

SERIE CONTRIBUCIONES TÉCNICAS RECURSOS MINERALES N° 29

POTENCIAL GEOLÓGICO-MINERO DE CEOLITAS SEDIMENTARIAS EN EL DISTRITO PAGANZO

RAMÓN CARRIZO, EVA DONNARI, OSCAR MARCOS
Y ANA PRIERI



Afloramiento del manto de toba ceolotizada

Provincia de La Rioja
República Argentina

**Serie Contribuciones Técnicas
Recursos Minerales Nº 29**

**POTENCIAL GEOLÓGICO-MINERO
DE CEOLITAS SEDIMENTARIAS
EN EL DISTRITO PAGANZO**

Provincia de La Rioja
República Argentina

Ramón C. Carrizo, Eva Donnari, Oscar Marcos
y Ana Prieri

Ensayos y Análisis: Alfredo Sanguinetti
Adelma Bayarski
Ana Celeda
Marcelo Kadener
Diego Puciarelli
Mariana Constante
María Julia Orgeira

Coordinación: Eva Donnari

INSTITUTO DE GEOLOGÍA Y RECURSOS MINERALES
SERVICIO GEOLÓGICO MINERO ARGENTINO
SECRETARÍA DE MINERÍA DE LA NACIÓN

SERVICIO GEOLÓGICO MINERO ARGENTINO

Presidente: Ing. Jorge Mayoral
Secretario Ejecutivo: Lic. Pedro Alcántara

INSTITUTO DE GEOLOGÍA Y RECURSOS MINERALES

Director: Lic. Roberto F. N. Page

DIRECCIÓN DE RECURSOS GEOLÓGICO-MINEROS

Director: Dr. Eduardo O. Zappettini

SEGEMAR

Avenida Julio A. Roca 651 • 10º Piso • Telefax 4349-4450/3115
(C1067ABB) Buenos Aires • República Argentina
www.segemar.gov.ar / info@segemar.gov.ar

Referencia bibliográfica

Carrizo, R., E. Donnari, O., Marcos y A. Prieri, 2006. Potencial Geológico-Minero de Ceolitas Sedimentarias en el Distrito Paganzo, provincia de La Rioja, Argentina. Instituto de Geología y Recursos Minerales, Servicio Geológico Minero Argentino. Serie Contribuciones Técnicas - Recursos Minerales N° 29, 33 p., Buenos Aires.

Armado y Diseño editorial: Osvaldo D. Caccaglio

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
2. ANTECEDENTES	1
3. ACCESOS Y ZONA DE MUESTREO	1
4. LOCALIZACIÓN	1
5. GEOLOGÍA DEL ÁREA	2
6. PALEOAMBIENTE SEDIMENTARIO	5
7. SITIOS DE MUESTREO	6
7.1. AGUA BLANCA	6
7.2. EL MÉDANO	7
7.3. REPRESA EL MOLLAR	7
7.4. EL TOBA - EL DIAGUITA	7
8. EVALUACIÓN GEOLÓGICA -MINERA PRELIMINAR	8
9. GÉNESIS Y MODELO DESCRIPTIVO DEL DEPÓSITO	8
10. ESTUDIOS DE CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y FÍSICA	9
11. USOS POSIBLES	10
12. CONCLUSIÓN Y RECOMENDACIONES	11
ANEXO I. ANÁLISIS PETROGRÁFICO Y MINERALÓGICO	13
ANEXO II. ANÁLISIS GRANULOMETRICO Y MINERALÓGICO DE UNA MUESTRA DE TOBA CEOLÍTICA	15
ANEXO III. INFORME TÉCNICO SOBRE SUSCEPTIBILIDAD MAGNÉTICA	16
ANEXO IV. DETERMINACIÓN DE DENSIDAD, POROSIDAD Y ABSORCIÓN DE AGUA SOBRE DOS MUESTRAS DE ROCAS CEOLÍTICAS	17
ANEXO V. INFORMA DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X	18
ANEXO VI. DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD APARENTE	19
ANEXO VII. DETERMINACIÓN DE ÍNDICE DE BLANCURA Y DETERMINACIONES DE As, Pb, Cd Y Zn MEDIANTE ANÁLISIS QUÍMICO	20
ANEXO VIII. ENSAYOS EN MUESTRAS DE CEOLITAS	21
ANEXO IX. CARACTERIZACIÓN TECNOLÓGICA DE MUESTRAS DE CEOLITA	22
BIBLIOGRAFÍA	28
AGRADECIMIENTOS	28

Figuras

1. Mapa de ubicación del área de estudio	2
2. Geología regional de la cuenca Paganzo y distribución de las unidades de tobas	4
3. Distribución de los depósitos sinorogénicos cenozoicos en las Cordillera Principal y Frontal y Precordillera entre los 27° y 33°S	5
4. Geología del área de estudio y ubicación de los sitios de muestreo	7

Fotografías

1. Afloramiento del manto de toba ceolitizada	3
2. Vista general de los afloramientos de toba ceolitizada	3
3. Niveles de toba vítrea depositada en ambiente lacustre	6
4. Tobas ceolitizadas del sitio Agua Blanca.....	8
5. Toba ceolitizada del sitio El Toba - El Diaguita (cantera LirFer SRL)	10

1. INTRODUCCIÓN

El presente trabajo se realizó con el objetivo de identificar y evaluar la potencialidad geológica y minera de las manifestaciones sedimentarias de tobas ceolíticas en un sector de la cuenca de Paganzo, en la provincia de La Rioja. En su elaboración participaron profesionales y técnicos de los Institutos de Geología y Recursos Minerales (IGRM), de Tecnología Minera (INTEMIN), de la Delegación La Rioja del Servicio Geológico Minero Argentino y la contribución del Instituto de Geofísica Valencio de la Universidad de Buenos Aires.

