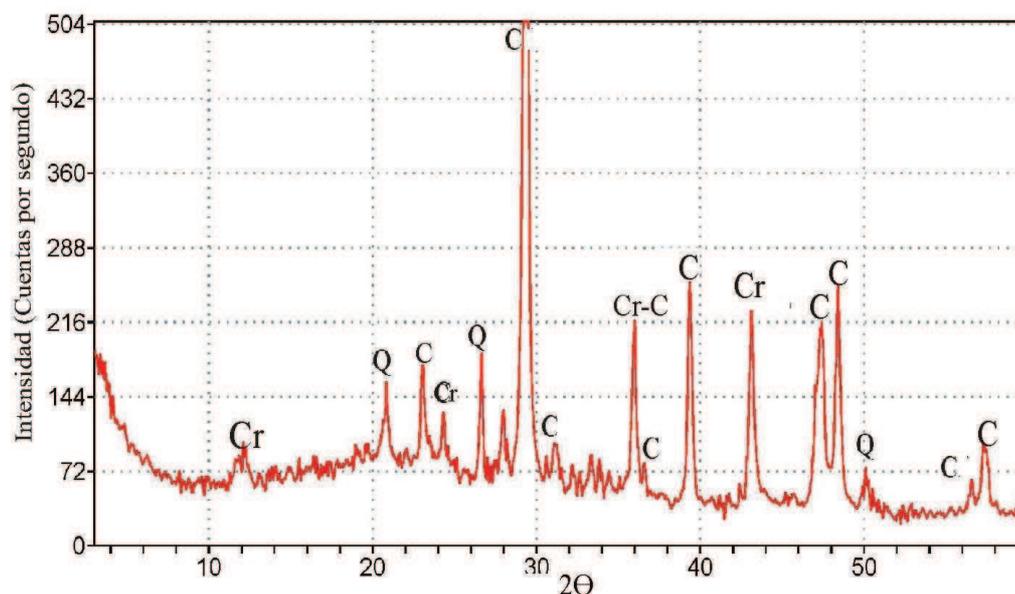


Figura 12.9: DRX del material cementíceo (Cr: crisotilo, Q: cuarzo, C: calcita).

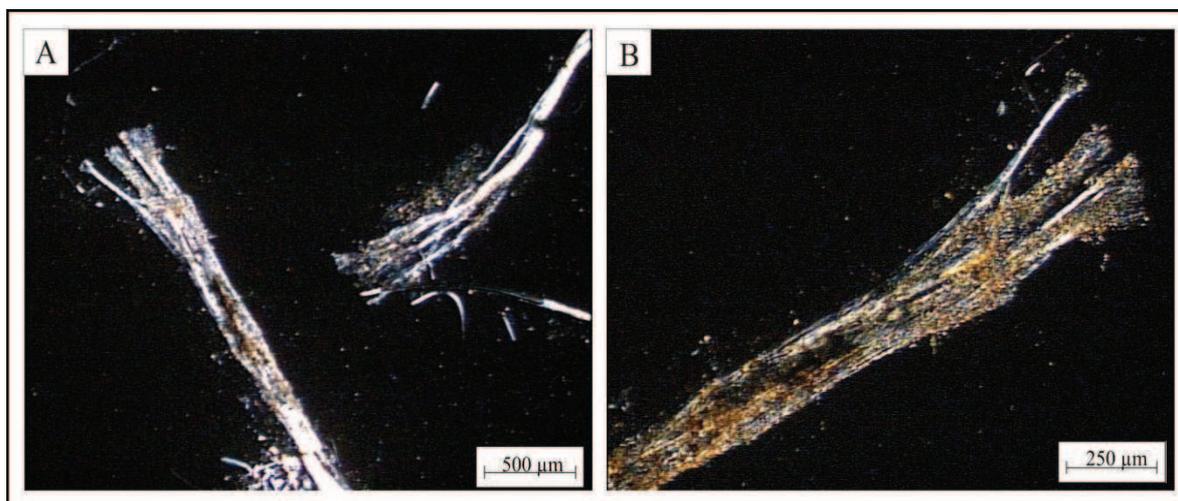


Figura 12.10: Microscopía de polarización, con nicoles cruzados. A. Fibras flexibles de crisotilo. B. Fibras flexibles donde se reconocen oxidados de hierro en su interior.

En un corte transversal del material de la placa, sobre secciones delgadas, se observa abundantes óxidos de hierro, cuarzo, feldespato y carbonatos de la pasta cementícea. No se reconoce un lavado del material ni concentración de minerales fibrosos, como en la teja descrita anteriormente. Las fibras se encuentran dispersas, presentan leve coloración, pleocroísmo débil y extinción paralela. Por sus características ópticas se

determinó como crisotilo. Su morfología es fibrosa y flexible, no se observan fibras hiladas. El tamaño es variable, presentando las más extensas una longitud superior a 300 μm . En la Figura 12.11A, se observa una pasta constituida por abundantes óxidos de hierro, carbonatos, cuarzo anhedral y feldespatos. Las fibras se encuentran dispersas y no presentan una orientación preferencial. En la Figura 12.11B se observa un cristal de cuarzo con extinción ondulante y baja birrefringencia, dentro de la pasta y fibras de crisotilo con sus extremos quebrados y aciculares. Cabe destacar que en este material las fibras están esparcidas por toda la sección y son abundantes.

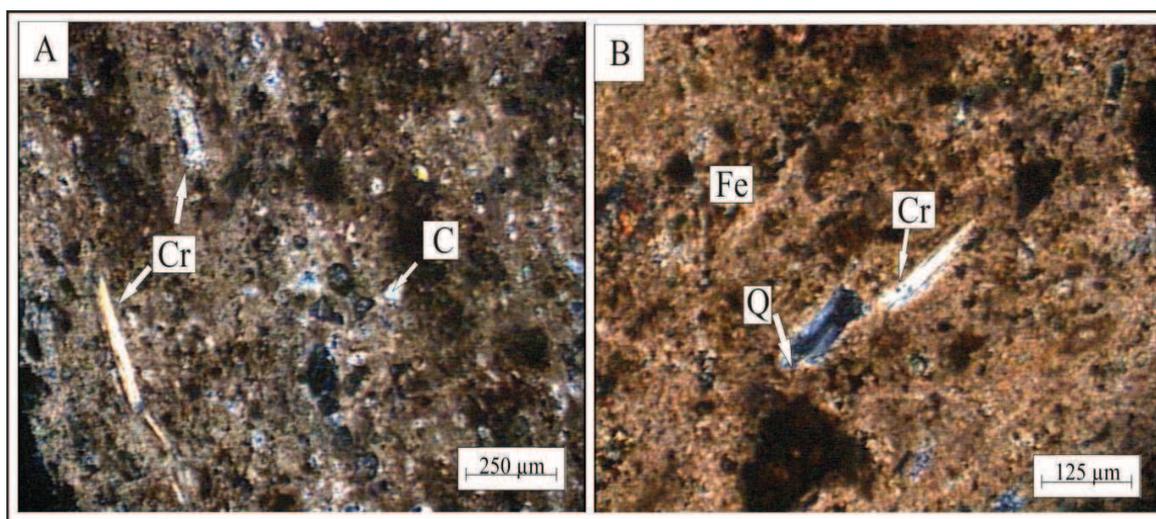


Figura 12.11: A. fibras dentro del material de las placas. B. Cristales de cuarzo y fibras dentro de la masa oxidada. (Cr: crisotilo, C: carbonatos, Fe: óxidos de hierro y Q: cuarzo).

Se analizaron las fibras con microscopio electrónico de barrido, y se observó la morfología típica de minerales asbestifomes, especialmente las que caracterizan al crisotilo (fibras curvadas, largas, flexibles y agrupadas en paquetes). En la Figura 12.12A, se muestra las fibras rizadas y curvadas del mineral, con una longitud que supera los 500 μm . Debido a su entrelazamiento y longitud es casi imposible distinguir el comienzo y el final de una misma fibra. Relacionado a esta morfología, el crisotilo posee la propiedad de ser fácilmente “tejible”. En la Figura 12.12B, se puede observar como se entretejen las fibras de manera natural y se desmenuzan las puntas generando fibras rizadas más pequeñas. Además se reconocieron impurezas de minerales carbonáticos y clásticos relacionados con el material cementíceo e inerte de la losa (Figura 12.12C). En la Figura 12.12D, se muestra el EDS de las fibras donde se identificó Si, O y Mg, constituyentes principales del crisotilo y Ca relacionado con la calcita, del cemento.

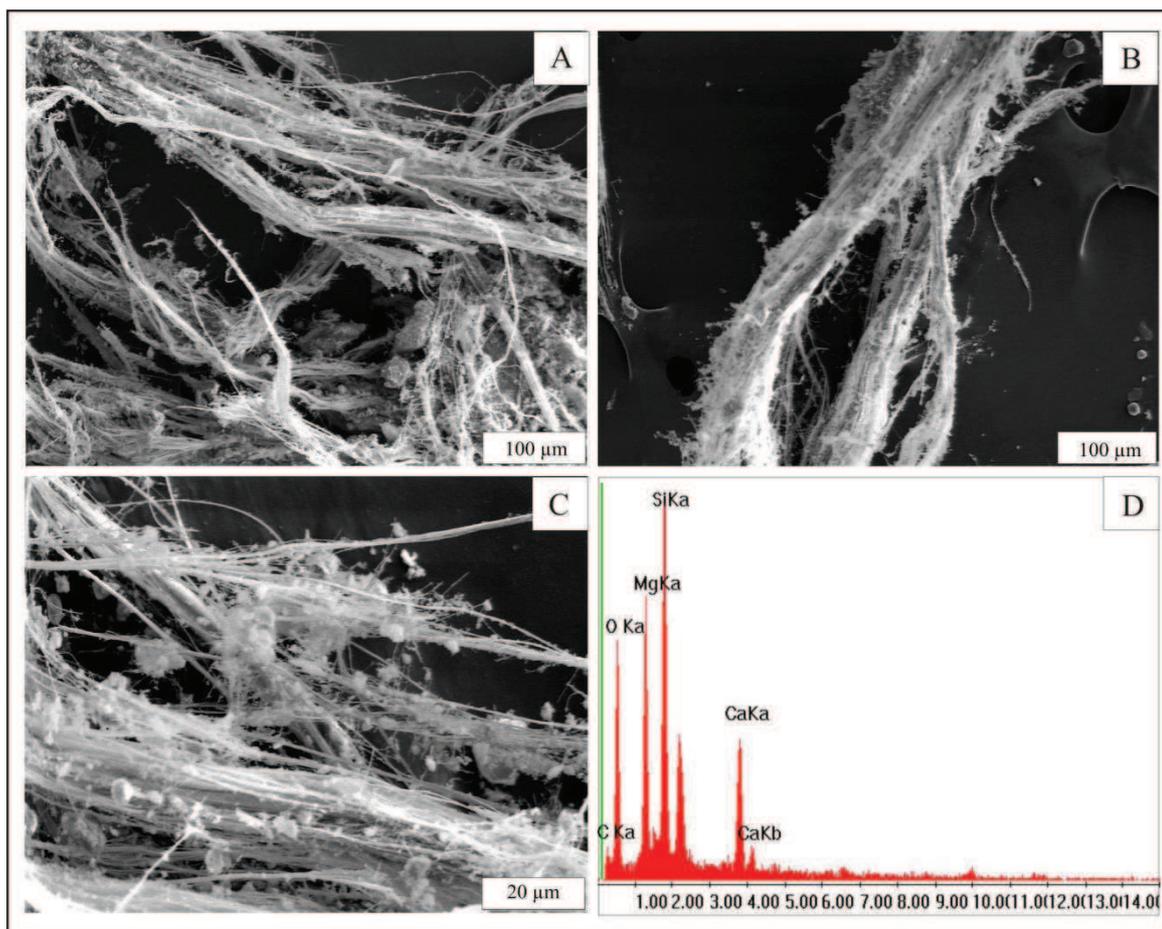


Figura 12.12: A. Fibras extensas, rizadas y curvadas de crisotilo. B. Entrelazamiento natural de las fibras. C. Impurezas carbonáticas entre las fibras. C. EDS del crisotilo.

12.3.2 Parte inferior del revestimiento de las columnas

Los materiales analizados se obtuvieron de los pedestales de las columnas del primer piso del edificio, nivel donde se localizaban los generadores (Figura 12.13A). Están compuestos por “tierra refractaria” premoldeada y calcinada. Los materiales refractarios son aquellos contruidos para resistir altas temperaturas sin deformarse, y además ser buen aislante térmico y eléctrico, soportar los cambios bruscos de temperatura y resistentes a la compresión, entre otras propiedades.

Está constituido por una arena de grano grueso con matriz litológicamente semejante, y muy escaso cemento, sinterizado como consecuencia del proceso de calcinación al que fue sometido para obtener determinadas características físicas, mecánicas y químicas. Macroscópicamente, no se observaron materiales fibrosos asbestiformes.

El estudio por DRX indica la presencia de mullita con cristobalita subordinada. De los minerales originales de la arena sólo queda cuarzo relíctico (Figura 12.13B). La mullita es un aluminosilicato, formado por calcinación de las arcillas en la industria cerámica y en materiales de alta resistencia al impacto térmico. Al microscopio no se identificaron minerales asbestiformes en el recubrimiento de columnas.

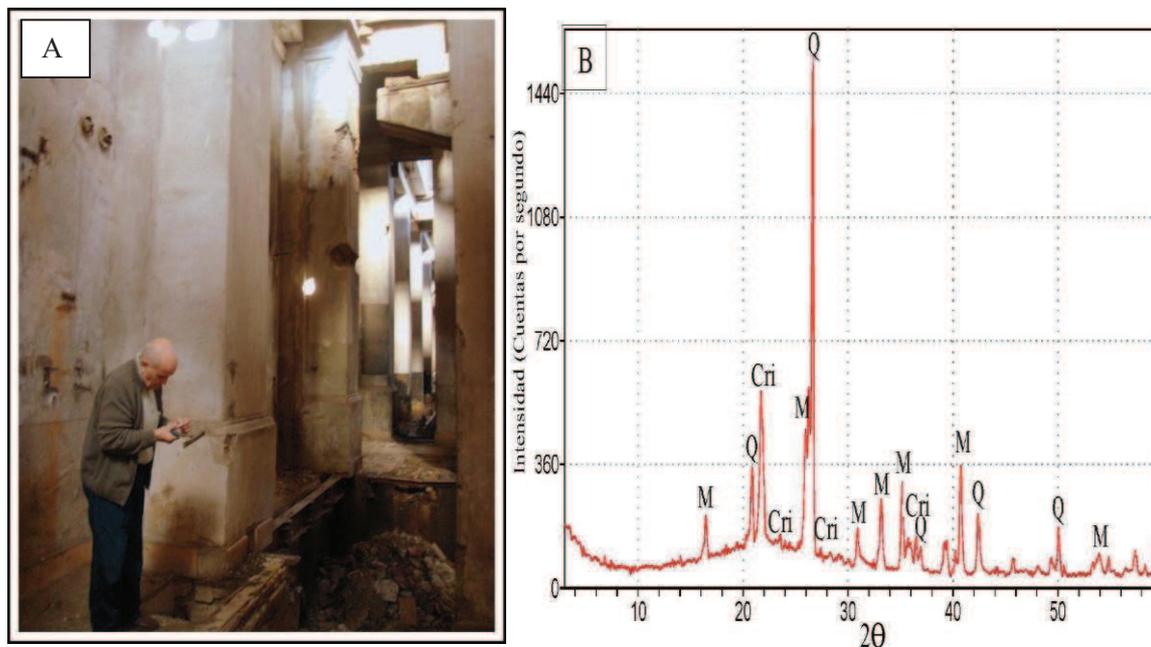


Figura 12.13: A. Pedestales de las columnas en el primer piso del edificio. En el hueco del piso se localizaban los generadores. B. DRX del material (M: mullita, Q: cuarzo, Cri: cristobalita).

12.3.3 Recubrimiento de columnas

Se tomaron muestras de los recubrimientos de las columnas de hormigón de la planta baja tanto de la capa gruesa, como de la fina y de la pintura exterior. Tienen un espesor variable entre 1,7 y 3 cm. La capa gruesa, sector más profundo en contacto con el hormigón, está constituida por arena con abundante cuarzo, con clastos líticos de vulcanitas, principalmente riolíticas, areniscas cuarzosas, escasos minerales opacos y restos carbonáticos de bivalvos (Figura 12.14A). El mortero y el aglutinante se conserva en buen estado y hay evidencias del uso de cal (la calcita es relativamente abundante). En estos materiales no se observaron fibras.

La superficie de las columnas analizadas está recubierta con una pintura, probablemente asfáltica, que contiene abundante material fibroso. La porosidad es normal y se observaron algunas fisuras vacías. En la superficie se reconocieron zonas

carbonatizadas. En algunos sectores, el recubrimiento externo se realizó con una arena cuarzosa (tipo arena oriental) otorgándole una excelente terminación como si se tratara de un estucado.

En la pintura relíctica se observaron abundantes fibras birrefringentes de dimensiones variables, con largos que van desde los 100 micrones a superiores a 4 mm (Figura 12.14B). El ancho no supera los 10 micrones. Se separaron de la pintura y se ubicaron bajo microscopio de polarización. Por sus características ópticas son de crisotilo.

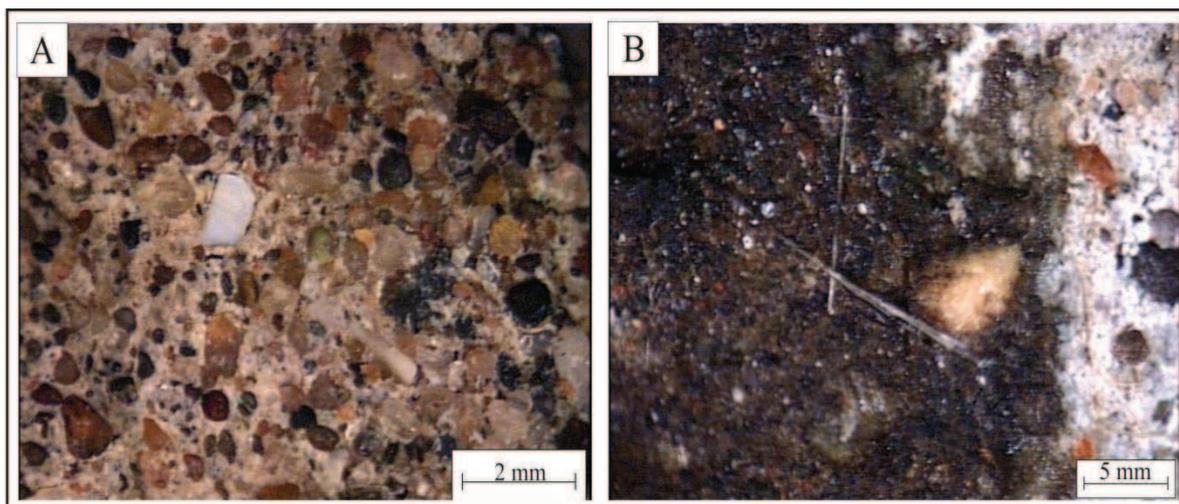


Figura 12.14: Estereomicroscopio. A. Capa gruesa en contacto con el hormigón de las columnas. B. Pintura asfáltica con material fibroso.

Se analizó por DRX pero no se identificaron minerales asbestiformes, debido a que su concentración está por debajo del límite de detección. En el material del recubrimiento externo también se observaron estas fibras pero se adjudicaron a contaminación de la pintura que infiltró al revoque.