Mediante estudios de prospección de campo y análisis de caracterización tecnológica, se identifican áreas posibles de explotación minera dentro de la cuenca de Pagancillo.

2. ANTECEDENTES

Si bien en la Argentina se conocen referencias de hallazgos mineralógicos de ceolitas desde larga data (Casanova, 1931), el avance en el conocimiento tecnológico de sus aplicaciones, sumado a la creciente demanda del mercado, intensificaron en las últimas décadas las investigaciones de ceolitas naturales en el país.

En la región que nos ocupa, los afloramientos de tobas vitrocrystalinas del área de Patquía, fueron estudiados y evaluados por Pasarello (1983), con el propósito de abastecer la fabricación de cemento puzzolánico. En ese informe se registra la primera mención de ceolitas en la provincia, en descripciones petrográficas realizadas por uno de los autores sobre muestras del área de Agua Blanca, (Prieri, 1982), identificándose la especie mineralógica como clinoptilolita-heulandita, mediante estudio de Rayos X.

En 1997, el Instituto de Tecnología Minera (INTEMIN), determina también la presencia de ceolitas mediante ensayos de Difractometría de Rayos X sobre cuatro muestras de las canteras El Toba y El Diaguita, enviadas por Minera LirFer SRL, confirmándose la presencia de **clinoptilolita** como componente principal y **cuarzo - esmectita** como componentes menores.

Posteriormente, en el año 2002, durante un relevamiento preliminar realizado por uno de los autores en el área de Paganzo, se determina nue-

vamente la presencia de minerales de la serie clinoptilolita – heulandita, en seis muestras recolectadas con fines exploratorios, mediante ensayos realizados en el INTEMIN (Anexo I.)

3. ACCESOS Y ZONA DE MUESTREO

La delimitación del área de trabajo se acotó en base a la documentación bibliográfica existente, tomándose como referencia el estudio de Pasarello (1983). El acceso al área se realiza por ruta nacional 38 hasta la localidad de Patquía. Continúa por ruta provincial 26 hasta la localidad de Paganzo, aproximadamente 50 km, en donde se desvía hacia el sur hasta el puesto Vinchinita; desde allí, se accede a pie, por huellas de herradura hasta las manifestaciones de rocas ceolitizadas aflorantes, en un relieve formado por colinas y llanuras como extensos valles tectónicos intermontanos.

El relevamiento de campo y muestreo se realizó en los parajes denominados Agua Blanca, El Médano, Represa del Mollar y en las canteras El Toba y El Diaguita.

4. LOCALIZACIÓN

El área de estudio queda definida por las coordenadas geográficas que se extienden entre los 30° 10' y 30° 30' latitud sur y entre 67° 10' y 67° 30' de longitud oeste. (Figura 1). La cota promedio de la región varía entre los 800 a 900 msnm. Los depósitos investigados, afloran a partir del km 42, sobre ruta provincial 26 que une Patquía con Villa Unión. Se manifiestan en el terreno en forma de bancos que resaltan en el paisaje por su color blanquecino y su mayor compacidad, que ha producido una erosión diferencial respecto de los bancos de areniscas y conglomerados pardo rojizos hasta grises intercalados. Los cuerpos de tobas ceolitizadas forman parte de extensos afloramientos de materiales piroclásticos terciarios existentes al este y oeste del Cerro Yesero, definidos como componentes de la Fm. Los Llanos (Bodenbender, 1911).

La forma de los afloramientos es mantiforme, con rumbo dominante 320° NO y buzamiento variable entre 15° y 55° hacia el SE (Fotografía N° 1).