En secciones delgadas, en una sección transversal del hormigón de recubrimiento de las columnas, se observan abundantes cristales de cuarzo subredondeados, con extinción ondulante, clastos de rocas volcánicas (principalmente riolitas y traquitas), fragmentos de valvas, cristales de plagioclasa subredondeados con maclas polisintéticas, minerales opacos y feldespato potásico. Los clastos se encuentran en buenas condiciones y no presentan alteración. En la pasta cementícea se observaron oxidados de hierro y algunas fisuras. En esta sección transversal no se identificaron minerales fibrosos (Figura 12.15A).

En secciones delgadas de la pintura asfáltica se observaron los clastos antes mencionados, y dos tipos de fibras. Unas poseen características de fibras textiles u

orgánicas, son rizadas, presentan una leve birrefringencia y extinción ondulante, no muy clara. Estas fibras no se reconocen en abundancia (Figura 12.15B). Las otras son fibras minerales y se encuentran esparcidas sin orientación preferencial en la superficie asfáltica. Estas son más cortas que las anteriores, presentan extinción recta, birrefringencia moderada y sus extremos en punta. No son abundantes, están aisladas y se encuentran atrapadas en el material adherente. Por sus características ópticas son de crisotilo (Figura 12.15B).

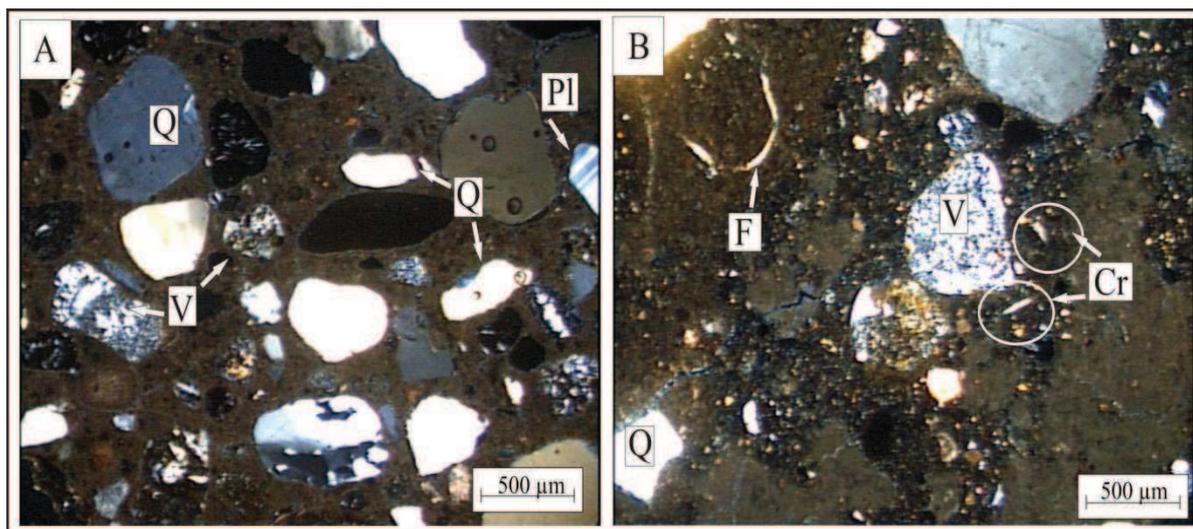


Figura 12.15: A. Hormigón de la columna. B. Recubrimiento, pintura asfáltica. (Q: cuarzo, V: roca volcánica, Pl: plagioclase, F: fibra textil, Cr: crisotilo).

12.3.4 Sella-junta de una tolva

La muestra se tomó del marco de una abertura de inspección de un tanque. Se analizó un trozo de 4 x 9,5 cm y un espesor de aproximadamente 10 mm (Figura 12.16A y Figura 12.16B). Está constituida por un material fibroso de características asbestiformes, sin embargo estas son de fieltro, con pintura asfáltica y arena. Además está impregnada de aceite o combustible. Las fibras, al calcinarse se disgregan y se queman. Por difracción de rayos X, se identificaron reflexiones de cuarzo, yeso y talco, relacionado como un inerte con el material fibroso amorfo (Figura 12.17). No se encontraron indicios de la presencia de minerales asbestiformes.

En otros sectores de la estructura se reconoció un material sellajuntas con características similares al mencionado anteriormente. En su composición se identificó cáñamo, muy deteriorado, con sectores que aún conservan el asfalto. Al calcinarse queda

como producto final arena y ceniza. No se observaron fibras asociadas que pudieran asimilarse a minerales asbestiformes.

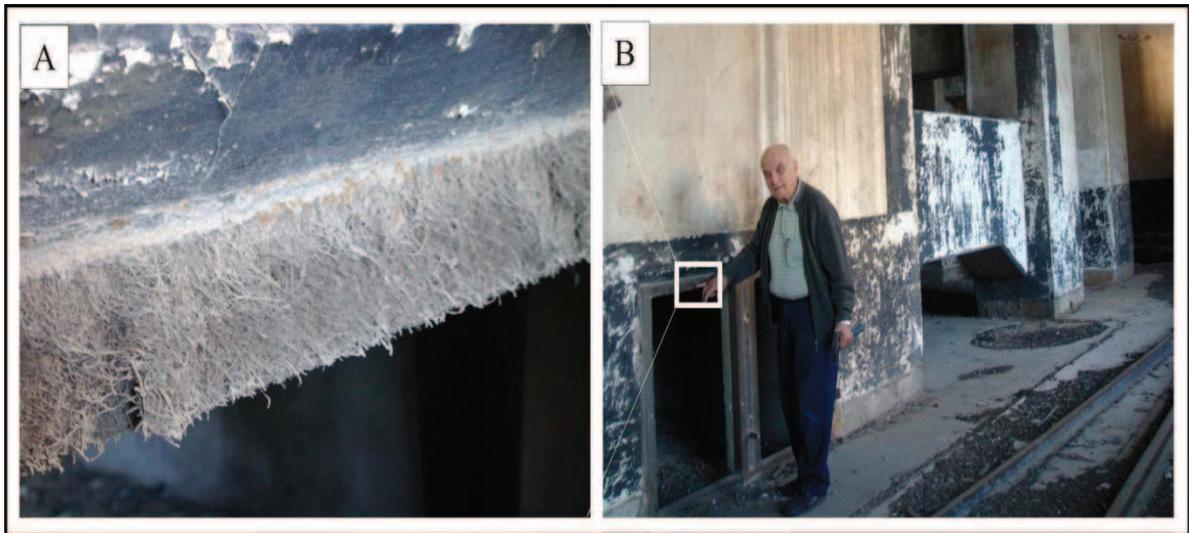


Figura 12.16: A. Detalle del marco, donde se observa el fieltro fibroso (sella-junta). B. Marco de una ventana de inspección de un tanque.

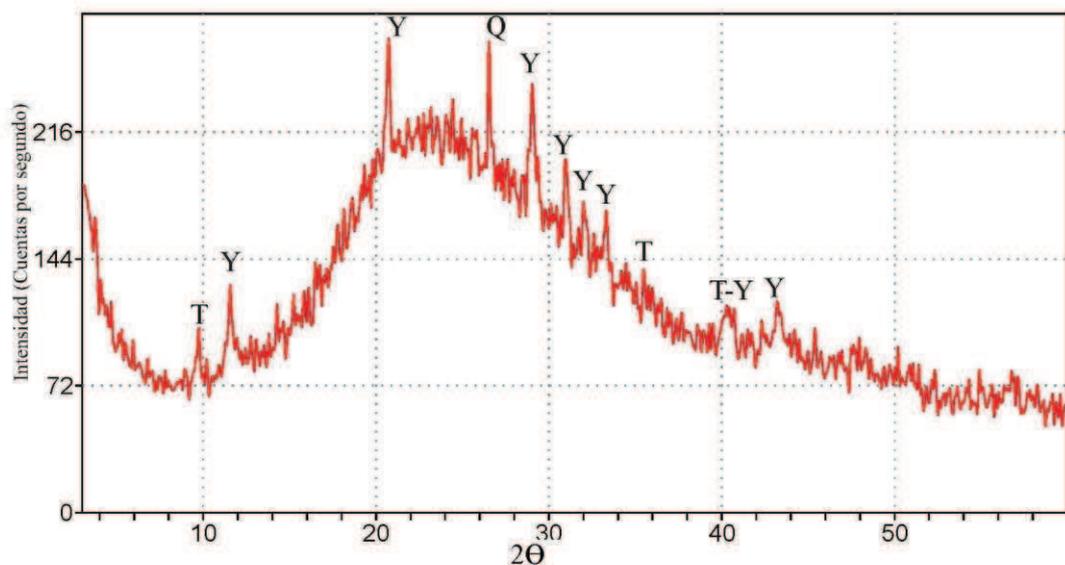


Figure 12.17: DRX del material fibroso de la sella-junta. Y: yeso, Q: cuarzo, T: talco

12.3.5 Hormigón de las columnas

El agregado grueso es un canto rodado natural constituido por aproximadamente un 75% de rocas volcánicas básicas y ácidas, parcialmente argilizadas y teñidas con óxidos de hierro, lixiviados por los procesos de alteración. El tamaño es variable, los clastos de las

rocas volcánicas, en algunos casos, sobrepasan los 2 cm de diámetro (Figura 12.18A). En cuanto a su morfología, predominan las formas redondeadas y son escasas las planares (Figura 12.18B). Su adherencia al mortero es buena y no se observaron partículas desprendidas. La composición del mortero es arena natural y cemento bien conformado, físicamente estable, sin fisuración ni eflorescencias.

La arena está constituida por partículas de cuarzo, rocas volcánicas, tobas y areniscas. Son raras las rocas graníticas y se observaron esporádicamente trizas de vidrio y calcedonia. En algunos sectores se ha producido un asentamiento, ya que las formas son más o menos planares, están sub-orientadas paralelamente y tienen elevada porosidad en determinados planos (tal vez hubo exceso de agua o un anormal llenado de los encofrados). No se observaron minerales fibrosos en ninguno de los componentes del hormigón. Esta observación es importante al momento de poner en valor la estructura o movilizar estos materiales ya que no presentan un riesgo ambiental.

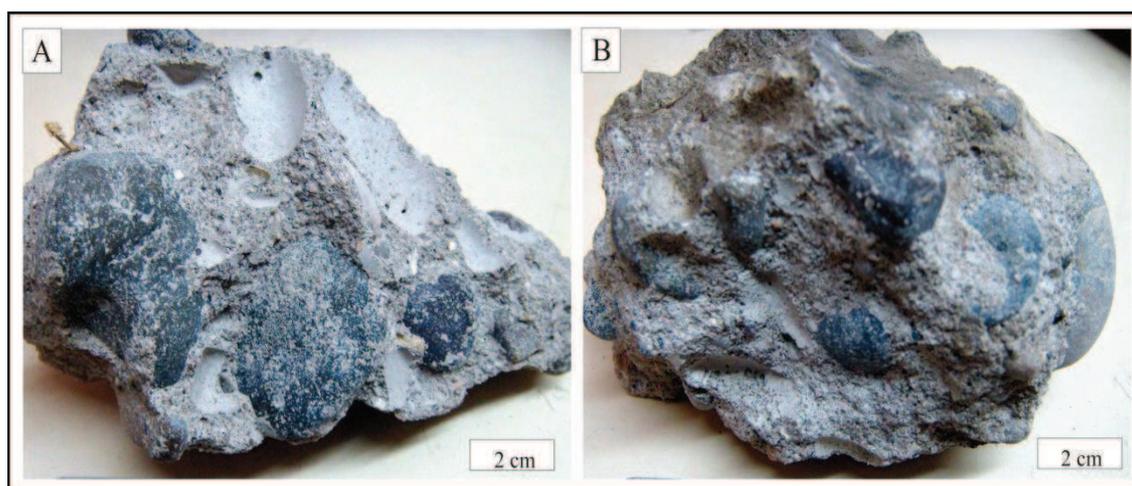


Figura 12.18: A. Hormigón con clastos de canto rodado de composición principalmente volcánica, de tamaño destacable. B. Clastos redondeados dentro de un mortero con buena adherencia.

12.3.6 Hormigones de relleno

Para nivelar las losas del piso se utilizó un hormigón liviano de relleno. En la superficie de éstas, se colocó el material cerámico y las baldosas graníticas del piso. El agregado grueso es un canto rodado natural, constituido por rocas volcánicas, con tobas subordinadas y escasas rocas graníticas. La arena tiene composición litológica semejante. El mortero está bien cementado pero con alta porosidad. Algunos sectores tienen adherido

el pegamento del material del piso. En los sitios libres de este pegamento ha precipitado calcita. No se observaron materiales fibrosos que pudieran considerarse asbestiformes.

12.3.7 Zócalos

Los zócalos de las columnas están compuestos por baldosas, en muchos casos con evidencias de deterioro. Este material se encuentra constituido por dos capas: una externa (expuesta) y una interna (en contacto con el pegamento) (Figura 12.19).

La zona externa está compuesta por escallas de dolomía (color blanco) y cemento blanco coloreado con ocre amarillo. Tiene un espesor aproximado de 0,5 a 0,8 cm. Presenta carbonatación superficial y tinción pardo amarillenta. Por difracción de rayos X se identificó calcita, dolomita (parte del granulado dolomítico) y hematita (contaminación por lixiviación del metal).

El sector interno constituye el cuerpo del mosaico. En éste el agregado está constituido por arena en cuya composición participan cuarzo, clastos líticos (principalmente vulcanitas), trizas de vidrio y valvas carbonáticas.

No se identificaron formas asbestiformes ni minerales que pudieran ser calificados como tales.

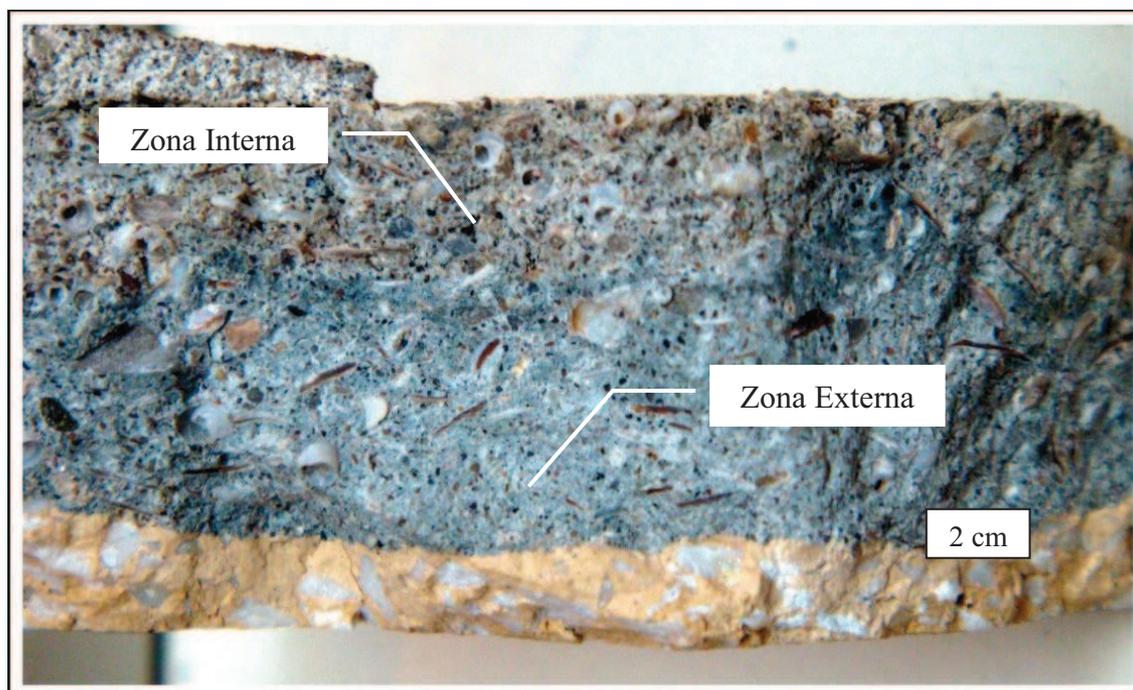


Figura 12.19: Contacto entre las dos zonas del material de los zócalos.

12.3.8 Materiales aislantes de un cielorraso

En un sobre techo, en el segundo piso de la estructura, se reconocieron y se relevaron aislantes de materiales con características fibrosas (Figura 12.20A). Se distinguieron 2 tipos, de composición y morfología diferente, uno correspondiente a una placa de cielorraso y otro de un material fibroso en contacto con la placa (Figura 12.20B). Este último se presenta como masas fibrosas entrelazadas, aisladas y dispersas debido a la rotura del techo y a la degradación de los componentes. Esta masa fibrosa, presenta una coloración parda, debido al envejecimiento y a la tinción con óxidos e hidróxidos de hierro. Al microscopio presenta características isotropas. Por sus propiedades ópticas, y su facilidad para la molienda se determinó como fibra de vidrio. Es un material que presenta procesos de desvitrificación, ya sea por envejecimiento o por su exposición a un medio agresivo, procesos que aumentan considerablemente su fragilidad. La fibra de vidrio, es uno de los materiales más usados en la actualidad y el reemplazante más difundido de los asbestos. Este material se obtiene al hacer fluir vidrio fundido a través de una pieza porosa, de agujeros muy finos y al solidificarse adquieren las características de flexibilidad y diámetro para ser usado como fibra. Sus principales propiedades son: buen aislante térmico, inerte ante ácidos, soporta altas temperaturas y presenta una densidad extremadamente baja: 1,6. Estas propiedades y el bajo precio de sus materias primas, le han dado popularidad en muchas aplicaciones industriales.

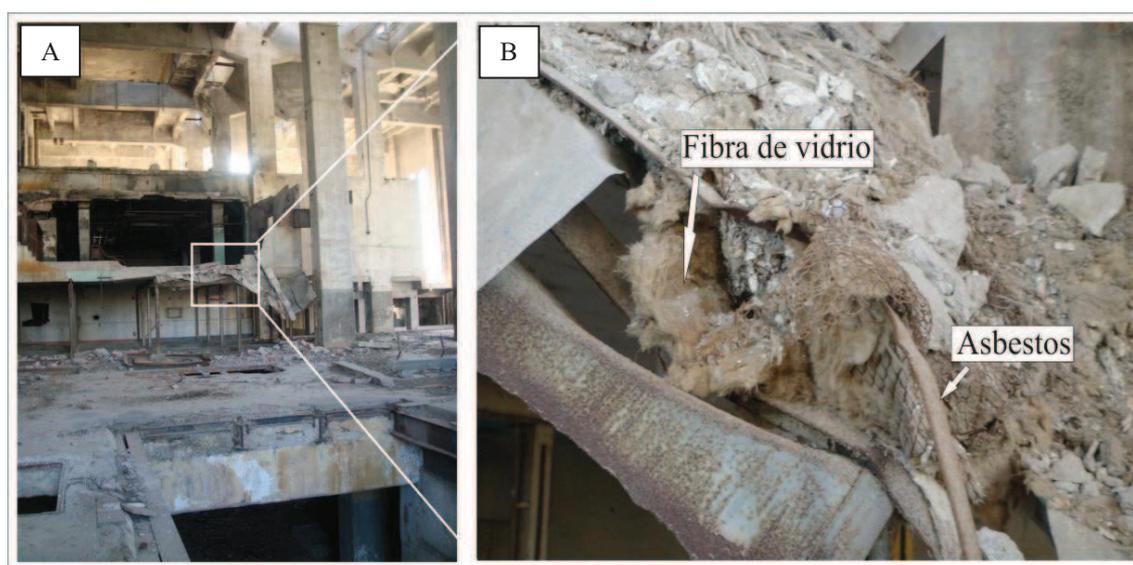


Figura 12.20: A. Techo caído en la planta alta del edificio. B. detalle del techo, donde se observa los materiales aislantes fibrosos.