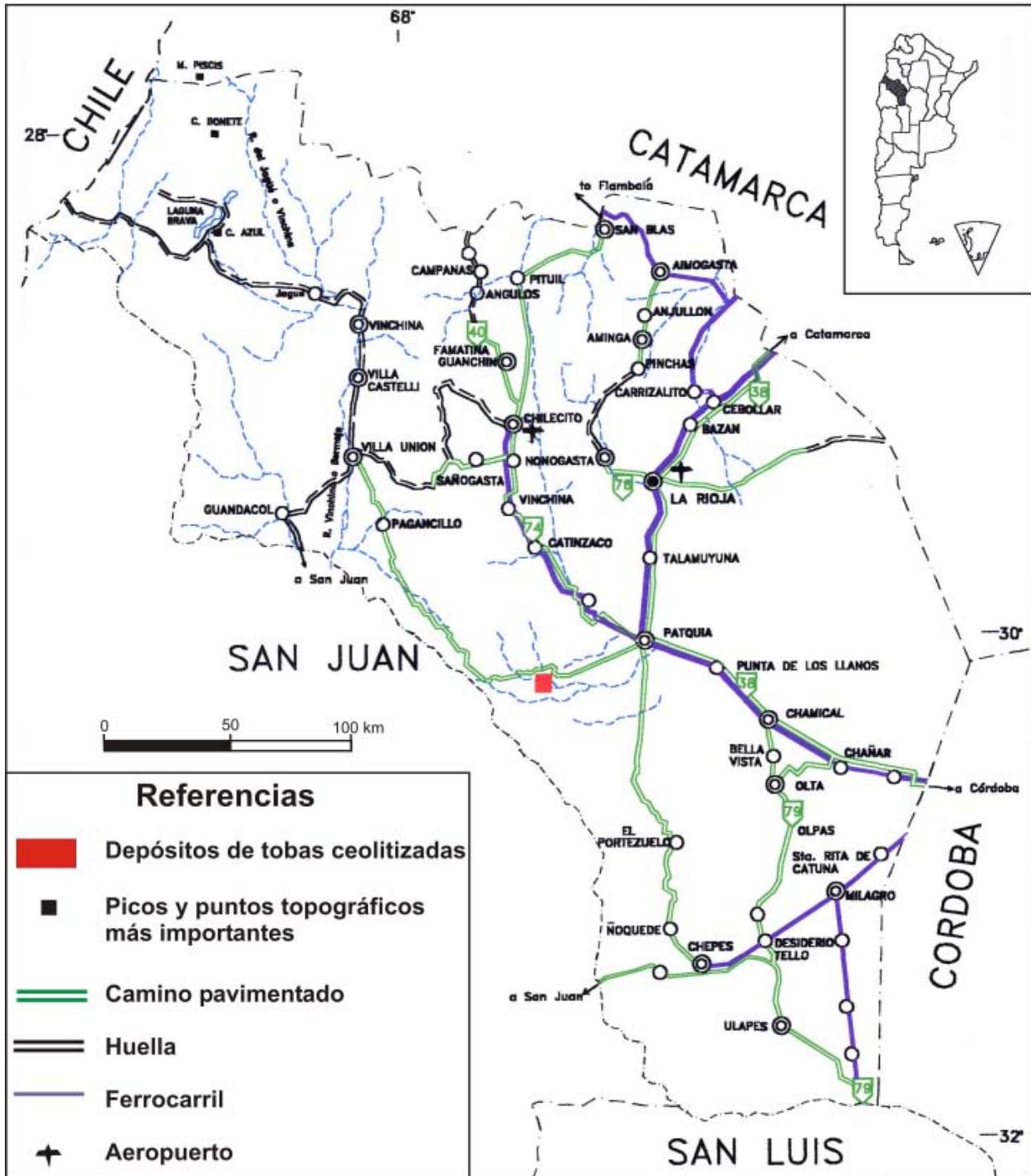


Figura 1. Mapa de ubicación del área de estudio

5. GEOLOGÍA DEL ÁREA

La sierra de Paganzo está constituida por rocas de composición granítica – granodiorítica incluidas en la unidad Granito Paganzo (Saal, 1996). Este cuerpo rocoso intruye a anfibolitas y gneises atribuidos al complejo Valle Fértil.

Afloran en el área sedimentitas continentales del Carbónico, Pérmico y Permo-Triásico, pte-

necientes a Formación Lagares y Grupo Paganzo, integradas por areniscas, pelitas y conglomerados rojos con niveles basálticos. Encima y en discordancia se depositan estratos sedimentarios terciarios del Plioceno medio a superior, conocidos como Formación Los Llanos, compuestos por conglomerados, areniscas, limolitas margosas, tobas, tufitas y niveles de yeso. Sobre éstos existe una cubierta cuaternaria poco potente (Fotografía 2).



Fotografía 1: Afloramiento del manto de toba ceolotizada



Fotografía 2. Vista general de los afloramientos de toba ceolotizada

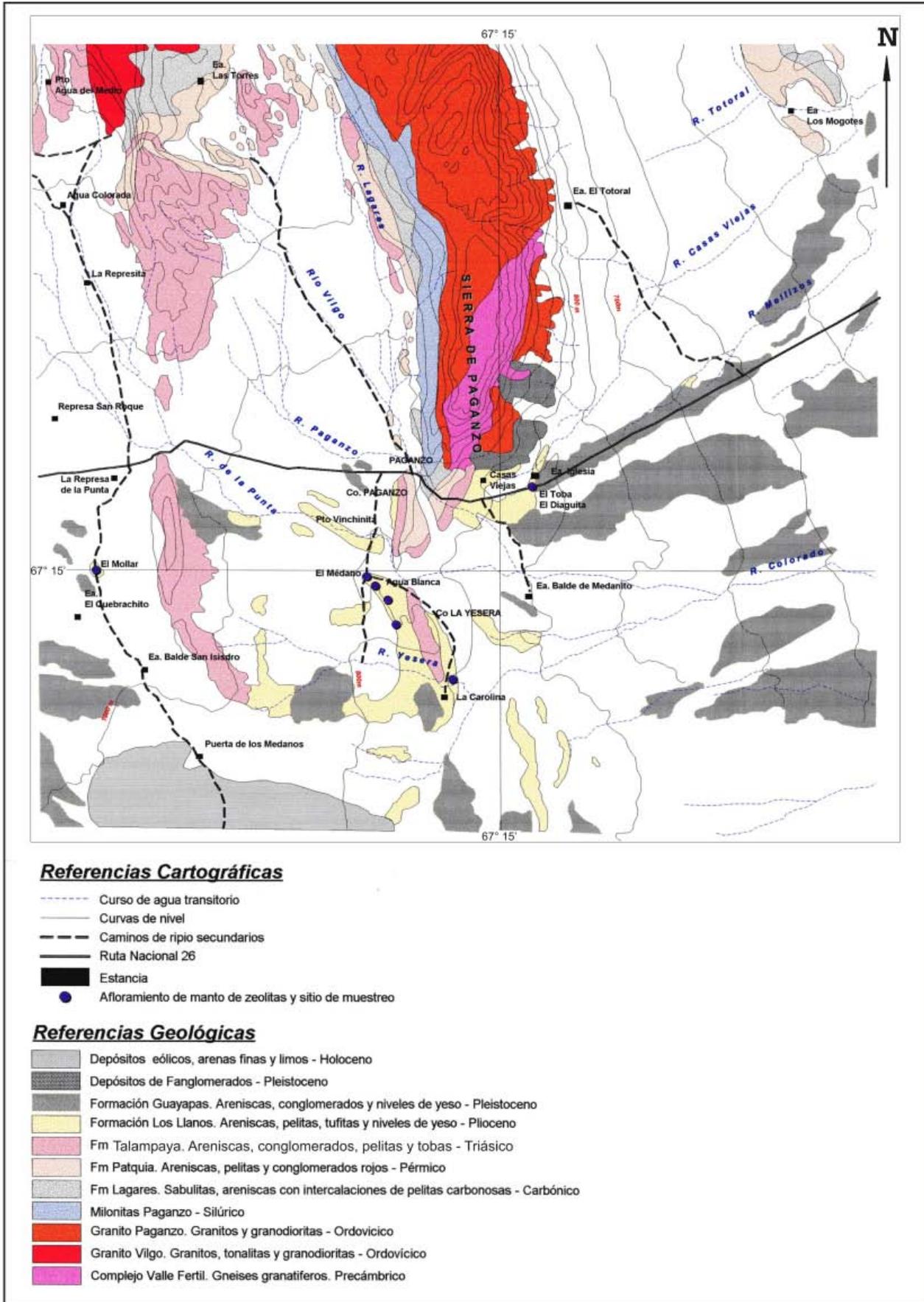


Figura 2. Geología regional de la cuenca Paganzo (modificado de Limarino *et al.*, 1998) y distribución de las unidades de tobas