El otro material analizado posee características fibrosas, elásticas y es resistente a la molienda. Se lo reconoce en placas de 1 a 1,5 cm de espesor, con ambas superficies selladas con pintura o materiales de revestimiento de coloración gris. Las fibras que componen la placa fueron analizadas con microscopio óptico determinándose su anisotropía y la extinción levemente oblicua (menor a 5 grados). Se disponen en haces de fibras extensas, con sus puntas desarmadas generando un desmenuzamiento en otras de menor tamaño (Figura 12.21A). Además de la extensión se observó que en la muestra existen infinidad de fibras, de muy baja densidad, altamente volátiles, que no superan los 60 μm de largo y 8 μm de ancho. Estas fibras, son muy nocivas para la salud humana (Figura 12.21B).

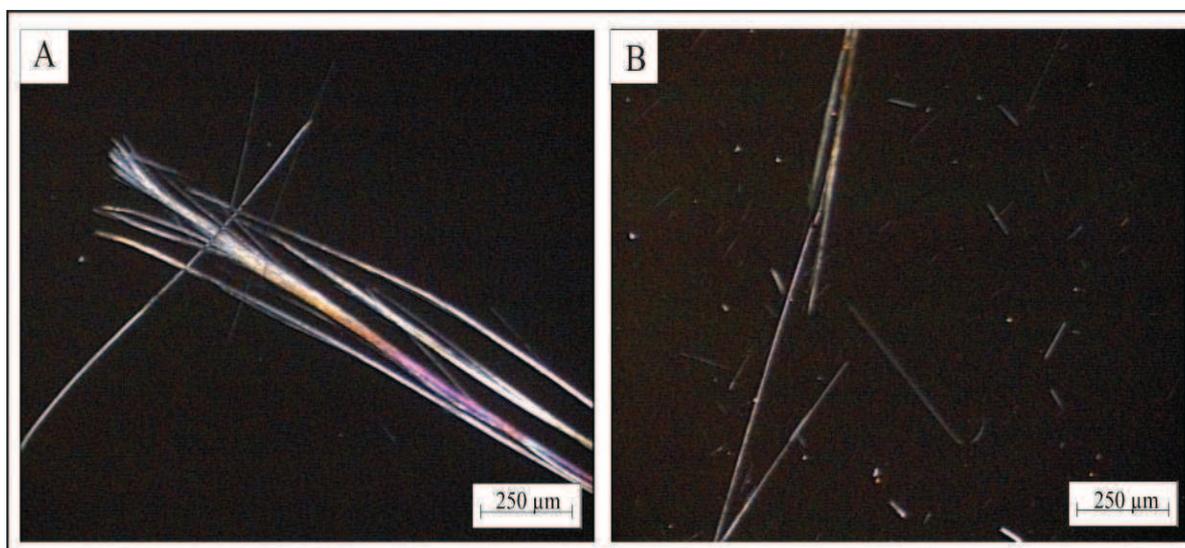


Figura 12.21: A. Fibras birrefringentes, extensas y flexibles. B. Fibras de menor tamaño.

Por difracción de rayos X, se determinó como grunerita, con sus reflexiones mayores en 8,33, 2,77, 3,07 y 2,63 \AA , comparables con la ficha ICDD 31-631 (ICDD, 1993) (Figura 12.22). Este mineral pertenece a una serie isomorfa de anfíboles. Sus extremos se denominan cummingtonita $((\text{Mg,Fe})_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2)$ y grunerita $(\text{Fe}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2)$. La amosita es el nombre comercial de la variedad mineralógica de asbesto grunerita correspondiente a las iniciales de Asbestos Mines of South Africa. Se presenta en forma de fibras rectas y no es muy adecuada para hilado debido a su dureza y fragilidad. Es resistente a los ácidos y al calor, y se utiliza como aislante. Después del crisotilo, la amosita fue el segundo asbesto más común usado en productos comerciales y su mayor productor fue África. Su uso ha disminuido en gran parte desde que su

peligrosidad fue demostrada en las últimas décadas. Varios países, incluido Argentina, han prohibido por completo el uso del asbesto amosita.

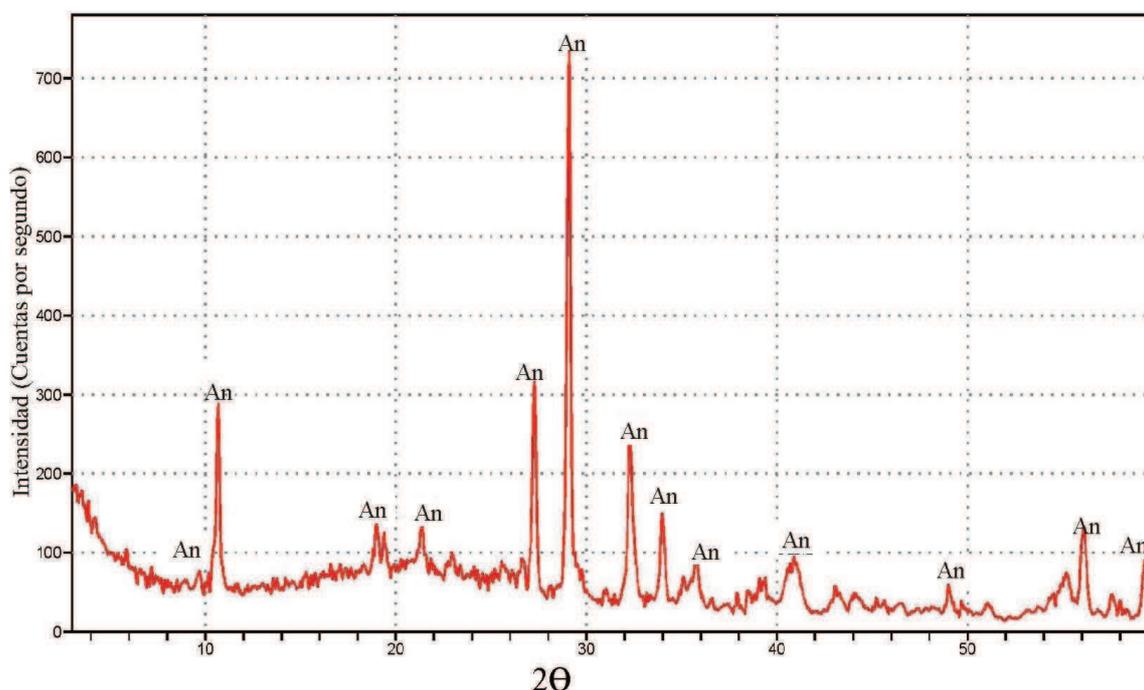


Figura 12.22: DRX del material fibroso del techo. An: anfíbol.

Las fibras de las placas fueron analizadas por microscopía electrónica de barrido, se pudo reconocer la morfología típica de los anfíboles asbestiformes (fibras rectas, largas y de poco diámetro). En la Figura 12.23A se observa gran cantidad de cristales anfibólicos de diferente tamaño y hábito cristalino. Son fibras finas, rectas y rígidas, sus extremos se encuentran fracturados y/o desmenuzados. En la Figura 12.23B se muestra un detalle del tipo de fracturamiento que se genera en las fibras menores con extremos de hábito acicular. Este hábito es extremadamente peligroso ya que, al inhalar las agujas de anfíboles, cortas y rígidas, alcanzan los espacios bronquioloalveolares con mayor facilidad que las fibras curvadas de crisotilo, y atraviesan las vías respiratorias generando enfermedades pulmonares.

En la superficie de las fibras se reconocieron adherencias de impurezas del material que compone la placa aislante (Figura 12.23C). El análisis por EDS que se observa en la Figura 12.23D, permitió identificar Si, Mg, O, y Fe, confirmando la composición de este anfíbol-asbesto.

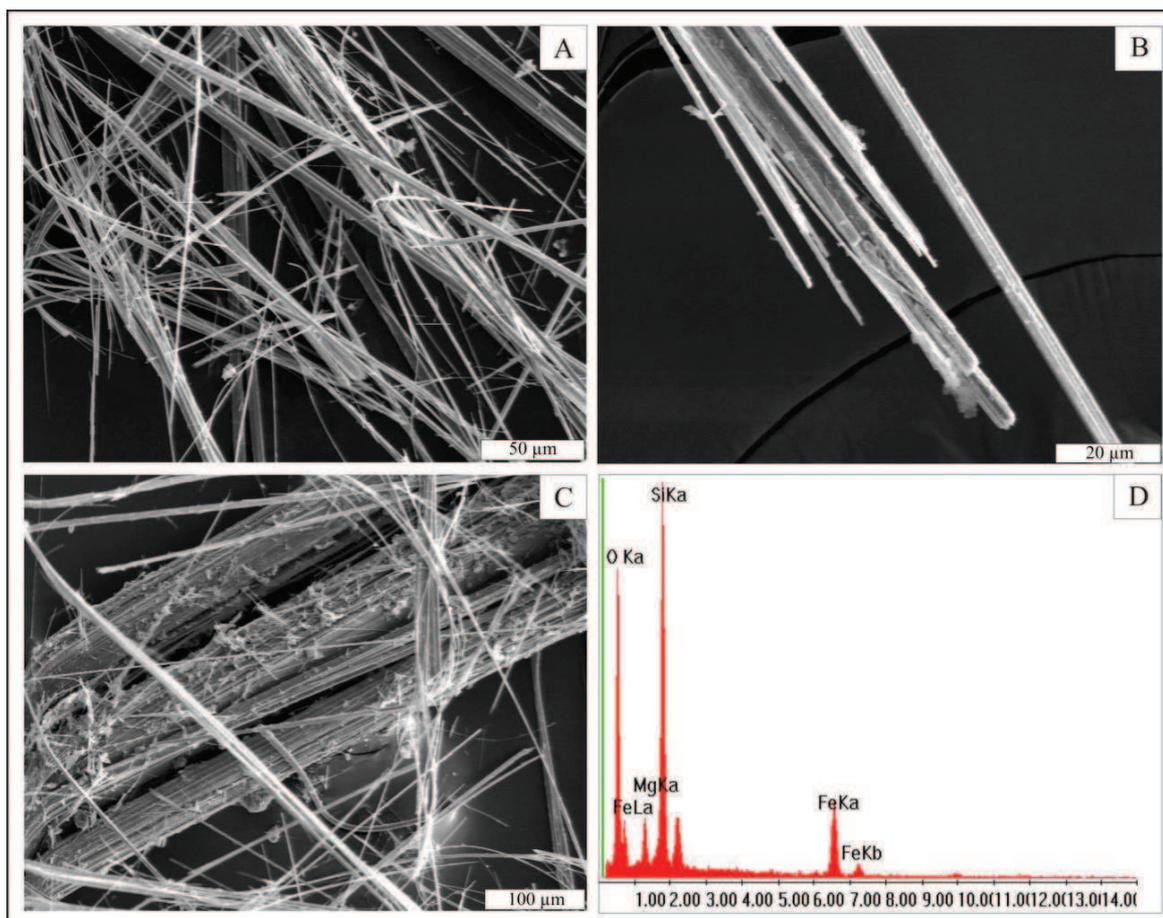


Figura 12.23: A. Fibras rectas y rígidas de anfíbol. B. Detalle de una punta de hábito acicular. C. Adherencias de impurezas en las fibras. D. EDS de las fibras de anfíboles.

12.3.9 Revestimiento aislante de un caño del exterior del edificio

La muestra se obtuvo del revestimiento (aislación) de un caño de aproximadamente 5" existente en el patio, en el sector oeste del predio, próximo a una pared medianera (Figura 12.24A). Se presenta como un fieltro, con una débil protección externa probablemente de yeso, muy deleznable y fácilmente liberado al ambiente exógeno con posibilidades de ser dispersado por el viento. En la Figura 12.24B, se observa en detalle las fibras expuestas.

Este material fibroso presenta una coloración gris a levemente verdosa, es blando, flexible y resistente a la molienda. Los paquetes de fibras llegan a medir 4 cm de largo, están integrados por numerosas fibras contenidas en una masa del mismo material, pero totalmente desordenadas. Presentan una alta volatilidad y su peso es extremadamente liviano. Teniendo en cuenta estas características, el material se considera muy nocivo a

efectos ambientales, por ser fácilmente movilizado en el aire por su bajo peso específico. Al microscopio óptico es anisótropo, de bajo color de interferencia (gris a levemente amarillo de primer orden) y con extinción oblicua, entre 2 y 8°.

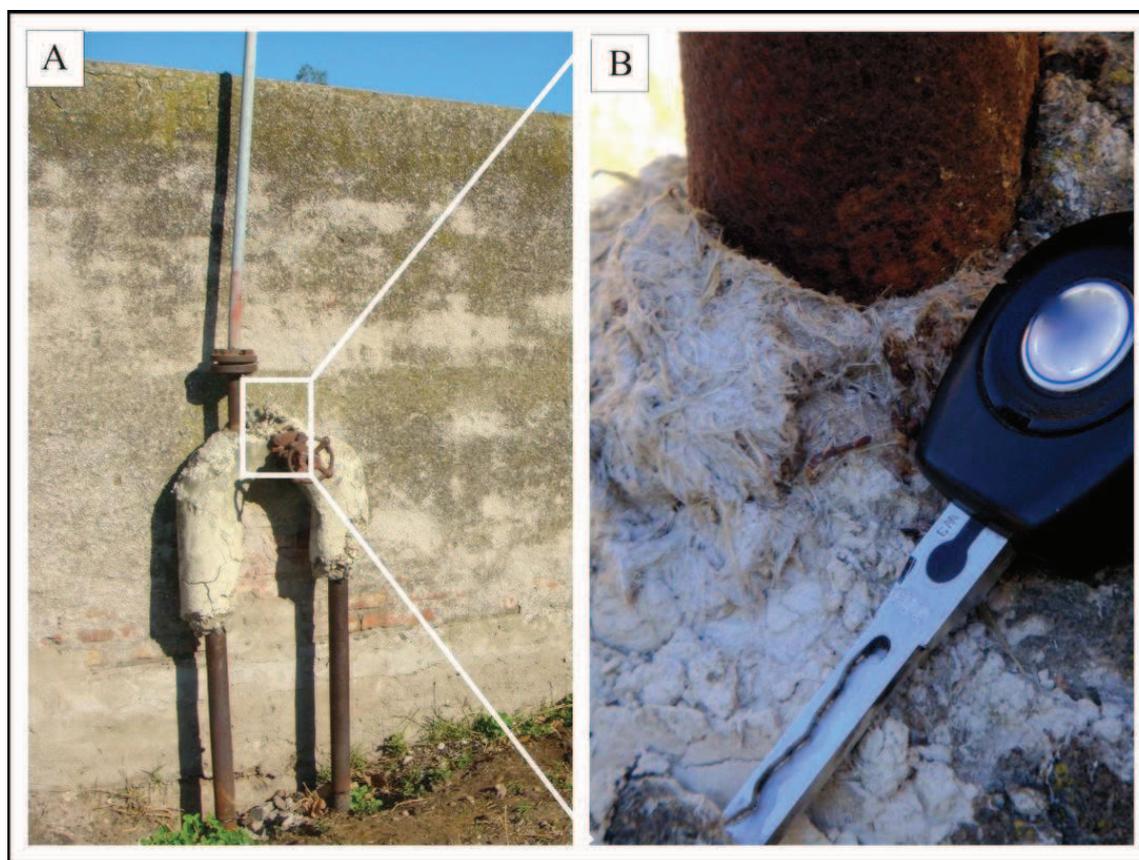


Figura 12.24: A. Caño exterior revestido con asbesto. B. Detalle del material fibroso.

Por difracción de rayos X, se determinó que el material fibroso que recubre a los caños exteriores es un mineral del grupo de los anfíboles. Por la estructura, corresponde a grunerita, con sus mayores intensidades en 8,33, 2,77, 3,07 y 2,63 Å, comparables con la ficha ICDD 31-631 (ICDD, 1993) (Figura 12.25). Además se reconocieron reflexiones menos intensas de cuarzo atribuidas a contaminación.

Las fibras observadas con microscopio electrónico de barrido, presentan hábito acicular característico de los anfíboles-asbestos (Figura 12.26A). Las dimensiones son variables, aunque predominan las fibras largas, con terminaciones astillosas. Las fibras menores son el producto del desprendimiento desde otras mayores, generando hábitos más asbestiformes y fibras quebradizas. En algunos casos se destaca su terminación tipo aguja, debido al desprendimiento de una fibra de menor tamaño. Esta morfología es un factor de

riesgo para la salud humana. El análisis de EDS permitió identificar Si, Mg, O, y en menor proporción Fe (Figura 12.26B).

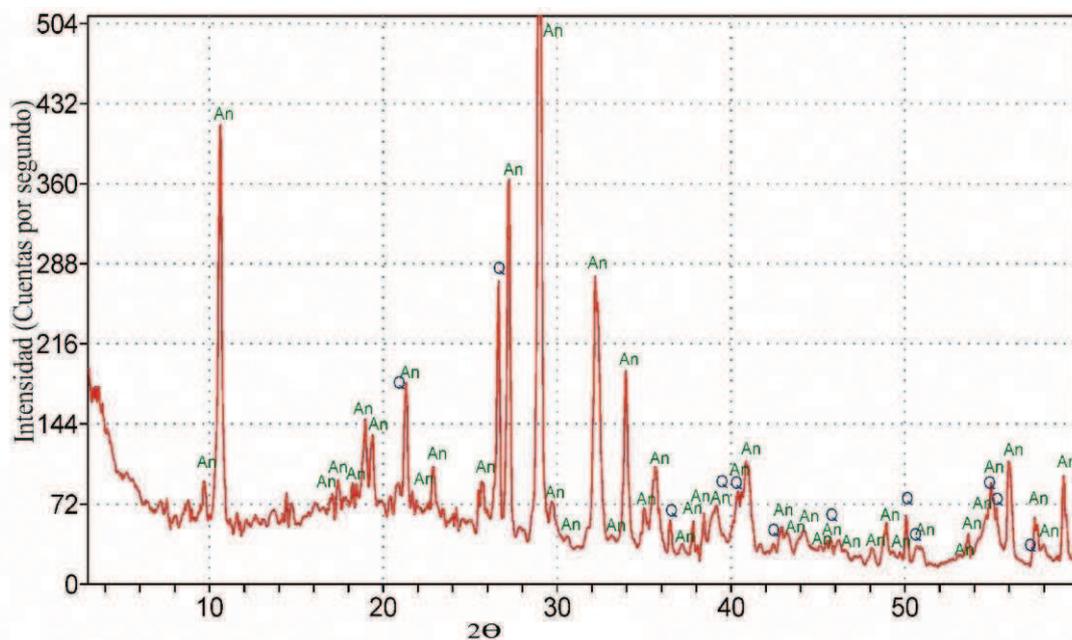


Figura 12.25: DRX del material fibroso, recubrimiento externo. An: anfíbol, Q: cuarzo.