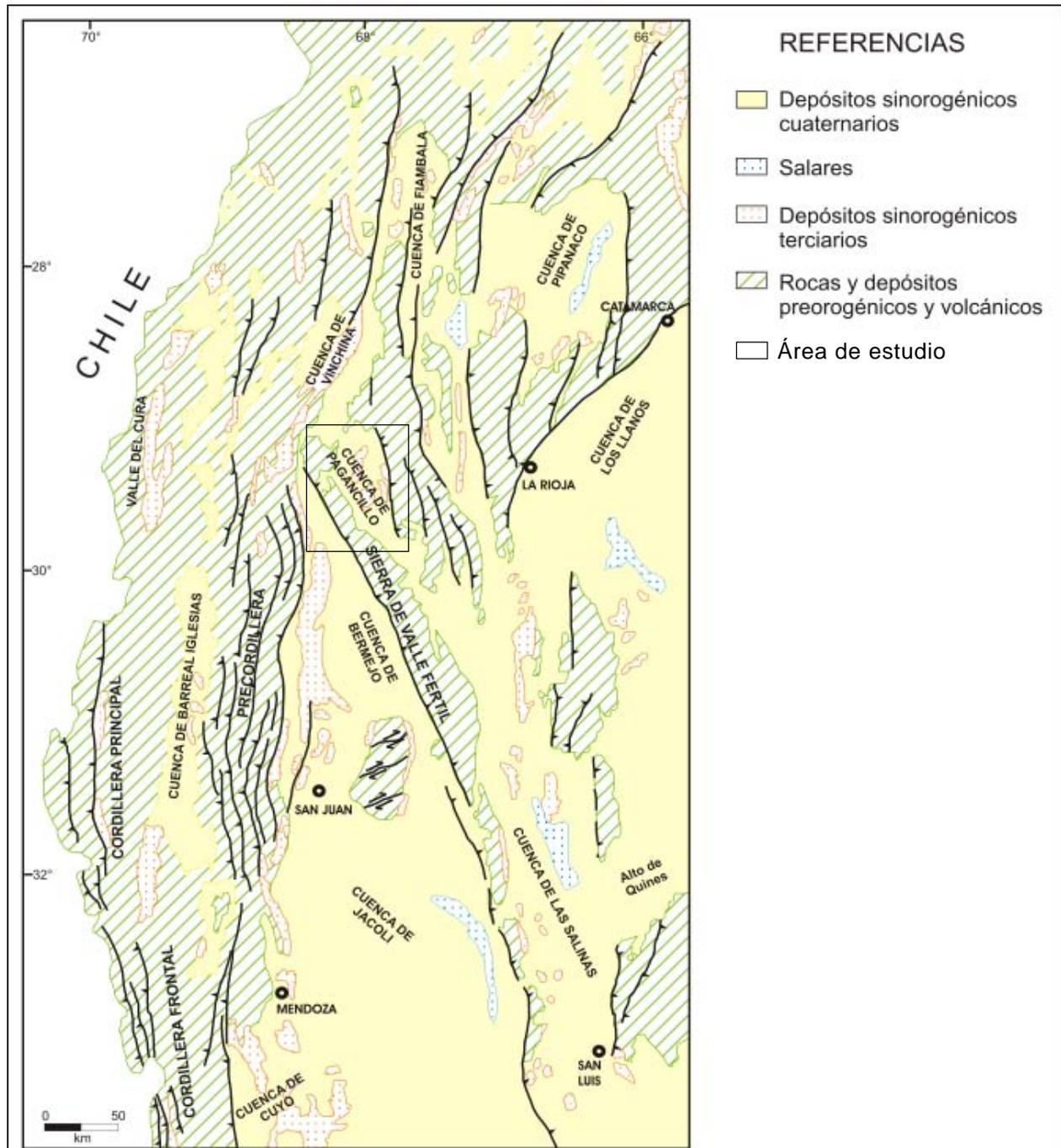


Figura 3. Distribución de los depósitos sinorogénicos cenozoicos en las Cordillera Principal y Frontal y Precordillera entre los 27° y 33°S (modificado de Ramos, 1999)

6. PALEOAMBIENTE SEDIMENTARIO

Los afloramientos de las tobas ceolíticas revisados se encuentran en la geografía de la Cuenca de Paganzo señalada por Azcuy y Morelli (1970), y forman parte de la secuencia sedimentaria de edad pliocena, Formación Los Llanos, depositada en un ambiente continental intermontano, con posterioridad al alzamiento de las Sierras de los Llanos y Sañogasta-Vilgo (Limarino

et al., 1998). En el área de estudio, los mantos de tobas ceolíticas presentan distintivas texturas sedimentarias que reflejan su depositación en un ambiente lagunar (Fotografía 3). Si bien al presente no se disponen de estudios paleoambientales de detalle de la zona considerada, Limarino *et al.* (1998) señalan importantes variaciones faciales, identificando, hacia el oeste, una facies occidental con sedimentos fluviales de baja energía y depósitos lacustres que incluyen algunos

niveles de tobas vítreas que se originaron a partir de lluvias de cenizas provenientes de centros eruptivos terciarios ubicados al oeste, depositados sobre la secuencia sedimentaria de la cuenca de Paganzo.

7. SITIOS DE MUESTREO

Los afloramientos de tobas ceolíticas se presentan de modo discontinuo y se reconocen en los sitios denominados Agua Blanca, El Médano, Represa El Mollar y la cantera El Toba-El Diaguita.

Se realizó un muestreo superficial, no sistemático en esquivas sobre los afloramientos más conspicuos de la zona a relevar. Los puntos de muestreo se indican en la Figura 4. Los ensayos de caracterización tecnológica realizados se presentan en los Anexos I a IX.

7.1. AGUA BLANCA

Representa la zona de mejor potencialidad minera, a partir de las observaciones de campo y los análisis de caracterización correspondientes al muestreo realizado en la misma. El paquete de tobas vitrocrystalinas de coloración blanquecino-verdosa, muestra una potencia de 8 metros, identificándose un nivel continuo de toba ceolitizada, que aflora a lo largo de 4,5 km, con buzamiento variable entre 12 y 15° al SSO en el sector norte y 40 a 55° SSO en el sector sur de esta área (Fotografía 4). Se observan agregados cristalinos de yeso, intercalados en algunos sectores. En función de estas dimensiones y los datos de densidad de la roca, se estima en Agua Blanca un recurso minero potencial aproximado a 108.000 t de tobas ceolitizadas cada 10 metros de manto, sin considerar la heterogeneidad del material involucrado.



Fotografía 3. Niveles de toba vítrea depositada en ambiente lacustre

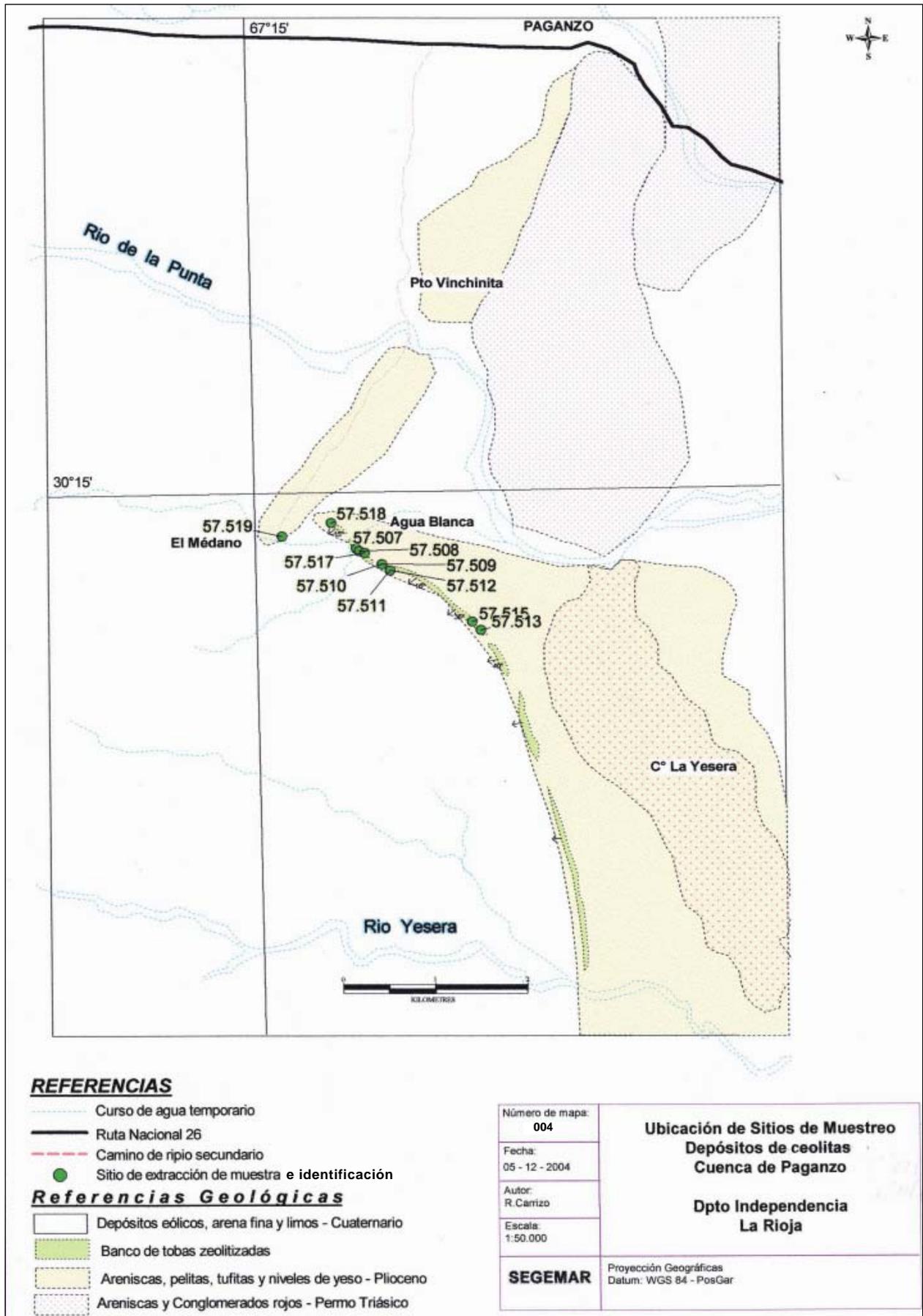


Figura 4. Geología del área de estudio y ubicación de los sitios de muestreo



Fotografía 4. Tobas ceolitizadas del sitio Agua Blanca

7.2. EL MÉDANO

Aquí se reconocen varios niveles de toba vitrocrystalina, ceolitizada, que se intercalan en la secuencia piroclástica. El rumbo de los cuerpos es de 65° buzando 78° al SE. La potencia del cuerpo principal es de 1 metro y se reconoce a lo largo de 250 metros.

7.3. REPRESA DEL MOLLAR

En el área el manto de tobas ceolitizadas no aflora. La muestra analizada fue obtenida de un pozo de 3 metros profundidad, excavado próximo al paraje mencionado, donde se determinó una potencia de 1,2 metros.

7.4. EL TOBA-EL DIAGUITA

Afloran cuerpos de tobas vitrocrystalinas blanquecino-verdosas con una potencia de 1,4 m y una corrida de 400 metros (Fotografía 5).

El rumbo del cuerpo es N-S a N 20° y su buzamiento de 60° al este. Estos mantos han sido parcialmente explotados, a modo de “pirquino” a cielo abierto, por la empresa Minera LirFer SRL.