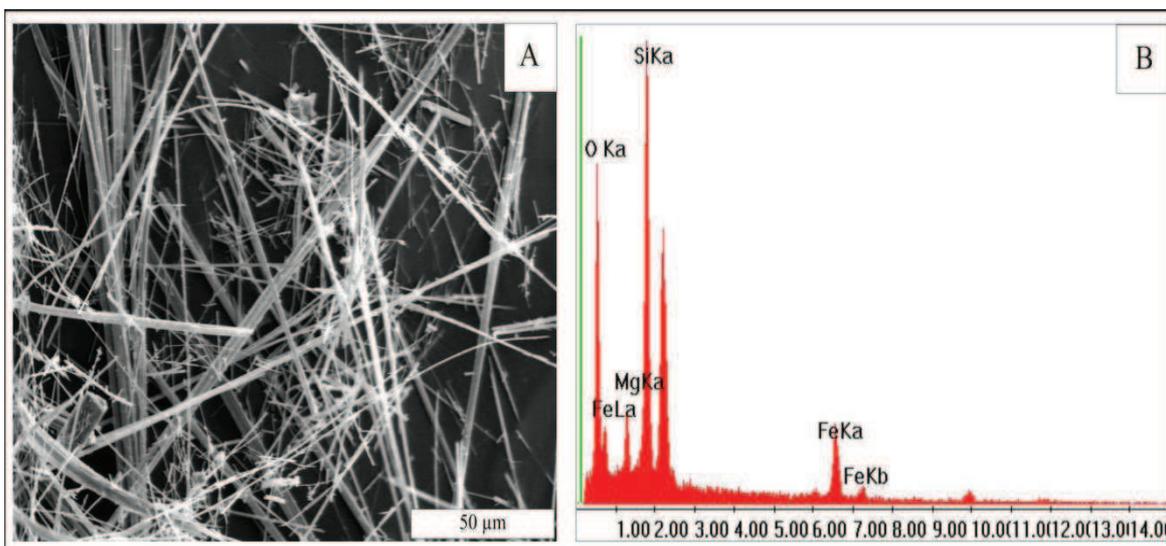


Figura 12.26: A. SEM de las fibras del recubrimiento externo. B. EDS.

12.3.10 Revestimiento de algunos caños en el interior del edificio

En el interior del edificio existen algunos caños revestidos con materiales fibrosos, posiblemente usados para el transporte de agua caliente para refrigerar los generadores.

Estos caños se localizan en la primera planta de la usina y se conectan hacia la parte superior. Se encuentran cortados y aún conservan el material fibroso que los recubría (Figura 12.27A y 12.27B).



Figura 12.27: A. Caño truncado recubierto de material fibroso. B. Caños que atraviesan paredes del primer piso del edificio.

Este material aislante analizado por difracción de rayos X, permitió determinar que la composición es similar a la del recubrimiento del caño exterior. Se reconocen las reflexiones de anfíboles (amosita), muy bien definidas, con valores en 8,37 y 3,07 Å, cuarzo y talco (Figura 12.28). Este último se identifica en el material adherido a las fibras. Al microscopio, las fibras presentan las mismas propiedades ópticas que la muestra anterior, con impurezas de cuarzo, óxidos de hierro y talco. Además, puede observarse una malla de alambre galvanizado usado para contener el material aislante y una delgada capa de yeso que le otorga terminación.

Observados con SEM, los cristales presentan morfologías asbestiformes, similares a las mencionadas en la muestra anterior. En la Figura 12.29A, se observan las terminaciones de los paquetes de fibras y como de una misma se separan fibras de menor espesor, la morfología es fibrosa y acicular. En la Figura 12.29B, se observan fibras extensas y entre éstas, impurezas de talco y material del preparado del aislante. Las fibras, en este caso, son rígidas y extensas, pero en la Figura 12.29C se observa la flexibilidad que presentan las de mayor longitud. El análisis de EDS permitió identificar Si, Mg, O, y Fe (Figura 12.29D).

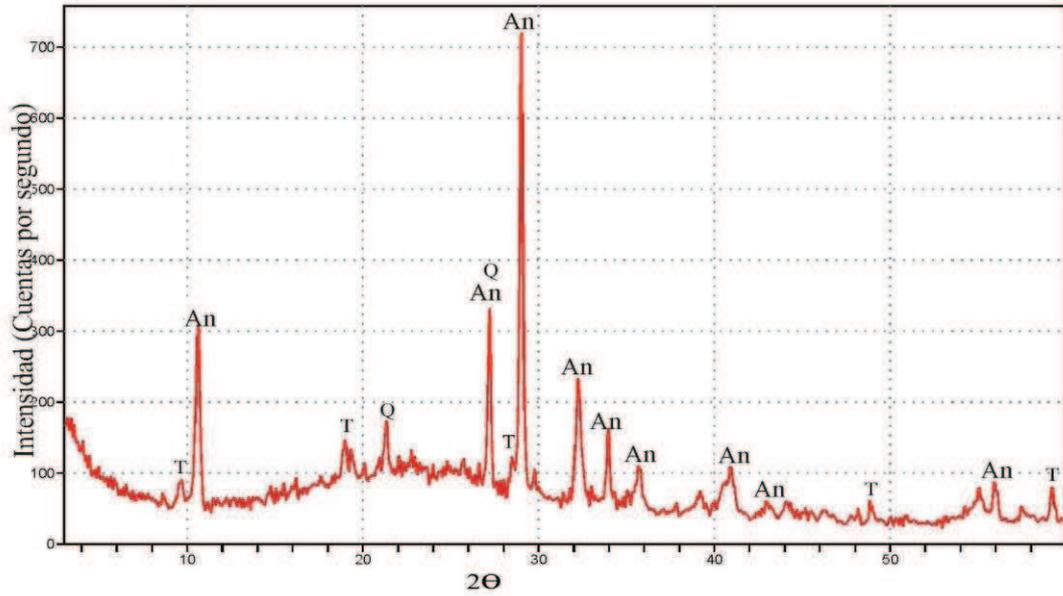


Figura 12.28: DRX del material fibroso. An: anfíbol (amosita), T: talco, Q: cuarzo.

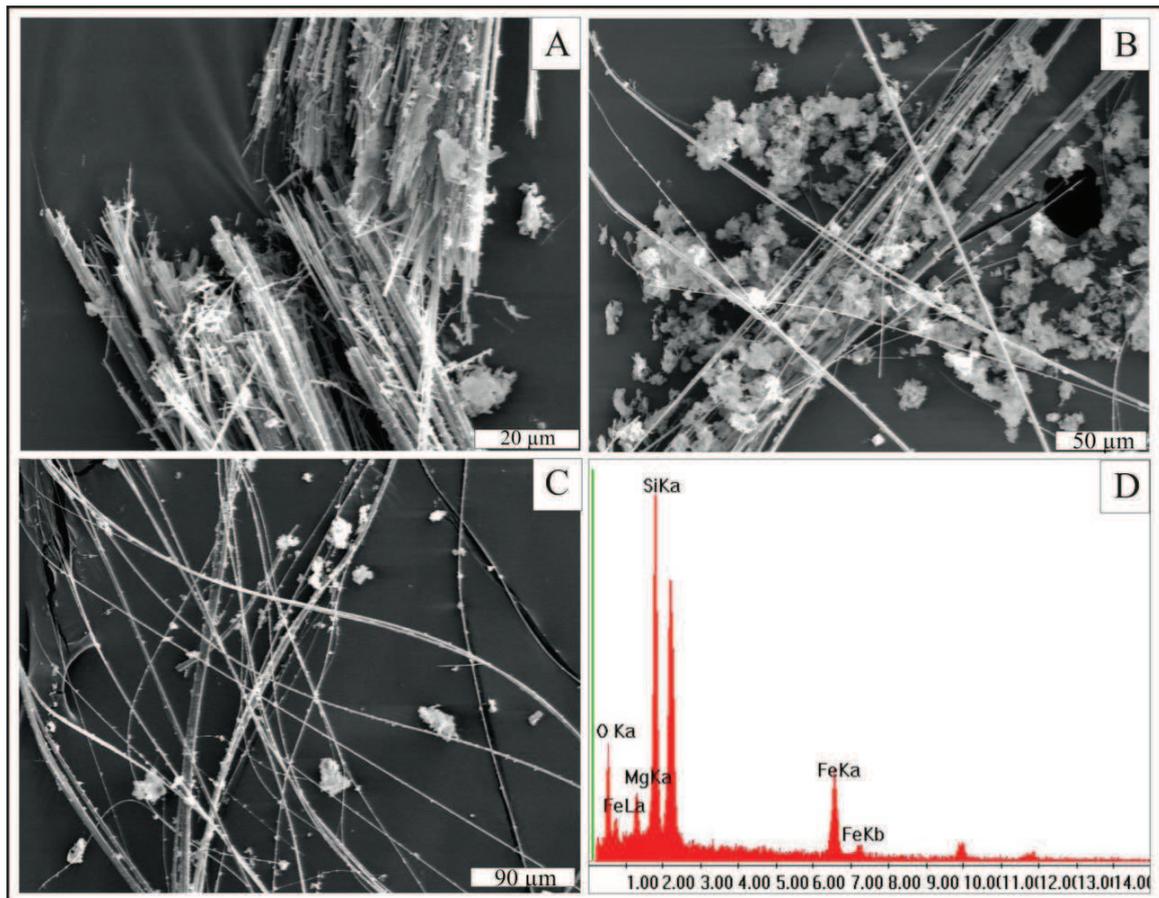


Figura 12.29: A. Morfología de las fibras de anfíboles (SEM). B. Impurezas del material cementante y particulado entre las fibras. C. Fibras flexibles. D. EDS de las fibras.

12.4 Discusión de los resultados

La detección de materiales con amianto en un edificio no siempre implica riesgo de inhalación de fibras, esto depende de la friabilidad del material (facilidad de emitir fibras al aire bajo efectos de choques, vibraciones o corrientes de aire), de su protección física, del estado de conservación y de los trabajos realizados sobre el material (perforación, rotura, corte, retirada, etc.) (Calvé 2010).

El edificio de la exusina de Ing. White estudiado en este capítulo, presenta deterioro tanto en su interior como en sus paredes exteriores. Los trabajos de remodelación y puesta en valor harán necesario remover muchos materiales, entre los que se han identificado algunos que pueden ocasionar problemas ambientales. El principal cuidado que deberá tomarse para recuperar este edificio es la presencia de materiales asbestiformes usados en diferentes partes de la construcción. El edificio fue transferido a la Municipalidad de Bahía Blanca en el año 2001, quien consideró prioritario resolver la problemática de contaminación con asbestos. Además, actualmente algunos sectores presentan un estado de deterioro tal, que existe riesgo de derrumbe de la mampostería.

El edificio se encuentra ubicado en una zona urbana y la exposición al asbesto afecta principalmente a las personas que residen en cercanías y podrían inhalar el polvo disperso en el aire. Las fibras pueden pasar al aire o al agua no sólo por la degradación de los productos manufacturados sino también por la erosión de depósitos naturales. El agua potable puede contener asbestos procedentes de fuentes naturales o de tuberías de fibrocemento que los contienen. Las fibras y las partículas de diámetro pequeño pueden permanecer suspendidas en el aire durante largo tiempo y ser transportadas grandes distancias por el viento y el agua antes de depositarse. No pueden movilizarse a través del suelo permaneciendo inalteradas durante largo tiempo dado que no son degradadas a otros compuestos (Luis *et al.* 2009).

Si bien en Argentina, los asbestos se encuentran prohibidos desde el año 2000 por resolución del Ministerio de Salud (845/00 y 823/01), estos materiales se han utilizado en una amplia gama de industrias y procesos industriales entre las que se cuentan la automotriz, náutica, aeronáutica y ferroviaria, tanto en el rubro de fricción (frenos y embragues) como en el de juntas, la industria del fibrocemento, especialmente la dedicada a la producción de chapas, tejas, caños y tanques de agua, del petróleo y petroquímica, de la electricidad y de electrodomésticos, del caucho, acero, papel, plástico, textil,

farmacéutica, tabacalera y de la alimentación entre otras. Si bien se desconoce en la actualidad cual es el número real de establecimientos fabricantes de productos que contienen asbesto, en el año 2001 existía un registro de un total de 113 empresas con 1156 trabajadores registrados. Varias empresas continuaron trabajando con productos de asbesto aún en el año 2002. Algunas de ellas tenían en los inventarios productos de asbesto y quisieron deshacerse de ellos antes que la regulación de la prohibición tuviese efecto. A pesar de los muchos controles, se sospecha que algún uso industrial de asbesto continúa todavía. (Rodríguez 2004).

En este estudio se determinó que en la construcción de la ex usina de Ingeniero White se utilizaron materiales asbestiformes con fines específicos (en chapas de fibrocemento, caños y material de recubrimiento), éstos son claramente identificables y se encuentran en cantidades restringidas. Están asociados a sectores donde el principal problema que debía resolverse era conservar la temperatura y aislar esa zona de sectores de circulación que podría ser de riesgo para el personal y el medio ambiente.

Estos materiales fueron evaluados, se determinó su calidad, cantidad y se ubicaron los sectores que los contienen. Sólo se identificaron asbestos en dos tipos de materiales, como aislante de tuberías y en las chapas de cerramientos de techos. Además se hallaron fibras de crisotilo en pinturas asfálticas de recubrimiento de algunas columnas y si bien su cantidad es despreciable debe ser considerada a la hora de su removilización.

Los materiales analizados que contienen asbestos fueron ubicados dentro del edificio y su composición determinada por métodos analíticos que no dejaron dudas acerca de su presencia entre los que pueden mencionarse microscopía óptica y electrónica y difracción de rayos X. Esto facilitará la organización de las tareas para la puesta en valor el edificio ya que será necesario remover ordenadamente estos materiales y decidir su disposición final.

Capítulo 13

CONSIDERACIONES FINALES Y CONCLUSIONES

Minerales asbestiformes: crisotilo

- En mina La Bélgica se observó el desarrollo de extensas venillas de minerales de características fibrosas, tanto in situ, como sueltos en escombreras.
- Por microscopía óptica, difracción de rayos X, análisis químicos, SEM, EDS, análisis térmico gravimétrico y térmico diferencial, se concluye que el mineral fibroso es crisotilo.
- En secciones delgadas se observaron venillas “cross y slip fiber” y asbestiformes. Su desarrollo cristalino es variable y se registran varios pulsos de crisotilo.
- Por difracción de rayos X se comprobó la diferencia estructural que presenta este mineral con los otros dos polimorfos de la serpentina: lizardita y antigorita.
- Bajo microscopio electrónico se analizó la morfología de las fibras para poder distinguir su característica asbestiforme. Se observaron como fibras muy extensas, poco densas y flexibles. A su vez, a partir de un proceso de separación manual, se logró formar una red de fibras de diferente tamaño donde las más pequeñas miden unos pocos micrones de largo, con una relación largo/ancho superior a 100.

Minerales asbestiformes: Grupo de los anfíboles

- A partir de los estudios realizados se concluye que en las menas y gangas de tres minas del distrito minero Salamanca, presentan en su composición en diferentes proporciones anfíboles.
- En mina Salamanca el muestreo se dividió en sectores relacionado a la ubicación del cuerpo esteatizado. Cercano al mismo, el desarrollo de anfíboles presenta una coloración marcadamente verdosa. Se presentan como grandes cristales tabulares, sin morfología asbestiforme. Hacia el contacto con el complejo ultrabásico los anfíboles dentro del talco se observan como una masa afieltrada de fibras de morfología acicular y

asbestiforme. Por DRX se determinó la presencia de anfíboles en muestras monomirales, así como asociados con clorita + serpentina en la zona esteatizada.

- En mina Doce Hermanos, se analizaron muestras de las playas de acopio y se observaron anfíboles de hábito tabular, parcialmente alterados a clorita. Por DRX no se observaron reflexiones adjudicables a minerales del grupo de los anfíboles.
- En Teniente Matienzo los anfíboles se presentan en cercanías al cuerpo esteatizado, tanto con morfologías tabulares y de gran desarrollo cristalino como fibrosos y de menor tamaño. Por DRX se determinó además clorita y talco.
- A partir del análisis mineralógico se concluye que mina Salamanca es la que presenta mayor cantidad de anfíboles a largo del perfil analizado. A su vez en Teniente Matienzo se observa que en el sector cercano a la zona esteatizada el porcentaje de anfíboles supera el 80 %. En Doce Hermanos, en las muestras de la playa de acopio, la composición modal de los anfíboles no supera el 15 %.
- A partir del análisis químico de las muestras de la zona de anfíboles de mina Salamanca se concluye que es un mineral de la serie tremolita-actinolita. A su vez la composición del anfíbol de Teniente Matienzo cae dentro del campo de la tremolita.
- Del análisis morfológico se concluye que en la zona de anfíboles de mina Salamanca, los cristales presentan morfología en general prismática a tabular y en algunos casos equidimensional. En este yacimiento no se identificó una zona de anfíboles que presente morfologías asbestiformes. Sin embargo en la zona más alterada, los anfíboles, conjuntamente con el talco, son más pequeños y su hábito en general es fibroso, asbestiforme y acicular. En Teniente Matienzo existen formas fibrosas delgadas de características asbestiformes y otras prismáticas. En Doce Hermanos no se reconocen en general, morfologías fibrosas ni asbestiformes.
- Tanto en mina Rivadavia como en La Mendocina se caracterizaron los minerales fibrosos encontrados en abundancia en estos yacimientos de talco, determinándose, a partir de estudios bajo microscopía de polarización, DRX y análisis químicos, como antigorita. Este mineral presenta morfología análoga con el crisotilo.
- En las muestras de Mina Rivadavia por DRX y microscopía óptica, se observó antigorita reemplazada en parte por talco y clorita. Es decir que durante la explotación de talco este mineral se encuentra como accesorio de la mena.
- A partir de estudios toxicológicos realizados por otros autores, con diferentes antigoritas de similares características observadas tanto en mina Rivadavia como

Mendocina, se plantea la necesidad de continuar con estudios toxicológicos en futuros trabajos de investigación.

Minas de vermiculita y plantas de tratamiento de la provincia de Córdoba

- La mineralogía presente en los cuatro depósitos estudiados no muestra variaciones significativas. En mina La Soledad prevalece vermiculita como mineral micáceo, cuarzo y en cantidades subordinadas, anfíboles, talco, sepiolita y calcita. Penachos Blancos y La Saltona en sus menas, contienen vermiculita, cuarzo y anfíboles y en menor cantidad hematita y otros oxidados de hierro. En mina Los Guanacos se reconoce flogopita y en menor proporción vermiculita, cuarzo, talco y anfíboles.
- Por diferentes métodos analíticos (DRX, microscopía de polarización, SEM y EDS), se confirmó que los anfíboles corresponden a la serie tremolita-actinolita.
- Por análisis químicos y DRX se determinó que el contenido de anfíboles en los depósitos es: Los Guanacos < La Saltona < Penachos Blancos < La Soledad.
- En todos los yacimientos estudiados se identificaron cristales con formas prismáticas elongadas, fragmentos de clivaje y en menor medida aciculares, sin embargo en Los Guanacos, se reconocieron hábitos aciculares asbestiformes.
- Esta sería la primera mención sobre la presencia de minerales del grupo de los anfíboles en vermiculitas en explotación. Es de suma importancia teniendo en cuenta que Córdoba es la principal productora de este mineral.
- Si bien la tremolita-ferroactinolita de mina La Soledad no presenta originalmente carácter asbestiforme, el tratamiento de la vermiculita y los procesos de meteorización, pueden inducir la rotura y desprendimiento de partículas de hábito acicular. La composición modal de los anfíboles supera el 10%.
- Los anfíboles se encuentran presentes en todas las muestras analizadas, tanto en las obtenidas de las vetas que actualmente están en producción, como de los diferentes estadios de procesamiento en las plantas de tratamiento.
- La expansión de la vermiculita, en las plantas de tratamiento, libera los minerales que se presentan como impurezas dentro de las micas, entre ellos, los anfíboles, que se concentran al separarlos por ciclonado liberándolos de las especies más livianas.
- En los materiales procesados en planta se observó una disminución en el contenido de anfíboles a medida que avanza el proceso ya que se recuperan los productos livianos.