8. EVALUACIÓN GEOLÓGICO-MINERA PRELIMINAR

La posición del manto de tobas ceolitizadas y su composición mineralógica incide fuertemente en la evaluación de reservas por lo que se recomienda realizar un muestreo sistemático de detalle para estudiar las variaciones estructurales y de homogeneidad en los afloramientos señalados en cada lugar. La calidad del material ceolítico determinado para cada sector, indicará su posible aplicación y franja del mercado consumidor. Según Pasarello (1983), para el empleo como “toba puzzolánica” en la fabricación de cemento, las reservas positivas estimadas superan los diez millones de toneladas en el área revisada, a saber: El Toba: 600.000 t, El Diaguita: 1.400.000 t; Agua Blanca: 4.500.000 t, El Mollar: 4.000.000 y El Médano: 95.000 toneladas.

9. GÉNESIS Y MODELO DESCRIPTIVO DE DEPÓSITO

De acuerdo a las consideraciones ambientales que Terruggi y Andreis (1963) proponen para las ceolitas sedimentarias del tipo heulandita-

clinoptilolita, su origen se debería a la reacción del vidrio volcánico en aguas alcalinas, en especial sódicas. Estas pueden ser marinas, pero en el caso de depósitos continentales, presupone la existencia de cuerpos de agua someras en zonas áridas ó semiáridas. Según la clasificación propuesta por Sheppard y Simandl (1999), para ceolitas sedimentarias, los depósitos de tobas ceolíticas relevados corresponderían al subtipo “*Ceolitas en tobas de depósitos de lagos alcalinos y salinos*” ó “*ceolitas en sistemas de cuencas cerradas*”. El ambiente depositacional, la presencia de minerales evaporíticos interestratificados en la secuencia de tobas ceolíticas, y la roca hospedante, son algunos de los indicadores más relevantes coincidentes con el subtipo indicado. Este encuadre constituye la primera referencia citada en el país para este subtipo de modelo, diferente del modelo “*Ceolitas en Sistemas hidrológicos abiertos*” que Bengochea *et al.* (1997), asignan a depósitos de mordenita en la provincia de Mendoza. La edad correspondiente a la mineralización se relaciona con las efusiones volcánicas del Cenozoico depositadas en el ámbito de la cuenca de Paganzo.

10. ESTUDIOS DE CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y FÍSICA

Sobre las muestras recolectadas se realizaron estudios petrográficos, mineralógicos, de difracción de rayos X, de susceptibilidad magnética de intercambio catiónico, absorción de agua, porosidad, test de blancura y presencia de posibles contaminantes.

El análisis petrográfico y mineralógico (Anexo I) permitió caracterizar la naturaleza tobácea de las rocas procedentes de los parajes recorridos y determina un porcentaje predominante de material vítreo-criptocristalino constituido por “probables esmectitas y ceolitas”, variable entre 60 y 80 %. Mediante el análisis con lupa binocular de una muestra desagregada (Anexo II), se determinó una fracción de material clástico arenoso estimada en 0,1 % y otra fracción mayoritaria, pelítica - probable ceolítica.

El análisis mediante difracción de rayos X (Anexos V y IX), permitió identificar como componentes mayoritarios a las ceolitas, pertenecien-

tes a la serie *Clinoptilolita-Heulandita* acompañadas por cuarzo, yeso y calcita. Mediante análisis semicuantitativo al microscopio óptico se determinó un contenido de entre 60 y 66% de clinoptilolita (Anexo IX).

Los estudios de susceptibilidad magnética realizados sobre dos muestras correspondientes a las canteras El Toba-El Diaguita y Aguas Blancas, en el Instituto de Geofísica D.A. Valencio de la Universidad de Buenos Aires, (Anexo III), revelaron la presencia de minerales ferrimagnéticos y/o paramagnéticos en baja concentración, con valores de índice de presencia de partículas de magnetita superparamagnética (Ffactor), variables entre 6,83 y 9.

La densidad verdadera y aparente para muestras correspondientes a la Cantera El Toba y al área de Agua Blanca, fue calculada entre 2,12 y 2,337 g/cm³ y entre 0,884 y 1,10 g/cm³ respectivamente (Anexos IV y VI) y se determinó una porosidad entre 0,50 y 0,58; mediante ensayos de absorción de agua se obtuvieron valores máximos de 23,3 % de agua absorbida para un período de 31 días (Anexos IV y VIII).

El análisis químico completo de las muestras 1 y 4 en Anexo IX se reproduce en la siguiente tabla:

Tabla 1. Análisis químico de muestras de ceolita

Analito	Muestra 1 (g/100g)	Muestra 4 (g/100g)
SiO ₂	64,20	64,20
Al ₂ O ₃	14,50	14,78
Fe ₂ O ₃	2,05	1,40
TiO ₂	0,28	0,21
MnO	0,03	0,04
P ₂ O ₅	0,06	0,06
CaO	1,63	1,00
MgO	1,40	1,14
Na ₂ O	4,93	5,91
K ₂ O	1,84	1,17
SO ₃	0,51	0,16
Relación SiO ₂ /Al ₂ O ₃	4,43	4,36
Pérdida por calcinación - 1000°C	8,53	9,61

La determinación de blancura (Anexo VII) da un valor de 68,3% (índice de Tappi) y respecto a la presencia de posibles contaminantes sobre cinco muestras se midió un contenido en As menor a 6 ppm, de Zn menor a 9 ppm y de Pb y Cd inferior a 1ppm. La presencia de sales solu-



Fotografía 5. Toba ceolitizada del sitio El Toba - Diaguita (cantera de LirFer SRL)

bles es inferior a 1,2% (cloruros inferior a 0,5% y sulfatos inferior a 0,46%).