- Debido al alto impacto ambiental negativo que causa la presencia de minerales asbestiformes en minas de vermiculita activas, se recomienda evaluar los efectos nocivos que podrían generar en la salud humana. A partir de los resultados obtenidos en este trabajo, la Secretaría de Minería de Córdoba ha clausurado momentáneamente algunas labores activas de las minas mencionadas para continuar con los estudios ambientales pertinentes.
- Es necesario realizar estudios de los productos manufacturados, para poder discernir cualquier duda sobre la presencia de partículas con hábitos asbestiformes y realizar auditorías en las minas para determinar la peligrosidad ambiental que representa para los obreros y personas que residen en zonas aledañas. La presencia de este tipo de minerales, genera un alerta al momento de la explotación, por estar prohibida su comercialización y explotación.

Otros minerales fibrosos: Sepiolita

- La sepiolita de Mina Árbol Seco (Córdoba) representa la primera mención de este mineral en Argentina, asociado a rocas serpentínicas. La orientación de las fibras es concordante con la dirección de las fracturas. Se formó a partir de la alteración de las rocas serpentínicas por fluidos hidrotermales que rellenaron las fracturas preexistentes.
- El gran desarrollo cristalino de la sepiolita de Mina La Adela (Río Negro) permite asumir que el mineral cristalizó a partir de soluciones hidrotermales.
- El tamaño de las fibras de sepiolita de ambos yacimientos es considerable, siendo un alerta ambiental al momento de movilizar el material ya que las fibras presentan, al igual que los asbestos, facilidad para desmenuzarse en fibras menores. Sus propiedades morfológicas similares a las del crisotilo, hacen que se utilice como sustituto del asbesto.
- Las aplicaciones de este mineral en la industria, especialmente petrolera, permite sugerir la exploración de las áreas a fin de evaluar sus potencialidades.
- Los resultados obtenidos en las experiencias con animales de laboratorio indicarían que no producen efectos nocivos para la salud, por ello se estudiaron posibles aplicaciones, en especial con la sepiolita de la Prov. de Río Negro ya que presenta mayor distribución areal.

Aplicaciones: Separación y purificación

- El tratamiento ácido permitió la purificación de la sepiolita mediante la eliminación de los carbonatos de la roca de caja. Por DRX se comprobó que la estructura del mineral se conserva luego de ser sometida a estos tratamientos, aunque su cristalinidad disminuye sensiblemente. Con respecto a la separación de las fibras, con este método se obtienen fibras aglomeradas y no se reconocen en su mayoría separaciones a lo largo de su máxima elongación. Además, se produce una importante reducción de su longitud.
- El tratamiento de liofilización produce un cambio morfológico sustancial en las fibras. Se separan y sus puntas y bordes se abren notablemente respecto a las iniciales. Conservan la longitud inicial, siendo éste el tratamiento más favorable para su separación. En cuanto a la pureza, sólo presentan trazas de calcita remanente.
- A partir de la exposición de sepiolita al ultrasonido, se observó el desarrollo de una estructura gelificada, producto del alto grado de entrelazamiento de nanofibras que retienen moléculas de agua en su interior. Estos resultados son sorprendentes, dado que las fibras se separan en microfibrillas pero no se logra purificarlas totalmente. A partir de los resultados obtenidos con ultrasonido se plantea la necesidad de profundizar el estudio de esta red tridimensional para nuevas y futuras aplicaciones.
- El tratamiento ácido, con respecto al de liofilización, permitió una mayor purificación de la sepiolita mediante la eliminación de carbonatos de la roca de caja. En cuanto a la separación de los agregados fibrosos y la conservación de la longitud inicial, se lograron resultados más favorables con el método de liofilización. Esto está relacionado a un aumento de volumen del agua alojada en los canales zeolíticos de la estructura de la sepiolita, provocado por el congelamiento durante la liofilización, lo que permite una mayor separación de las fibras.
- Los resultados obtenidos permiten inferir que el mineral puede procesarse de modo sencillo y ser usado con alto valor agregado en distintas industrias de nuestro país, sustituyendo la actual importación de la misma.

Aplicaciones: Influencia del tamaño de partícula y morfología de nanocargas aciculares en la cristalización de polipropileno

- A partir de estos estudios se comprobó que el tamaño inicial de la sepiolita resulta clave en la dispersión y distribución de las nanofibras en la matriz polimérica.
- Las sepiolitas de origen argentino poseen un desarrollo cristalino notable respecto de las españolas e influyen favorablemente en la cristalización del PP.
- Estas características abren un amplio mercado para estas nanocargas que no se comercializan actualmente. A su vez estos resultados alentadores deberán profundizarse los estudios iniciados. Simultáneamente sería de interés programar la evaluación y factibilidad para incorporar a este material como un recurso de interés industrial.

Degradación en laboratorio

Crisotilo

- A partir de los ensayos realizados, se observó que las fibras de crisotilo presentaron cambios morfológicos y de tamaño importantes con la variación de las condiciones de agresividad del medio, tiempo de la experiencia y materiales involucrados, aunque conservan la estructura cristalina y composición mineralógica.
- La exposición de las fibras a condiciones ácidas, en un corto período de tiempo, a diferentes intensidades, provocaron una modificación en la morfología, reducción del tamaño, pérdida de rigidez y aglutinación. Cuantitativamente, pasadas las 6 hs de ensayo, las fibras redujeron en promedio su largo un 83 % y su ancho un 95 %.
- La dispersión en aire cambió la morfología y disminuyó el tamaño de las fibras hasta alcanzar los tamaños críticos que afectan la salud humana. La reducción promedio del largo fue del 52% y 16% de ancho, respecto a las fibras naturales.
- Al ser sometidas al ensayo en autoclave (simulando una degradación por envejecimiento) se produjeron cambios físicos y químicos. A pH neutro las fibras se fracturaron reduciendo su tamaño hasta llegar a los que son nocivos para la salud humana.
- Los ensayos realizados variando las condiciones químicas, se desarrollaron dentro de valores que son característicos de los ambientes naturales. A pH alcalino sólo se registraron cambios morfológicos. En medio ácido las fibras presentaron signos de corrosión, cambios de tonalidades relacionadas con la desferrización del crisotilo, aumento de la fragilidad y disminución del tamaño. En este último ensayo se observaron los mayores cambios en cuanto al tamaño, con una reducción en su largo del 83%.

Anfiboles

- Luego del ensayo en autoclave no se observaron cambios significativos en los cristales de anfíboles, el tamaño de las partículas se redujo en un porcentaje muy bajo. No hubo disminución en el espesor de los cristales por lo que no se desarrollaron formas aciculares, manteniéndose la relación largo/ancho. Es decir, la degradación por envejecimiento no produjo significativas variaciones de tamaño y la incidencia en la morfología es baja. Tanto a pH ácido como neutro, se observó corrosión sobre la superficie de los cristales generando un material secundario, no cristalino, consecuencia del proceso de hidrólisis del anfíbol, principalmente movilización de Fe y Mg.
- La atrición generada por la corriente de aire, provocó una disminución en el tamaño de las partículas con el incremento del tiempo de exposición. Luego de 45 minutos, los cristales se redujeron un 40% del largo y los de hábito prismático presentaron sus caras cristalinas parcialmente desgastadas y sus vértices fracturados. En algunos casos, las fibras con una relación largo/ancho superior a 9, presentan morfologías asbestiformes. En todos los casos se observaron variaciones morfológicas notables con el aumento del tiempo de exposición y reducción de tamaño hasta formar una red de fibras del orden de los micrones.
- Al poco tiempo del ensayo en medio ácido, los cristales se modificaron notablemente. El largo se redujo un 50% en promedio y el ancho un 20%. Se destacó la reducción en el tamaño de las fibras y la frecuente partición según la elongación de los prismas. Aumentó la proporción de cristales de hábito acicular, muy delgados, con una relación largo/ancho que se duplicó, en un porcentaje superior a 10. Además, se produjo un cambio de coloración en el material haciéndose más claro y blanquecino. Pasadas las 6 horas de ensayo, las fibras adquirieron un tamaño tan fino que no son visibles al ojo humano. Se formó una suspensión blanquecina compuesta por fibras micrométricas dispersas en el medio de agitación. Son incoloras, de aspecto vítreo y aciculares. Se incrementó la relación largo/ancho y se redujeron los fragmentos cuya forma es controlada principalmente por el clivaje lo que generó un aumento de la cantidad de fibras en las que no se individualizan los planos de debilidad.
- Con las técnicas empleadas no fue posible cuantificar las perturbaciones que sufrieron estos minerales pero cualitativamente se visualizaron los cambios que se generaron en las fibras obteniéndose pautas para proyecciones de evaluaciones futuras. El

aumento del tiempo, de la temperatura y la rigurosidad de las condiciones químicas que rigieron estas experiencias generaron transformaciones que sobrepasan los límites de seguridad del material analizado. Teniendo en cuenta el comportamiento de ambos minerales, en todos los métodos, la degradación fue más importante en el crisotilo, generándose cambios más significativos tanto morfológicos como químicos. Sin embargo, en el anfíbol, si bien en el ensayo de envejecimiento no se observaron variaciones relevantes, en la degradación en medio acuoso se registró un cambio, que alcanzó morfologías asbestiformes y tamaños nocivos para la salud humana.

Toxicología. Ensayo con animales de laboratorio

- Durante la experiencia con animales de laboratorio, se observó mayor excitación y molestias con anfíboles, fibra de vidrio cerámica, relacionado a su alta volatilidad.
- A partir de la autopsia, los animales expuestos a anfíboles, sobre todo los machos, fueron los que presentaron mayores alteraciones externas visibles: petequias, escoriaciones y grasa subcutánea disminuida. Estas características patológicas no fueron observadas en general en el resto de los animales bajo estudio.
- De los estudios histopatológicos de los tejidos respiratorios se pudo comprobar que con los anfíboles, se generó un mayor engrosamiento de la pared alveolar por aumento del tejido conectivo que en el resto de las experiencias. En cuanto al crisotilo también se observó un engrosamiento pero menor que con los anfíboles.
- Con el criterio de tricrómico de Masson y TRS se compararon los resultados de los animales control con los expuestos a los diferentes materiales. El grupo con tremolita presentó un TRS= 4,7 y los animales expuestos a crisotilo también mostraron en sus pulmones mayor cantidad de tejido conectivo con un TRS = 2. Los grupos restantes (sepiolita, fibra de vidrio y cerámica) no mostraron diferencias significativas en la cantidad de tejido conectivo con respecto al grupo control.
- A partir del análisis estadístico se confirmó que los animales control fueron los que más aumentaron de peso y en segundo lugar los tratados con sepiolita. Existen diferencias significativas entre la ganancia de peso del grupo control y los tratados con los materiales asbestiformes y sustitutos, sin embargo no se encontraron diferencias entre los grupos tratados.

- A partir de estos resultados y teniendo en cuenta que la exposición no fue prolongada y que la inhalación no fue continua, los resultados obtenidos mostraron alteraciones internas, especialmente en ratones expuestos a actinolita-tremolita (con hábito asbestiforme y no asbestiforme) y crisotilo.
- Los materiales utilizados provocaron alteraciones patológicas y fueron extraídos de minas de Argentina, que durante décadas se mantuvieron en explotación, por lo que el personal que trabajó en ellas habría estado expuesto a este tipo de riesgo.

Ex usina General San Martín

- En la construcción del edificio de la ex usina de Ingeniero White se utilizaron materiales asbestiformes claramente identificables. Estos pueden ser evaluados con absoluta seguridad, determinar su calidad, cantidad y ubicar los sectores que los contienen.
- Se identificaron asbestos como aislante de tuberías, en chapas de cerramientos de techos y en la pintura asfáltica del recubrimiento de columnas. Si bien el contenido de crisotilo en esta última es prácticamente despreciable, debe ser tenido en cuenta al momento de su movilización.
- Se determinaron dos tipos diferentes de asbesto: crisotilo (del grupo de la serpentina) y amosita (del grupo de los anfíboles). El primero fue identificado en las placas de fibrocemento. Los fragmentos se hallan esparcidos por todo el edificio de la usina y aún quedan relictos en su sitio original. La amosita se utilizó como aislante de tuberías.
- A partir de los estudios de las chapas de fibrocemento, sobre secciones delgadas, se determinó que existió un lavado del material que estuvo expuesto a las condiciones exógenas y a partir de esto las fibras quedaron sin adherencia y se dispersaron con facilidad. Estos materiales, en una etapa de recuperación del edificio, podrían generar un problema ambiental de magnitud si no se toman los recaudos necesarios para su movilización hasta la disposición final.
- El material asbestiforme contenido dentro de las placas, se encuentra prácticamente inmovilizado en la losa por los materiales cementíceos y no se liberarán al medio ambiente con facilidad.
- Los materiales fibrosos que recubren los caños constituyen un problema muy serio, ya que además de poseer en su composición cristales de anfíboles aglutinados y poco protegidos del ambiente, son altamente dañinos para la salud humana, ya que fácilmente se

volatilizan, disminuyen constantemente de tamaño, están fragilizados por el tiempo transcurrido y son dispersados principalmente por el viento.

- Los resultados permitieron tener una idea acabada de la composición de los materiales y su distribución, cuáles son los materiales que contienen asbestos, determinar su disposición final y morigerar los efectos nocivos ambientales que provocarán al momento de la puesta en valor del edificio.
- Para desarrollar un emprendimiento que concluya con la puesta en valor de una obra arquitectónica como esta, será necesario tomar todas las precauciones que eviten problemas ambientales por la movilización, transporte y disposición final de los materiales que contienen a los asbestos.
- Un estudio detallado de los materiales que se utilizaron en la construcción del edificio de la usina, permitiría definir un plan de remodelación, en el que se consideren todas las variables, poniendo especial cuidado en los problemas que pueden ocasionar los asbestos y llevarlo a su fin, para habilitar una obra arquitectónica única en la región, manteniendo el estilo original.

TRABAJOS CITADOS EN EL TEXTO

- ABÚ-SHAMS K., BOLDÚ J., TIBERIO G., TABAR A., FERNÁNDEZ INFANTE B., LABARTA N. 2005. Registro de enfermedades respiratorias de origen laboral en Navarra. *Anales del Sistema Sanitario de Navarra*. 28 (1): 135-143.
- ABÚ-SHAMS K., PASCAL I. 2005. Características, propiedades, patogenia y fuentes de exposición del asbesto. *An. Sist. Sanit. Navar.* 28 (Supl. 1): 7-11.
- ACOSTA J.L., HERRERO C.R., MORALES E. 1990. The influence of sepiolite on the compatibility of semicrystalline polymer blends. *Die Angew Makromol Chem.*: 129-139.
- AIASSA D.J., FERREIRA CENTENO J.P. 1985. Estudio petrológico de la serpentinita de Árbol Seco. Trabajo final, Carrera de Geología. Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. Universidad Nacional de Córdoba (Inédito). Córdoba: 60 pp.
- ALBIN M., MAGNANI C., KRSTEV S., RAPITI E., SHEFER I. 1999. Asbestos and cancer: An overview of current trends in Europe. *Environ Health Perspect.* 107(2): 289-298.
- ALBIN M., POOLEY F.D., STRÖMBERG U., ATTEWELL R., MITHA R., JOHANSSON L., WELINDER H. 1994. Retention patterns of asbestos fibres in lung tissue among asbestos cement workers. *Occup Environ Med.* 51(3):205-211.
- ANGEL F. 1930. Stubachit und stubachitserpentin vom Ganoz (Bei Kals in Osttril). *Z. Krist.* 72: 1-41.
- ANGEL F. 1964. Petrographische studie an der ultramafit-masse von Kraubath (Steiermark). *Joanneum Mineral. Mitt.* 2: 1-123.
- ANGELELLI V., SCHALAMUK I., FERNANDEZ R. 1980. Los yacimientos no metalíferos y rocas de aplicación de la región Centro - Cuyo. Secretaría de Estado de Minería. *Anales XIX*. Buenos Aires.
- ANTHONY J.W., BIDEAUX R.A., BLADH, K.W., NUCHOLS M.C. 1995. Silica, silicates. *Handbook of Mineralogy*. Mineral Data Publishing (Ed.). Tucson, Arizona. II. Part 1-2: 904 pp.
- ARANDA P.R., KUN A., LUENGO M., LETAÏEF S., DEKANY I., RUIZ-HITZKY E. 2008. Titania-sepiolite nanocomposites prepared by a surfactant templating colloidal route. *Chem. Mater.* 20:84-91.
- ARUJA F. 1945. An X-ray study of the crystal-structure of antigorite. *Mineral. Magazine.* 27: 65-74.
- ATSDR (Agency for toxic substances and disease control) 2001. Toxicological profile for asbestos. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Atlanta, GA. 327 pp.
- AUMENTO F., LOUBAT H., 1971. The Mid-Atlantic ridge near 45° N. Serpentinized ultramafic intrusions. *Can. J. Earth Sci.* 18: 631-663.
- AVÉ LALLEMENT G. 1892. Estudios mineros en la Provincia de Mendoza. Parte septentrional de la Sierra de Uspallata. *Boletín Académico Nacional de Ciencias*. Córdoba. 12 pp.
- BAILEY S.W. 1980. Summary of recommendations of AIPEA nomenclature committee on clay minerals. *American Mineralogist.* 65: 1-7.
- BALLHAUS C.G., GLIKSON, A.Y. 1995. Petrology of layered mafic-ultramafic intrusions of the Giles complex, western Musgrave block, central Australia. *AGSO Journal.* 16 (1-2): 69-90.

- BALLS M. 2009. Differentiated cell and organ culture in toxicity testing. *Acta Pharmacologica Et Toxicologica*. 52: 115-177.
- BARSHAD I. 1948. Vermiculite and its relation to biotite as revealed by base exchange reactions. X-ray analyses differential thermal curves, and water content. *Am. Mineral*. 33: 655-678.
- BASSETT W.A. 1959. The origin of the vermiculite deposit at Libby, Montana. *American Mineralogist*. 44 (3-4): 282-299.
- BASSETT W.A. 1963. The geology of vermiculite occurrences *C&CM* 10: 61-69.
- BATTISTA R., SPELTINI C., CHOREN H., SOTA J., CARRIZO E. 2006. Reciclado de residuos conteniendo asbestos. Transformación de fibras de asbestos por sinterizado en matriz cerámica. Reciclado de residuos de construcción y demolición (RCD) y de residuos de procesos (RP). Universidad Tecnológica Nacional, San Rafael, Mendoza. ISBN 950-42-0056-7. Trabajo Inédito. 14 pp.
- BEARD M.E., CRANKSHAW O.S., ENNIS J.T., MOORE C.E. 2001. Analysis of crayons for asbestos and other fibrous materials, and recommendations for improved analytical definitions (informal report). Research Triangle Institute, Center for Environmental Measurements and Quality Assurance, Earth and Mineral Sciences Department, Research Triangle Park, North Carolina. Appendices A-H. 23 pp.
- BEGIN R. 1999. Occupational lung disorders. *European Respiratory Monograph*. Official Publication of the European Respiratory Society. 455pp.
- BELLUSO E., COMPAGNONI R., FERRARIS G. 1995. Occurrence of asbestiform minerals in the serpentinites of the Piemonte zone, western Alps. *Giornata di studio in ricordo del Prof. Stefano Zucchetti, Politecnico di Torino, Dip. to Georisorse e Territorio*. Contribution volume. Tipolitografia Edicta, Torino: 57-66.
- BENNET M. J. 1989. "Asbesto". En: *Priorities, American Council on Science and Health*, NY. 7 pp.
- BERNSTEIN D.M. 2009. Reseña respecto a la diferencia entre el crisotilo y los asbestos anfíboles. *Boletín del Instituto del Crisotilo*. 4pp.
- BERNSTEIN D.M., HOSKINS J.A. 2006. The health effects of chrysotile: current perspective based upon recent data. *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 45: 252-264.
- BERNSTEIN D.M., ROGERS R., SMITH P. 2005. The biopersistence of Canadian chrysotile asbestos following inhalation: Final Results Through 1 Year After Cessation of Exposure. *Inhal. Toxicol.* 17 (1): 1-14.
- BESOAIN E. 1985. Mineralogía de arcillas de suelos. San José Costa Rica. Julio Escoto (Ed.). Capítulo 4: 311-531.
- BIANCHI C., GIARELLI L., GRANDI G., BROLLO A., RAMANI L., ZUCH C. 1997. Latency periods in asbestos-related mesothelioma of the pleura. *Eur. J. Cancer Prev.* 6: 162-166.
- BJERG E.A. 1984. Identificación de las fases monoclinica y hexagonal de la pirrotina de mina Salamanca. Su posible uso como geotermómetro. 9º Congreso Geológico Argentino. 3: 269-274.
- BJERG E.A., 1985. Aspectos genéticos del proceso de mineralización y su relación con los cuerpos serpentínicos del área de las minas Salamanca, La Luisa y La Barrera, Departamento Tupungato, provincia de Mendoza. Tesis Doctoral. Biblioteca Central de la Universidad Nacional del Sur (inédito). Bahía Blanca. 98 pp.
- BJERG E.A. 1994. Platinum Group Elements and Gold in serpentized ultramafic rocks from the Cordillera Frontal, Argentina. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*. 49 (1-2): 48-54.

- BJERG E.A., BRODTKORB, M.K., STUMPFL E.F. 1993. Compositional zoning in Zn-chromites from the Cordillera Frontal Range, Argentina. *Mineralogical Magazine*. 57: 131-139.
- BJERG E.A., GREGORI D.A., LOSADA CALDERÓN A., LABUDÍA C.H. 1990. Las metamorfitas del faldeo oriental de la Cuchilla de Guarguaraz, Cordillera Frontal, prov. de Mendoza. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*. 45 (3-4): 234-245.
- BJERG E.A., LABUDÍA C.H., MAIZA P.J. 1984. Actinolita de mina Salamanca, provincia de Mendoza. 9° Congreso Geológico Argentino. 3: 285-291.
- BJERG E.A., VILLAR L.M., DONNARI E.I. 1999. Distrito cuprífero Salamanca, Complejos Novillo Muerto y Los Gateados, Mendoza. En: Recursos Minerales de la República Argentina. Zappettini E.O. (Ed.). Instituto de Geología y Recursos Minerales SEGEMAR. 35(1): 167-172.
- BOKOBZA L., BURR A., GARNAUD G., PERRIN M.Y., PAGNOTTA S. 2004. Fibre reinforcement of elastomers: nanocomposites based on sepiolite and poly (hydroxyethyl acrylate). *Polym. Int.* 53: 1060-1065.
- BOLDU J., EGUÍA V.M. 2005. Enfermedades pleurales benignas inducidas por asbesto. *An. Sist. Sanit. Navar.* 28 (Supl. 1): 21-28.
- BONALUMI A.A., GIGENA A.A. 1987. Relación entre las metamorfitas de alto grado y las rocas básicas y ultrabásicas del Departamento Calamuchita, provincia de Córdoba. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*. 42 (1-2): 73-81.
- BONATTI E. 1986. Ultramafic rock from the Mid-Atlantic ridge near 45° N. *Nature*. 30: 13-155.
- BOUZA P., SIMÓN M., AGUILAR J., CORTÉS E. 2004. Neoformación de palygorskita, sepiolita y fluorita en un petrocalcic xérico del NE de la provincia del Chubut. 7° Congreso de Mineralogía y Metalogenia. Río Cuarto. Actas. 1: 13-18.
- BRADLEY W.F. 1940. The structural scheme of attapulgite. *American Mineralogist*. 25: 405-410.
- BRAUNER K., PRESINGER. 1956. Struktur und entstehung des sepioliths. *Tschermaks Minealogische*. En: *Petrographische Mitteilungen*. 6: 120-140.
- BRINDLEY GW, BROWN G. 1980. Crystal structure of clay minerals and their X-ray identification. 3rd Ed. Mineralogical Society Monograph N° 5. Mineralogical Society, London. 495 pp.
- BRINDLEY G.W, KNORRING O. 1954. A new variety of antigorite (orthoantigorite) from Unst. Shetland Island. *American Mineralogist*. 39: 794-804.
- BRINDLEY G.W, ZUSSMAN J. 1957. A structural study of the thermal transformation of serpentine minerals to forsterite. *American Mineralogist*. Vol: 42, 461pp.
- BRODTKORB M.K. 1970. La cobalto-pentlandita del yacimiento Salamanca, Prov. de Mendoza, Rep. Argentina. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*. 25:307-310.
- BRODTKORB M.K. 1971. El yacimiento Salamanca, ejemplo de depósito "hidrotermal" de Cu-Ni. 1° Congreso Hispano Luso Americano de Geología Económica. Actas 1001-1011.
- BROWN G. 1953. The dioctahedral analogue of vermiculite: *Clay Minerals Bull.* 2: 64-70.
- BROWN B.M., GUNTER M.E. 2003. Morphological and optical characterization of amphiboles from Libby, Montana U.S.A. by spindle stage assisted polarized light microscopy. *The Microscope*. 51(3): 121-140.
- CAILLERE S. 1951. Palygorskite from Tafrout. *Comptes Rendus*. 233: 697-698.
- CAMPBELL W.J., STEEL E.B., VIRTÁ R.L., EISNER M.H. 1979. Relationship of mineral habit to size characteristics for tremolite cleavage fragment and fibers. U.S. Bureau of mines report of investigation N 8367. 18 pp.

- CAMINOS R., 1965. Geología de la vertiente oriental del Cordón del Plata, Cordillera Frontal de Mendoza. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*. 20 (3): 351-392.
- CAMINOS R., CORDANI U. J., LINARES E. 1979. Geocronología y geología de las rocas metamórficas y eruptivas de la Precordillera y Cordillera Frontal de Mendoza. 2º Congreso Geológico Chileno. 1: F43-F61.
- CARUSO L.J., CHERNOSKY J. Jr. 1979. The stability of lizardite. *Can. Mineral*. 17: 757-769.
- CASADO A. 1999. Cáncer y Asbesto. Instituto Vaccarezza. Universidad de Buenos Aires Presentación en el I Seminario de Actualización del Asbesto, Trabajo y Salud. Ministerio de Salud, Argentina. En: Rodríguez 2004. *Asbestos Banned in Argentina*. *International Journal Occupation Environmental Health*. 7pp.
- CASTILLO L., LESCANO L., SIRVENT L., BARBOSA S., MARFIL S., MAIZA P. 2011. Separación y purificación de fibras de sepiolita: contribución al procesamiento de arcillas especiales para uso industrial. *Geoacta*. 36: 113-127.
- CALVÉ R.I. 2010. Trabajos con riesgo de exposición al amianto. *Revista Gestión Práctica de Riesgos Laborales* N 73. 7 pp.
- CARDILE V., LOMBARDO L., BELLUSO E., PANICO A., CAPELLA S., BALAZY M. 2007. Toxicity and carcinogenicity mechanisms of fibrous antigorite. *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 4 (1):1-9.
- CHERNOSKY J. Jr. 1975. Aggregate refractive indices and unit cell parameters of synthetic serpentine in the system MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O. *Amer. Mineral*. 60: 200-208.
- CHERNOSKY J. Jr., BERMAN R.G., BRYNDZIA L.T. 1988. Stability, phase relations, and thermodynamic properties of chlorites and serpentine group minerals. En: Bailey, S.W. (Ed.). *Hydrous phyllosilicates*. *MSA Reviews in Mineralogy*. 19: 295-346.
- CHIDESTER A. H. 1962. Petrology and geochemistry of selected talc-bearing ultramafic rocks and adjacent country rocks in north-central Vermont. *U.S. Geol. Surv. Prof. Pap*. 345: 1-207.
- CHRISTENSEN N.I. 1972. The abundance of serpentines in the oceanic crust. *J. Geol*. 80 (6): 709-719.
- CHURG A., WRIGHT J.L., DE PAOLI L., WIGG B. 1989. Mineralogic correlates of fibrosis in chrysotile minerals and millers. *Am. Rev. Respir. Dis*. 139:891-896.
- CINAR M., CAN M.F., SABAH E., KARAGUZEL C., CELIK M.S. 2009. Rheological properties of sepiolite ground in acid and alkaline media. *Applied Clay Science*. 42: 422-426.
- CODE OF FEDERAL REGULATIONS. 1999. Title 29, part 1910, section 1001, Appendix B: 34 pp. and Appendix J: 66 pp.
- COGOLU E., LAURENT R. 1984. Mineralogical and chemical variations in chrysotile veins and peridotite host-rocks from the asbestos belt of southern Quebec. *Canadian Mineralogist*. 22: 173-183.
- COOKE H.C. 1937. Thetford, Disraeli and eastern half of Warwick map areas, Quebec. *Geol. Surv. Can. Mem*. 211 pp.
- CORTELEZZI C.R., MARFIL S.A., MAIZA P.J. 1994. A sepiolite of large crystalline growth from "La Adela" mine province of Río Negro, Argentina. *N. Jb. Miner. Mh. Stuttgart*. H.4: 157-166.
- COSENTINO J.M. 1968. Contribución al conocimiento geológico del cordón de Bonilla (Uspallata, Mendoza). *Revista de la Asociación Geológica Argentina*. 23 (1):21-31.
- CUBILLO E.A., PECHARROMÁN C., AGUILAR E., SANTARÉN J., MOYA S. 2006. Antibacterial activity of copper monodispersed nanoparticles into sepiolite. *J. Mater. Sci*. 41: 5208-5212.

- D'ALOIA M., BIANUCCI A. 1969. Estudio geológico minero del yacimiento de cromita "Atos Pampa", (pedanía Los Reartes, Departamento Calamuchita, provincia de Córdoba). 4° Jornada Geológica Argentina. Mendoza. Actas 1: 253-268.
- DANA E.S. 1982. Dana's system of mineralogy. Dana (Ed.) 6: 669-674.
- DAVIS J.M.G., ADDISON J., MCINTOSH C., MILLER B.G., NIVEN K. 1991. Variations in the carcinogenicity of tremolite dust samples of differing morphology. Third wave of asbestos disease: Exposure to asbestos. En: Annals of the New York Academy of Sciences. Landrigan P.J., Kazemi H. (Ed.). 643: 473-490.
- DEER, W.A., HOWIE, R.A., ZUSSMAN, J. 1962. Sheet silicates. Rock Forming Minerals. Longman. 3: 170-190.
- DEER, W.A., HOWIE, R.A., ZUSSMAN, J. 1997. Double-chain silicates. Rock Forming Minerals. Longman. 764 pp.
- DEGUILLÉN A.O. 1977. Estudio de los yacimientos calcáreos de las zonas de Aguada Cecilio, Valcheta y Aguada de Guerra, Prov. de Río Negro, República Argentina. Sus relaciones genéticas Tesis Doctoral. Universidad Nacional del Sur. Bahía Blanca. 68 pp.
- DE LA CALLE C. 1977. Structure des vermiculites. Facteurs conditionnant les mouvements des feuillets. Ph.D. Thesis. Univ. Paris VI. France. 133 pp.
- DE LA CALLE, SUQUET H. 1988. Vermiculite. Hydrated Phyllosilicates (exclusive micas). En: Reviews in Mineralogy. Ed: S.W. Bailes. 19: 455-492.
- DEMENT J.M., MERCHANT J.A., NGREEN F.H.Y. 1987. En: Occupational Respiratory Diseases. Merchant J.A., Boehlecke B.A., Taylor G., Pickett-Harner M. (Ed.). DHHS (NIOSH). Publication 86 (102): 287-327.
- DÍAZ F.G., ANDRADE R. 1973. Comunicación acerca de las características petrogenéticas del cuerpo serpentínico de Bosque Alegre. Boletín de la Asociación Geológica de Córdoba. 2 (1-2): 48-60.
- DI FINI A. 1957. Cromita, descripción mineralógica, ubicación de yacimientos. Dirección Provincial de Minería. Córdoba. (Inédito): 60 pp.
- DOGAN M., TURHAN Y., ALKAN M., NAMLI H., TURAN P., DEMIRBAS O. 2008. Functionalized sepiolite for heavy metal ions adsorption. Desalination. 230 (1-3): 248-268.
- DOLL R. 1955. Mortality from lung cancer in asbestos workers. Br. J. Ind. Med. 12: 81-86.
- DOMÍNGUEZ E.A., MAIZA P.J. 1984. Yacimientos no metalíferos y rocas de aplicación. Relatorio del IX Congreso Geológico Argentino. Bariloche. 620 pp.
- DOMÍNGUEZ E., ULLMAN R. 1996. Ecological Tricks made with clays and steel dust pollutants. Applied Clay Science. 11: 237-249.
- DRISTAS J.A., HAYASE, K. 1974. Presencia de muscovita crómica (fuchsita) en la mina La Mendocina, Quebrada de Santa Elena, prov. de Mendoza, República Argentina. Revista de la Asociación Argentina de Mineralogía, Petrología y Sedimentología. 5 (1-2): 35-44.
- DRIT V.A., SOLOKOVA G.V. 1971. Structure of palygorskite. Soviet Physics Crystallography. 16: 183-185.
- DU RIETZ T. 1935. Peridotite, serpentines and soapstones of northern Sweden. Geol. Foren. Stockholm Forh. 57:133-260.
- DUFILHO A. C. 1985. Estudio petro-estructural de la serpentinita 25 de Mayo. Trabajo Final, Carrera de Geología. Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. Universidad Nacional de Córdoba (Inédito). Córdoba: 70 pp.
- ESCAYOLA M.P. 1994. Faja ultramáfica de la Sierra Grande de Córdoba entre Inti-Yaco y Ea. San Miguel, Dpto. Calamuchita, Prov. de Córdoba. Tesis Doctoral, Hemeroteca

- de la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Universidad Nacional de Córdoba (inédita). 277 pp.
- ESCAYOLA M.P. 1997. Evolución metamórfica de la secuencia ofiolítica de la faja ultramáfica occidental de las Sierras Pampeanas de Córdoba entre los 31° 50' y 32°30' de latitud sur. República Argentina. Revista de la Asociación Geológica Argentina. 52(3): 322-332.
- ESCAYOLA M.P., KRAEMER P.E. 2003. Significado geotectónico de las suturas de Sierras Pampeanas Orientales en la faja orogénica Córdoba: Posible correlación con orógenos brasilianos. Revista Brasileira de Geociencias. 33 (1-Suplemento): 69-76.
- ESCAYOLA M., RAMÉ G., KRAEMER K. 1996. Caracterización y significado tectónico de las fajas ultramáficas de las Sierras Pampeanas de Córdoba. 13° Congreso Geológico Argentino y 3° Congreso de Exploración de Hidrocarburos. Buenos Aires. Actas 3: 421-438.
- ESCAYOLA M.P., PIMENTEL M., ANNSTRONG R. 2007. Neoproterozoic backarc basin: sensitive high-resolution ion microprobe D-Pb and Sm-Nd isotopic evidence from the Eastern Pampean Ranges, Argentina. *Geology* 35: 495-498.
- FALLET J. 1991. Informe preliminar mina Doce Hermanos. Informe Interno Dirección de Minería e Hidrocarburos, (inédito) Mendoza. 12pp.
- FERDOWSIAN H. 2011. Human and animal research guidelines: aligning ethical constructs with new scientific developments. *Bioethics*. 25 (8): 472-478.
- FERNÁNDEZ GIANOTTI J. 1972. Diferenciación metamórfica en el contacto de la serpentinita del Cerro Los Guanacos, Dpto. Calamuchita, Prov. de Cba. V Cong. Geol. Arg. 1: 123-134.
- FERNÁNDEZ INFANTE B., MICHEL F.J. 2005. Mesotelioma pleural maligno. *An. Sist. Sanit. Navar.* 28 (Supl. 1): 29-35.
- FERRAGE E., MARTÍN F., BOUDET A., PETIT S. FOURTY G., JOUFFRET F., MICOUD P., DE PARSEVAL P., SALVI S., BOURGERETTE C., FERRET J., SAINT-GERARD Y., BURATTO S., FORTUNE. 2002. Talc as nucleating agent of polypropylene: morphology induced by lamellar particles addition and interface mineral-matrix modelization, *Journal of Materials Science*. 37(8): 1561-1573.
- FOSTER M.D. 1963a. Interpretation of the composition of vermiculites and hydrobiotites. *C&CM*. 10: 70-89.
- FOSTER M.D. 1963b. Interpretation of the composition of vermiculite with amino-acids. *Nature*. 191: 1389-1390.
- FRANCIS G.H. 1965. The serpentinite mass in Glen Urquhart, Inverness-shire, Scotland. *Amer. J. Sci.* 254: 201-226.
- FRANK L.A. 1993. Global problems from exposure to asbestos. *Environmental Health Perspectives Supplements*. 101(3): 165-167.
- GAINES R.V., SKINNER H.C.W., FOORD E.E., MASON B., ROSENZWEIG A., 1997. Dana's new mineralogy: New York, John Wiley y Sons. 1819 pp.
- GALAN E. 1989. Palygorskita y sepiolita. Universidad de Sevilla. Dpto. de Cristalografía y Q. Agrícola: 1-12.
- GALAN, E. 1996. Properties and applications of palygorskite-sepiolite clays. *Clay Minerals*. 31: 443-453.
- GALAN E., CARRETERO I. 1999. A new approach to compositional limits for sepiolite & palygorskite. *Clays & Clay Minerals*. 47 (4): 399-409.
- GARCIA N., HOYOS M., GUZMÁN J., TIEMBLO P. 2009. Comparing the effect of nanofillers as thermal stabilizers in low density polyethylene. *Polym. Degrad. Stab.* 94: 39-48.

- GARCIA ROMERO, E., SUAREZ, M. 2010. On the chemical composition of sepiolite and palygorskite. *Clays and Clay Minerals*. 58: 1-20.
- GARCIA ROMERO E., SUÁREZ M., BUSTILLO A. 2004. Characteristics of a Mg-palygorskite in Miocene rocks, Madrid Basin (Spain). *Clays & Clay Minerals*. 4: 484-494.
- GARGIULO M.F., BJERG E.A, MOGESSIE A. 2011. Caracterización y evolución metamórfica de las rocas ultramáficas de la Faja del Río de Las Tunas, Cordillera Frontal de Mendoza. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*. 68(4): 571-593.
- GEES R.A. 1956. Ein beitrage zum ophilith problem behandelt an einigen beispielen aus dem Gebiet von Klosters-Davos (Graunden). *Schweiz. Mineral. Petrol. Mitt.* 36: 454-488.
- GIONIS V., KACANDES G.H., KASTRITIS I.D., CHRYSIKOS G.D. 2006. On the structure of palygorskite by near infrared spectroscopy. *American Mineralogist*. 91: 1125-1133.
- GLOKER E.F. 1947. *Generum et specierum mineralium secundum ordines naturalis digestorium synopsis*. Halle (Ed.). 348 pp.
- GÓMEZ-AVILÉS A., DARDER M., ARANDA P., RUIZ-HITZKY E. 2007. Functionalized carbon-silicates from caramel-sepiolite nanocomposites. *Angew. Chem. Int. Ed.* 46: 923-925.
- GONZÁLEZ DÍAZ E.F. 1957. Estructuras del basamento y del neopaleozoico en los contrafuertes nordorientales del Cordón del Portillo, Provincia de Mendoza. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*. 12 (2): 98-133.
- GONZÁLEZ STEGMANN E.M. 1949. Exploración Salamanca-Barrera, Departamento Tupungato, provincia de Mendoza. Dirección General de Fabricaciones Militares (inédito) Buenos Aires.
- GOODWIN A. 1974. Proceedings of the Symposium on Talc, Washington. Bureau of Mines Information Circular. 8639: 102pp.
- GORDILLO C., LENCINAS A. 1969. Perfil geológico de la Sierra Chica de Córdoba en la zona del río Los Molinos, con especial referencia a los diques traquibasálticos que la atraviesan. *Boletín de la Academia Nacional de Ciencias*. 47(1):27-50.
- GREEN D.H. 1961. Ultramafic breccias from the Musa Valley, eastern Papua. *Geol. Mag.* 98: 1-26.
- GREGORI D.A. 2000. Permo-Triassic volcanic-arc granites in the Mendoza Frontal Cordillera, Argentina. XVII. Simposio Sobre la Geología de Latinoamérica, Stuttgart, Alemania. 18: 47.
- GREGORI D.A., BJERG E.A. 1992. Los depósitos de talco del distrito minero Salamanca, prov. de Mendoza, Argentina. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*. 47 (1): 55-59.
- GREGORI D.A., FERNANDEZ-TURIEL J.L., LOPEZ-SOLER A., PETFORD N. 1996. Geochemistry of Upper-Palaeozoic-Lower Triassic granitoids of Central Frontal Cordillera, Argentina. *Journal of South American Earth Sciences*. 9(1-2): 141-151.
- GREGORI D. A., RUVIÑOS M. A., BJERG, E. A. 1997. Las metamorfitas del basamento de la Cordillera Frontal, entre el Río de Las Tunas y el A°. Barraquero, Provincia de Mendoza. 8° Congreso Geológico Chileno, Antofagasta. 2: 1295-1299.
- GROEBER P. 1939. El eógeno de Neuquén, el piso de Navidad chileno, la formación Río Grande y sus relaciones. *Anales del Museo Argentino de Ciencias Naturales "Bernardino Rivadavia"*. *Geol.* 11 (28): 85-90.
- GROEBER P. 1951. La alta cordillera entre las latitudes 34° y 29°30'. *Museo Argentino de Ciencias Naturales Bernardino Rivadavia. Revista de Ciencias Geológicas*. I: 5.

- GROPPO C., COMPAGNONI R. 2007. Ubiquitous fibrous antigorite veins from the Lanzo Ultramafic Massif, Internal Western Alps (Italy): characterisation and genetic conditions. *Periodico di Mineralogia*. 76: 169-181.
- GRUNER J.W. 1934. Vermiculite and hydrobiotite structures: *Am. Mineral.* 19: 557-575.
- GUIDE FOR THE CARE AND USE OF LABORATORY ANIMALS 1996. Institute of Laboratory Animal Resources Commission on Life Sciences National Research Council. National Academy Press Washington, D.C. 128 pp.
- HADINGER W. 1845. *Naturwissenschaftliche Abhandlungen*. Wien.1-4. 50 pp.
- HALLER M.A., RAMOS V.A. 1984. Las ofiolitas famatinianas de las provincias de San Juan y Mendoza. 9° Congreso Geológico Argentino, Bariloche. 2: 66-83.
- HALLER M.A., RAMOS V.A. 1993. Las ofiolitas y sus rocas afines. *Geología y Recursos Naturales de Mendoza*. Relatorio de 12° Congreso Geológico Argentino, Mendoza. 1(4): 31-49.
- HARBEN P.W., ROBERTS R.L. 1990. *Industrial minerals geology and world deposits*. Metal Bulletin Plc, London. 312 pp.
- HAWTHORNE F.C. 1981. Crystal chemistry of the amphiboles. En: *Reviews in Mineralogy. Amphiboles and other hydrous pyriboles-mineralogy*. Veblen, D.R. (Ed.). 9A:1-102.
- HAWTHORNE F.C. 1983. The crystal chemistry of the amphiboles. *The Canadian Mineralogist*. 21:173-480.
- HAYASE K., MANERA T., MAIZA P. 1970. Sepiolite found in a calcareous rock deposit of the cantera Cecchi Mine, Río Negro Province, Argentina. *Japanese Association of Mineralogy, Petroleum and Economic Geology*. Tokyo. 63: 95-108.
- HEFFNER J.E, KLEIN J.S., 2008. Recent Advances in the Diagnosis and Management of Malignant Pleural Effusions. *Mayo Clinic Proceedings*. 83: 235-250.
- HENDRICKS S.B., JEFFERSON M.E. 1938. Crystal structure of vermiculites and mixed vermiculite-chlorites. *Amer. Min.* 23: 851-862.
- HERRERO C.R., MORALES E., ACOSTA J.L. 1994. Compatibilization of semicrystalline polymeric alloys through sepiolite addition. *J. Appl. Polym. Sci.* 51: 1189-1197.
- HESS H.H., SMITH R.J, DENG G. 1952. Antigorite from the vicinity of Caracas, Venezuela. *American Mineralogy*. 37: 68-75.
- HOCHSTETTER R. 1965. *Zur Kenntnis der serpentinmineralien*. Ph. D. thesis, Univ. des Saar Landes. 230 pp.
- HODA S.N., HOOD W.C. 1972. Laboratory alteration of trioctahedral micas. *C&CM* 20: 343-358.
- HODGSON A.A., ROBERTSON R.H.S. 1972. Mineral industries en differential thermal analysis. Mackenzie R.C. (Ed.). Vol. 2, Applications. *Asbestos minerals*. 35: 249-253.
- HUNTER B., THOMSON C. 1963. Evaluation of tumorigenic potential of vermiculite by intrapleural injection in rats. *British Journal of Industrial Medicine*. 30: 167-173.
- IARC 1997. IARC summaries & evaluations: zeolites other than erionite (group 3). Lyon, France: International Agency for Research on Cancer [www.inchem.org/documents/iarc/vol68/zeol.html]. Date accessed: December 21, 2009.
- IMAI N., OTSUKA R., HAYASHI H., KASHIDE H. 1969. Dehydration of palygorskite and sepiolite from the Kuzuu district, Tochigi Prefecture, Central Japan. *Proe. Int. Clay Conf.*, Tokyo. 99-108.
- INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA (ICDD) 1986. *Mineral powder diffraction file*. Data book. Swarthmore. Pennsylvania. 1391 pp.

- INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA (ICDD) 1993. Mineral powder diffraction file. Databook, Park Lane. Swarthmore. Pennsylvania. 2389 pp.
- JONES B.F., GALÁN E. 1988. Sepiolite and palygorskite. En: Reviews in Mineralogy. Bailey S.W. (Ed). Min. Soc. Amer. 19: 631-674.
- JUSTO A. 1984. Estudio físico-químico y mineralógico de vermiculitas de Andalucía y Badajoz. Ph.D. thesis. Univ. Sevilla. España. 408 pp.
- KAMP D.W., WEITZMAN S.A. 1999. The molecular basis of asbestos induced lung injury. Thorax. 54: 638-652.
- KINNULA V.L. 1999. Oxidant and antioxidant mechanisms of lung disease caused by asbestos fibres. Eur. Respir. J. 14: 406-716.
- KLEIN C. 1993. Rocks, minerals and a dusty world. Health effects of mineral dusts. En: Reviews in mineralogy. Guthrie Jr. G. D. y Mossman B. T. (Ed). Washington, DC. Mineralogical Society of America. 28: 7-59.
- KLEIN C., HURBERT C.S. 2006. Manual de Mineralogía. (Ed.) Reverté; 4: 495 - 616.
- KLINKHAMMER B. F. 1962. Ultrabasite des Ostbayrischen Grenzgebirges. Ph.D. Thesis, Univ. des Saarlandes. 385 pp.
- KOSTADINOFF J., BJERG E.A., GREGORI D.A., RICHARTE D., ROBLES J.A., RANIOLO, A. 2004. Geofísica del cuerpo ultramáfico de la mina Salamanca, provincia de Mendoza. Revista de la Asociación Geológica Argentina. 59: 113-120.
- KOUMANTAKIS E., ANASTASIADOU K., KALDERIS D., GIDARAKOS E. 2009. Asbestos pollution in an inactive mine: Determination of asbestos fibers in the deposit tailings and water. Journal of Hazardous Materials 167: 1080–1088.
- KRAEMER P., ESCAYOLA M., MARTINO R. 1995. Hipótesis sobre la evolución tectónica neoproterozoica de las Sierras Pampeanas de Córdoba (30°40' - 32°40'LS). Revista de la Asociación Geológica Argentina. 50 (1-4): 47-59.
- LABATTE A. 1994. Significado del hallazgo de cuerpos asbestósicos. Salud Ocupacional Sociedad de Medicina del Trabajo de la Provincia de Buenos Aires. Año XII.54: 12-9.
- LAUWERYS R. 1994. Polvos. En: Toxicología Industrial e Intoxicaciones Profesionales. 3ª Edición. Masson. (Ed). Barcelona, Capítulo 18: 411-421.
- LEAKE B.E. 1978. Nomenclature of amphiboles. Am. Mineral. 63: 1023-1052.
- LEAKE B.E., WOOLLEY A.R., ARPS C.E.S., BIRCH W.D., GILBERT M.C., GRICE J.D., HAWTHORNE F.C., KATO A., KISCH H.J., KRIVOVICHEV V.G., LINTHOUT K., LAIRD J., MANDARINO J.A., MARESCH W.V., NICKEL E.H., ROCK N.M.S., SCHUHMACHER J.C., SMITH D.C., STEPHENSON N.C.N., UNGARETTI L., WHITTAKER E.J.W., YOUZHI G. 1997. Nomenclature of amphiboles: report of the subcommittee on amphiboles of the International Mineralogical Association, commission on new minerals and mineral names. Canadian Mineralogist. 35: 219-246.
- LEE D.H., SELIKOFF I.I. 1979: Historical background to the asbestos problem. Environmental Research.18:300-314.
- LEE Y.C., DE KLERK N.H., HENDERSON N.D., MUSK A.W. 2002. Malignant mesothelioma. En: Hendrick D., Burge S., Beckett B., Churg A. (Ed.). Occupational Disorders of the Lung. Philadelphia: WB Saunders. 359-379.
- LEMEN R.A., DEMENT J.M., WAGONER J.K. 1980. Epidemiology of asbestos-related diseases. Environ. Health Perspect. 34: 1-11.
- LENTERS V., BURDORF A., VERMEULEN R., STAYNER L., HEEDERIK D. 2012. Quality of evidence must guide risk assessment of asbestos. Annales Occupation Hygiene. 8:879-87.
- LLAMBÍAS E. J., KLEIMAN L.E., SALVARREDI J.A. 1993. El magmatismo Gondwánico. 12º Congreso Geológico Argentino y 2º Congreso de Exploración de

- Hidrocarburos. *Geología y Recursos Naturales de Mendoza*. Ramos V.A (Ed.). 1 (6):53-64.
- LOPEZ V. L., GREGORI D. A., MIGUELES N. A., DIMARTINO C. 1999. Nuevas facies en el basamento metamórfico de la Cordillera Frontal de Mendoza, Argentina XIV Congreso Geológico Argentino, Salta. 141-144.
- LOPEZ V.L., GREGORI D.A., MIGUELES N.A. 2001. Stratigraphy and structure of the Guarguaráz Complex, Frontal Cordillera, Argentina. Geological Society of America Annual Meeting. Boston. Massachusetts. Abstracts: BTH. 98: A-383.
- LORBER M., GIBB H., GRANT L., PINTO J., PLEIL J., CLEVERLY D. 2007. Assessment of inhalation exposures and potential health risks to the general population that resulted from the collapse of the World Trade Center towers. *Risk Anal.* 27(5):1203-21.
- LUCERO MICHAUT H.N., DAZIANO C.D., SANABRIA J.A., DARBEITO O., TAUBER A., SAPP M. 2000. Mapa geológico Hoja 3163-III, Córdoba, escala 1:250.000. IGRM-SEGEMAR (inédito).
- LUIS G., HERNÁNDEZ C., RUBIO C., FRÍAS I., GUTIÉRREZ A., HARDISSON A. 2009. Toxicología del asbesto. *Cuaderno Médico Forense*. 15(57): 207-213.
- LYONS P., SKIRROW R.G., STUART-SMITH P.G. 1997. Geology of the "Sierras Septentrionales de Córdoba". 1:250.000 map sheet. Geoscientific Mapping of the sierras Pampeanas. Argentine-Australian Cooperative Project. Australian Geological Survey Organisation. Subsecretaría de Minería de la Nación: 1-67.
- MAIZA P.J., HAYASE K. 1977. Estudio de las minas de talco La Mendocina y Rivadavia. Departamento Uspallata. Prov. de Mendoza, República Argentina. *Revista de la Asociación Argentina de Mineralogía, Petrología y Sedimentología*. 8 (1-2):19-32.
- MAIZA P.J., BENGOCHEA A.L., LABUDIA C.H., MAS G.R., PERAL H.R. 1981. Estudio geológico de la mina de talco El Pato, Departamento de Tunuyán, provincia de Mendoza, República Argentina. 7° Congreso Geológico Argentino. 2:313-326.
- MAIZA P.J., BJERG E.A., GREGORI D.A. 1982. Mineralogía y quimismo en la zona de alteración en un perfil de mina Salamanca, Departamento de Tupungato, provincia de Mendoza, Argentina. 5° Congreso Latinoamericano de Geología, Argentina. 1: 665-674.
- MAIZA P.J., GREGORI D.A. 1984. Alteración de cloritas frente a diferentes condiciones fisicoquímicas que se desarrollan en el hidrotermalismo, simuladas en el laboratorio. 9° Congreso Geológico Argentino. 3:415-424.
- MAIZA P.J., MARFIL S.A. 1993. Diaclasas mineralizadas con sepiolita de cantera La Adela, Provincia de Río Negro, Argentina. XII Congreso Geol. Argentino. Mendoza. 5: 82-86.
- MAKUMBI L., HERBILLON A.J. 1972. Vermiculitisation experimental d'une chlorite. *Bull. Group franc. Argiles*. 24: 153-164.
- MARÍN MARTÍNEZ B., CLAVERA I. 2005. Asbestosis. *An. Sist. Sanit. Navar.* 28 (Supl. 1): 37-44.
- MARINACCIO A., BRANCHI C., MASSARI S., SCARSELLI A. 2006. National epidemiologic surveillance systems of asbestos-related disease and the exposed workes register. *Med. Lav.* 97: 482-487.
- MARTIN VIVALDI J.L., CABALLERO M.A., De la CALLE M., YLHENAFF R. 1971. Estudio mineralógico de los niveles arcillosos del polje de Zafarraya. Granada. España. *Estudios Geol.* 27:137-144.
- MARTINO R.D., GUERESCHI A.B., ANZIL P.A. 2010. Metamorphic and tectonic evolution at 31°36'S across a deep crustal zone from the Sierra Chica of Córdoba, Sierras Pampeanas, Argentina. *Journal of South American Earth Sciences*. 30:12-28.

- MATOS E.L., LORIA D.I., ZENGARINI N. 1997. Atlas de mortalidad por cáncer Argentina 1989–1992. Edición del Comité Argentino de Coordinación Programa Latino América Contra el Cáncer. Buenos Aires, Argentina: 10-30.
- MEEKER G., BROWNFIELD I., BERN A., LOWERS H., SUTLEY S., HOEFEN T.M., PLUMLEE G., CLARK R.N., SWAYZE G.A. 2002. Chemistry and morphology of amphibole asbestos from Libby, Montana: Implications for the health mineralogical and regulatory communities. *Geological Soc. of America*. ISSN 0016-7592. 34: 146 pp.
- MÉNDEZ V., ZANETTINI J.C., ZAPPETTINI E. O. 1995. Geología y metalogénesis del Orógeno Andino Central, República Argentina. Dirección Nacional del Servicio Geológico. 23: 190 pp.
- MERENKO B.Y. 1958. The genesis of chrysotile asbestos. *Trans. Acad. Sci. U.S.S.R. (Trans. By Geol. Surv. Can.)*. 22 pp.
- MEREWETHER, E.R.A. 1947. En: Annual Report of the chief inspector of factories for the year 1947. London: Her Majesty's Stationery Office: 56-58.
- MILLER J.A., ZURLO J.V. 1996. Asbestos plaques in a typical Veteran's hospital population. *Am. J. Ind. Med.* 30: 726-729.
- MINISTERIO DE ECONOMÍA. 2000. Subsecretaría de Minería. Producción Nacional de Asbesto. 520-523
- MINISTERIO DE SALUD. 2001. Programa Nacional de Estadísticas de Salud. República Argentina Boletín. 95: 7-8.
- MOODY J.B. 1976. Serpentinization: a review. *Lithos*. 9: 125-138.
- MOSSMAN B.T., BORM P.J., CASTRANOVA V., COSTA D.L., DONALDSON K., KLEEBERGER S.R. 2007. Mechanisms of action of inhaled fibers, particles and nanoparticles in lung and cardiovascular diseases. *Particle Fibre Toxicol.*: 4-10.
- MOSSMAN B.T., CHURG A. 1998. Mechanisms in the pathogenesis of asbestosis and silicosis. *Am. J. Respir. Crit. Care Med.* 157: 1660-1680.
- MURRAY H.M. 1907. Reporto of Departamental committee on compensation for industrial diseases. Minutes of evidence. CD 3946 Her Majesty's Stationery Office. London: 127-128.
- MUTTI D.L. 1992a. Las rocas ultrabásicas y básicas de la provincia de Córdoba: interpretaciones geoquímicas e implicancias geotectónicas. Publicación, Instituto de Recursos Minerales La Plata. 2: 411- 432.
- MUTTI D.L. 1992b. El Complejo gabro - peridotítico de Bosque Alegre, Provincia de Córdoba. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 47 (2): 153-167. Buenos Aires.
- MUTTI D. 1997. La secuencia ofiolítica basal desmembrada de las sierras de Córdoba. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*. 52: 209-218.
- MUTTI D. 1999. Depósitos de cromitas de Córdoba. En: Zappettini, E. (Ed.). Recursos Minerales de la República Argentina, Instituto de Geología y Recursos Minerales SEGEMAR, Anales 35: 193-206, Buenos Aires.
- MUTTI D.L., DI MARCO A.C. 1992. Asociación serpentinita - anfíbolita: unidades cogenéticas dominantes de las fajas ultrabásicas central y oriental de Córdoba, Argentina. Publicación, Instituto de Recursos Minerales, La Plata. 2: 433-448.
- NEWMAN A.C.D., BROWN G. 1987. The chemical constitution of clays. En: Chemistry of Clays & Clay Minerals. Newman A.C.D. (Ed.). Longman Scientific & Technical. Mineralogical Society: 1-129.
- NICHOLSON W.J., LANGER A.M., SELIKOFF I.J. 1978. Epidemiological evidence on asbestos. En: Proceedings of the workshop on asbestos: definitions and measurement methods, N.B.S. Special Publ. 506: 71-84.

- NICHOLSON W.J., PERKEL G., SELIKOLF I.J. 1982. Occupational exposure to asbestos: population at risk and projected mortality 1980-2030. *Am. J. Ind. Med.* 3: 259-311.
- NICKLAS W., BANEUX P., BOOT R. 2002. Recommendations for the health monitoring of rodent and rabbit colonies in breeding and experimental units. *Laboratory Animals.* 36: 20-42.
- NISHIMURA S.L., BROADDUS V.C. 1998. Asbestos-induced pleural disease. *Clin. Chest. Med.* 19: 311-329.
- NORRISH K. 1973. Factors in the weathering of mica to vermiculite. En: *Proc. Int. Clay Conf., Madrid, 1972.* J.M.Serratosa. (Ed). Division de Ciencias. CSIC. Madrid: 471-432.
- OECD. 2009. Guidance document on acute inhalation toxicity testing. *Environmental Health and Safety Monograph Series on Testing and Assessment.* 39. OECD. Paris. Available at: [<http://www.oecd.org/env/testguidelines>].
- O'HANLEY D.S., WICKS F.J. 1995. Conditions of formation of lizardite, chrysotile and antigorite, Cassiar, British Columbia. *Canadian Mineralogist.* 33: 753-773.
- OSHA. 1992. Occupational exposure to asbestos, tremolite, anthophyllite and actinolite. US. Department of Labor, Occupational Safety and Health Administration. *Federal Register.* 57: 24310-24331.
- O'DRISCOLL M. 1992. European cat litter. Absorbing market growth. *Industrial Minerals.* 299: 46-5.
- OYARZUN R., LILLO J., OYARZUN J., MATURANA H., CANUT C., ANDREANI S. 2009. Restrictive definition of asbestos and the assessment of potential health hazards: insights from Northern Chile. *International Geology Review:* 1-9.
- PAGES C., RE N. 1953. Estudio geológico-minero de las minas de cromita "Los Guanacos", "El Rodeo", "Ume Pay" y "Árbol seco" Departamento Calamuchita, provincia de Córdoba. Dirección General de Fabricaciones Militares. Informe inédito. Buenos Aires.
- PAQUET H., DUPLAY J., VALLERON-BLANC M.M., MILLO G. 1987. Octahedral composition of individual particles in smectite-palygorskite and smectite-sepiolite assemblages. En: *Proceedings of the International Clay Conference, Denver, 1985.* Schultz L.G., Van Olphen H., Mumton F.A. (Ed.). The Clay Minerals Society. Bollomington. Indiana: 73-77.
- PEDERSEN R. 2002. Where the nuts (and gaskets) come from: a tale of international cooperation. Chemical Policy Division, Health Directorate. 7 pp.
- PETO J., DECARLI A., LA VECCHIA C., LEVI F., NEGRI E. 1999. The european mesothelioma epidemic. *Br. J. Cancer.* 79: 666-672.
- POLANSKI J. 1958. El bloque Variscico de la Cordillera Frontal. *Revista de la Asociación Geológica Argentina.* 12 (3): 165-196.
- POLANSKI J. 1964. Descripción geológica de la Hoja 25a, Volcán San José (Provincia de Mendoza). *Boletín 98.* Dirección Nacional de Geología y Minería, Secretaría de Estado de Minería. 110 pp.
- POLANSKI J. 1972. Descripción geológica de la Hoja 24 a y b, Cerro Tupungato. (Provincia de Mendoza). *Boletín 128.* Dirección Nacional de Geología y Minería Secretaría de Estado de Minería. 128: 1-110.
- POTT F., BELLMANN B., MU'HLE H., RODELSPERGER K., RIPPE R.M., ROLLER M., ROSENBRUCH M. 1990. Intraperitoneal injection studies for the evaluation of the carcinogenicity of fibrous phyllosilicates. En: *Health Related Effects of Phyllosilicates.* Bignon J. (Ed.). NATO ASI Series G. Ecological Sci. Springer-Verlag, Heidelberg. G21: 319-331.

- POTTER M.J. 2001. Vermiculite. En: Minerals Yearbook-Metals and Minerals, 1999. U.S. Geological Survey. I: 82-84.
- PRICHARD H.M. 1979. A petrographic study of the process of serpentinisation in ophiolites and the ocean crust. *Contrib. Mineral. Petrol.* 68: 231-241.
- PUGNALONI, A., GIANTOMASSI F., LUCARINI G., CAPELLA S., BELMONTE M.M., ORCIANI N., BELLUSO E. 2010. Effects of asbestiform antigorite on human alveolar epithelial A549 cells: A morphological and immunohistochemical study. *Acta Histochemica.* 112 (2): 133-146.
- RAMOS V., ESCAYOLA M., MUTTI D., VUJOVICH G., 2000. Proterozoic-early Paleozoic ophiolites of the Andean basement of southern South America. En: Dilek, Y., Moores, E., Nicolas, A. (Ed.). *Ophiolites and oceanic crust: New insights from field studies and the ocean drilling program.* Geological Society of America, Special Paper. 349:331-349.
- RAY S.S., OKAMOTO M. 2003. Polymer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing. *Prog. Polym. Sci.* 28: 1539-1641.
- RIGARTI C., ALDIERI E., BERGANDI L., TOMATIS M., FENOGLIO I., COSTAMAGNA C. 2003. Long and short fiber amosite asbestos alters at a different extent the red ox metabolism in human lung epithelial cells. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 193: 106-115.
- RIORDON P.H. 1955. The genesis of asbestos in ultrabasic rocks. *Econ. Geol.* 50: 67-81.
- ROBERT M. 1968. Etude experimental sur les processus de vermiculitisation des micas trioctaedriques. Bilan de l'évolution et conditions de genese des vermiculites. *Bull. Groupe franc. Argiles* 20:153-171.
- ROBERT M., BARSHAD I. 1972. Transformation experimental des micas en vermiculites ou smectites. Propriétés des smectites de transformation. *Bull. Groupe France. Argiles* 24:137-151.
- ROBERT M., PEDRO G. 1966. Transformation d'une phlogopite en vermiculite par extraction du potassium. *Bull. Groupe franc. Argiles.* 17: 3-17.
- ROBINSON P., SPEAR F.S., SCHUMACHER J.C., LAIRD J., KLEIN C., EVANS B.W., DOOLAN B.L. 1982. Phase relations of metamorphic amphiboles: natural occurrence and theory. En: *Amphiboles: petrology and experimental phase relations.* Reviews in Mineralogy. Veblen, D.R. y Ribbe, P.H. (Eds.). 9B: 1-227.
- RODRÍGUEZ E.J. 2004. Asbestos Banned in Argentina. *Int. J. Occup. Environ. Health.* 10: 202-208.
- ROEMER H.S. 1964. Sobre la geología de la zona El Choique, entre el Cordón de Farallones y el Cordón de Bonillas. *Revista de la Asociación Geológica Argentina.* XIX: 1-9.
- ROGGLI V.L., COIN P. 2004. Mineralogy of asbestos. En V.L. Roggli, T.D. Oury, and T.A. Sport, Eds., *Pathology of asbestos-associated diseases*, 2nd Edition. Springer, New York: 1-16.
- ROGGLI V.L., VOLLMER R.T. 2008. Twenty-five years of fiber analysis: what have we learned. *Hum. Pathol.* 39: 307-315.
- ROSS M. 1981. The geological occurrences and health hazards of amphibole and serpentine asbestos. En: *Amphiboles and Other Hydrous Pyriboles - Mineralogy.* Ribbe P.H. (Ed.). Mineralogical Society of America. 9A: 279-320.
- ROSS G., KODAMA H. 1974. Experimental transformation of a chlorite into vermiculite. *C&CM.* 22: 205-211.
- ROSS M., NOLAN R.R., LANGER A.M., COOPER W.C. 1993. Health effects of mineral dusts other than asbestos. En: *Health Effects of Mineral Dusts.* Reviews in

- Mineralogy. Guthrie G.D., Mossman B.T. (Ed.). Mineralogical Society of America. Washington DC. 28: 361-407.
- ROST F. 1949. Das Serpentin-Gabbro-Volkommen von Wurlitz und seine Mineralien. Heidelberg. Beitr. 1: 626-688.
- ROST F. 1959. Problem ultrabasiccher Gesteine und ihrer Lagerstätten. Freiburger Forsch. C58: 26-65.
- ROWLANDS N., GIBBS G.W., MCDONALD A.D., 1982. Asbestos fibres in the lungs of chrysotile miners and millers a preliminary report. Ann. Occup. Hyg. 26: 411-415.
- ROY R., ROMO L.A. 1957. Weathering studies. New data in vermiculite. J. Geol. 65: 603-610.
- RUGO H.S., FISCHMAN M.L. 1997. Occupational cancer. En: Occupational and Environmental Medicine. LaDou J., Stamford C.T. (Ed.). Appleton & Lange: 235-271.
- RUIZ-HITZKY E., DARDER M., ARANDA P., MARTÍN DEL BURGO M.A., DEL REAL G. 2009. Bionanocomposites as new carriers for influenza vaccines. Adv. Mater. 21: 4167-4171.
- SANCHEZ V.C., PIETRUSKA J.R., MISELIS N.R., HURT R.H., KANE A.B. 2009. Biopersistence and potential adverse health impacts of fibrous nanomaterials: what have we learned from asbestos? Wiley Interdiscip. Rev. Nanomed Nanobiotechnol. 1:511-529.
- SANTARÉN J., ALVAREZ A. 1994. Assessment of the health effects of mineral dusts. The sepiolite case. Ind. Miner. 319: 101-114.
- SELFRIDGE G.C. 1936. An X-ray and optical investigation of the serpentine minerals. Amer. Mineral. 21: 463-503.
- SFRAGULLA J., BONALUMI A., BRIOLINI N., CABRERA J. 2009. Prospección de rocas ultramáficas de Córdoba, orientada a su aplicación industrial. Actas del IX Congreso Argentino de Geología Económica. Catamarca: 287-292.
- SIMANDL G.J., BIRKETT T., PARADIS, S. 1999. Vermiculite. En: Selected British Columbia Mineral Deposit Profiles, Industrial Minerals and Gemstones. Simandl G.J., Hora Z.D., D.V. Lefebure (Ed). 3: 69-72.
- SIMONTON T.C., KOMARNENI S., ROY R. 1988. Gelling properties of sepiolite versus montmorillonite. Applied Clay Science. 3: 165-176.
- SINNINGHE-DAMSTÉ H.E., SIESLING S., BURDORF A. 2007. Environmental exposure to asbestos in the area around Goor has been established as the cause of pleural mesothelioma in women. Ned. Tijdschr. Geneesk. 151: 2453-2459.
- SKINNER H.C.W., ROSS M., FRONDEL, C. 1988. Asbestos and other fibrous materials. Oxford University Press, UK. 22 pp.
- STAPPENBECK R. 1917. Geología de la falda oriental de la Cordillera del Plata (Prov. de Mendoza). An. Min. Agric. Sec. Geol. Anales 10, pp. 1-49.
- STEENLAND K., LOOMIS D., SHY C., SIMONSEN N. 1996. Review of occupational lung carcinogens. Am. J. Ind. Med. 29: 474-490.
- SUAREZ M., GARCIA ROMERO E., SANCHEZ DEL RIO M., MARTINETTO P., DOORYHÉE E. 2007. The effect of the octahedral cations on the dimensions of the palygorskite cell. Clay Minerals. 42: 287-297.
- TRÖGER W.E. 1969. Optische Bestimmung der gesteinsbildenden Minerale 2. E. Schweizerbart, Stuttgart. 769 pp.
- TURHAN Y., TURAN P., DOGAN M., ALKAN M., NAMLI H, DEMIRBAS O. 2008. Characterization and adsorption properties of chemically modified sepiolite. Ind. Eng. Chem. Res. 47: 1883-1895.

- UDOVKINA N.G., GORSHKOV A.I., SHKUROPAT B.A. 1987. Asbestiform antigorite in the serpentinite from the eclogite-bearing Aktyuz block, northern Tien Shan. *Doklady Akademii Nauk.* 293: 963-968.
- VALEYRE D., LETOURNEAUX M. 1999. Asbestose. *Rev. Mal. Respir.* 16: 1294-1307.
- VAN GELDER T., DAMHUIS R.A., HOOGSTEDEN H.C. 1994. Prognostic factors and survival in malignant pleural mesothelioma. *Eur. Respir. J.* 7: 1035-1038.
- VAN OSS C.J., NAIM J.O., COSTANZO R.M., GIESE R.E, Wu W. Jr., SORLING A.E. 1999. Impact of different asbestos species and other mineral particles on pulmonary pathogenesis. *Clays and Clay Minerals.* 47 (6): 697-707.
- VEBLEN D.R., WILIE A.G. 1993. Mineralogy of amphiboles and 1:1 layer silicates. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry.* 28: 61-138.
- VELDE B. 1977. *Clay and Clay minerals in natural and synthetic systems.* Elsevier (Amsterdam): 218 pp.
- VELDE B. 1985. *Clay Minerals, a physico-chemical explanation of their occurrences.* Developments in sedimentology. Elsevier (Amsterdam): 225-256.
- VILLANUEVA V., BALLESTER R., CELMA C., FERRIS J.M., FOLCH J., FUSTER A. 1999. Protocolo de vigilancia. Sanitaria específica. Amianto. Madrid: Ministerio de Sanidad y Consumo. 7 pp.
- VILLAR M.L. 1969. El Complejo ultrabásico de Novillo Muerto, Cordillera Frontal, provincia de Mendoza, Argentina. *Revista de la Asociación Geológica Argentina.* 24 (3): 23-238
- VILLAR M.L. 1975. Las fajas y otras manifestaciones ultrabásicas de la República Argentina y su significado metalogénico. 2º Congreso Iberoamericano de Geología Económica. Buenos Aires. 3: 135-156.
- VILLAR M.L. 1985. Las fajas ultrabásicas argentinas, tipos de ultramáficas y Metalogenia. 4º Congreso Geológico Chileno. Actas. Antofagasta. Chile. 4-44: 610-633.
- VILLAR M.L., ESCAYOLA M. 1996. Metallogenetic aspects of ophiolites and other types of mafic and ultramafic complexes of Argentina. *Geological Society of Nevada. Geology and ore deposits of the American Cordillera. Symposium Proceedings:* 1497-1499.
- VILTES R.N. 2011. Estudio geológico-minero preliminar de la mina de vermiculita “La Isla” Pedanía San Isidro, Dpto. Santa María, Pcia. de Córdoba. Trabajo Final de la Carrera de Geología, Facultad de Cs. Ex., Fís. y Nat., Universidad Nacional de Córdoba (inédito). 325 pp.
- VITI C., MELLINI M. 1996. Vein antigorites from Elba Island, Italy. *Eur. J. Mineralogy.* 8: 423-434.
- VIVALDI J.L., ROBERTSON R.H.S. 1971. Palygorskite and sepiolite (the hormites). Gard J.A. (Ed.). *The Mineralogical Society.* London. 13 pp.
- WALKER G.F. 1949. Water layers in vermiculite. *Nature.* 163: 726-727.
- WAGNER J.C., GRIFFITHS D.M., MUNDAY D.E. 1987. Experimental studies with palygorskite dust. *Brit. J. Indus. Med.* 44: 749-763.
- WEAVER C.E., POLLARD L.D. 1973. The chemistry of clay minerals. *Developments in Sedimentology.* Elsevier Science. Publish. 55-86.
- WEIGAND B. 1875. Die Serpentine der Vogesen. *Tschernak's Mineral. Petrog. Mitt.* 3: 183-206.
- WHITTAKER E.J.W. 1956. The structure of chrysotile. II Clinochrysotile. *Acta Cryst.* 9:855-867.

- WHITTAKER E.J.W. 1979. Mineralogy, chemistry, and crystallography of amphibole asbestos. Ledoux, R.L. (Ed.). En: Short course in mineralogical techniques of asbestos determination. Mineralogical Association of Canada. 1-34.
- WHITTAKER E.J.W., WICKS F.J. 1970. Chemical differences among the serpentine "polymorphs": a discussion. *American Mineralogist*. 55: 1025-1047.
- WHITTAKER E.J.W., ZUSSMAN J. 1956. The characterization of serpentine minerals by X-ray diffraction. *Mineralogical Magazine*. 31: 107-126.
- WILLIAMS G. J., SKERL A. F. 1940. Mica in Tanganyka territory: Tanganyka territory dept. lands and mines. *Geology Division Bulletin*. 14: 5-51.
- WICKS F.J. 1984 a. Deformation histories as recorded by serpentinites. I. Deformation prior to serpentinization. *Canadian Mineralogist*. 22: 185-196.
- WICKS F.J. 1984 b. Deformation histories as recorded by serpentinites. II. Deformation prior to serpentinization. *Canadian Mineralogist*. 22: 197-204.
- WICKS F.J. 1984 c. Deformation histories as recorded by serpentinites. III. Deformation prior to serpentinization. *Canadian Mineralogist*. 22: 205-209.
- WICKS F., O'HANLEY D. 1988. Serpentine minerals: structures and petrology. En: Bailey S.W (Ed.). *Hydrous phyllosilicates (exclusive of micas)*. Reviews in Mineralogy. Mineralogical Society of America. 19: 91-167.
- WICKS F.J., WHITTAKER E.J.W. 1975. A reappraisal of the structures of the serpentine minerals. *Canadian Mineralogist*. 13: 227-243.
- WICKS, F.J., WHITTAKER, E.J.W. 1977. Serpentine textures and serpentinization. *Canadian Mineralogist*. 15: 459-488.
- WICKS F.J., WHITTAKER E.J.W., ZUSSMAN J. 1977. An idealized model for serpentine textures after olivine. *Canadian Mineralogist*. 15: 446-458.
- WICKS, F.J., ZUSSMANN, J. 1975. Microbeam X-ray diffraction patterns of the serpentine minerals. *Canadian Mineralogist*. 13: 244-258.
- WYLIE A.G. 1979. Optical properties of the fibrous amphiboles. En: Health hazards of asbestos exposure. Selikoff I.J., Hammond E.C. (eds.). *Annals of the New York Academy of Sciences*. 330: 707-709.
- WYLIE A.G., VERKOUTEREN J.R. 2000. Amphibole asbestos from Libby, Montana. Aspects of nomenclature. *American Mineralogist*. 85: 1540-1542.
- ZARDINI R.A. 1958. Serpentinitas del río de las Tunas. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*. 13: (2) 68-86.
- ZARDINI R.A. 1960. Serpentinitas de la Mina La Mendocina, Uspallata (Mendoza). *Revista de la Asociación Geológica Argentina*. 15: 43-52.
- ZARDINI R. 1962. Significado geológico de las serpentinitas de Mendoza. *Anales Primeras Jornadas Geológicas Argentinas, Buenos Aires*. 2: 437-442.
- ZOLTAI T. 1979. Asbestiform and acicular mineral fragments. *Ann N.Y. Academic Science*. 330: 621-643.
- ZOLTAI T. 1981. Amphibole asbestos mineralogy. En: *Reviews in Mineralogy. Amphiboles and Other Hydrous Pyriboles*. Veblen D.R. (Ed.). Mineralogical Society of America. 9A: 237-278.