La capacidad de intercambio catiónico, (CIC) para Na, K, Ca, Mg, NH_4 y Pb es señalada en el Anexo IX. El análisis adicional sobre el intercambio de metales pesados, dio un valor de 1,16 Meq/gb Pb para la Muestra 1 (cantera El Toba) y 2,04 Meq/g Pb para la Muestra 4 (Agua Blanca).

11. USOS POSIBLES

Según datos de Hewin International Report, la clinoptilolita es la principal ceolita utilizada comercialmente en aplicaciones basadas en sus principales propiedades de adsorción e intercambio catiónico, tales como productos deodorizantes varios, usos en acuicultura, como suplemento dietario animal y mejoramiento de la fertilidad de suelos. En cuanto a su uso en remediación del medio ambiente, se destaca su valor para remoción de especies radioactivas y metales pesados en aguas de descargas industria-

les, entre algunos de los citados.

En el informe del Anexo IX, se mencionan las posibles aplicaciones y usos para las ceolitas del tipo clinoptilolita – heulandita , que son las que se detallan a continuación:

1. Tratamiento de agua y aguas residuales industriales (remoción de amonio)
2. Remoción de metales pesados (plomo, zinc, cadmio y cobre)
3. Remoción de Cesio
4. Remoción de aniones y compuestos orgánicos.
5. Cultivos zeopónicos
6. Mejorador de suelos dedicados a la agricultura
7. Productos farmacéuticos y veterinarios
8. Alimentos balanceados para animales
9. Deodorizantes
10. Manufactura de materiales de construcción

El informe citado agrega: “*las mejores posibilidades de uso de mineral en cantidad, con ca-*

racterísticas similares a las muestras 1 (cantera Toba-Diaguaita), y 4 - 5 (Agua Blanca), se encuentran en aplicaciones de menores exigencias en cuanto a la pureza como por ejemplo, productos deodorizantes, nutrición animal y cama de mascotas” entre otros. Asimismo se recomienda continuar con los ensayos de evaluación técnica para definir otras posibles aplicaciones.

Con relación al uso en agricultura se han realizado investigaciones en los últimos años que demuestran la eficiencia de las ceolitas, (principalmente ricas en clinoptilolita), como minerales de enmienda de suelos, favorecedores del crecimiento de las plantas en los procesos de absorción de nutrientes y previniendo al mismo tiempo, la pérdida de los mismos por excesiva irrigación. (Colella, Carmine, 1999). Estudios experimentales realizados por investigadores mejicanos confirman la eficiencia de la ceolita aplicada a los suelos de cultivo para disminuir la pérdida de nitrógeno, potasio y calcio, reduciendo la aplicación de fertilizantes químicos y su consecuente impacto en el medio ambiente, (www.uam.mx/comunicacionuniversitaria/semanario).

En lo referente al uso farmacéutico, estudios clínicos realizados por profesionales de la Universidad de La Habana, han demostrado que las propiedades adsorbentes y de intercambio catiónico de las ceolitas naturales (clinoptilolita), presentan un campo promisorio en aplicaciones médicas, (Rivera *et al*, 2003). Una reciente información difundida por la página de Internet www.todogeología.com/modules, da referencia de un producto antihemorrágico en base a ceolitas las cuales absorben en sus poros microscópicos los elementos de la sangre que no son necesarios para cerrar heridas, pero no las plaquetas y proteínas, de mayor tamaño que forman el coágulo.

12. CONCLUSIÓN Y RECOMENDACIONES

La información técnica detallada por el conjunto de los informes citados en los Anexos I a IX, confirma el carácter ceolítico de las rocas

tobáceas “puzolánicas” de Paganzo en los afloramientos de Agua Blanca, cantera El Toba, El Médano y El Mollar, este último con el valor de contenido ceolítico mas bajo.

Dadas las características químicas y físicas presentes en estas rocas, capacidad de intercambio catiónico, absorción de agua, porosidad y susceptibilidad magnética, se recomienda:

1. Proceder a la ejecución de un muestreo sistemático de detalle para determinar las condiciones estructurales y zonación en la composición mineralógica de los mantos de tobas ceolíticas, a fin de poder determinar la calidad y aptitud comercial de los diferentes afloramientos.
2. Proseguir con los estudios de prospección geológica y minera en toda la cuenca de Paganzo y en otras cuencas de la República Argentina, sobre la base de las guías litológicas y sedimentológicas definidas para este tipo de depósito, de acuerdo al informe de Teruggi y Andreis (1963), sustentando la investigación mediante el apoyo tecnológico de sensores satelitales ASTER y el aporte de especialistas en análisis sedimentológico de cuencas.
3. Realizar ensayos agronómicos a los efectos de determinar la aptitud de uso agrícola de estas tobas ceolíticas, en particular en suelos de regiones áridas, por su característica de ser hidrofílicas y contribuir a mantener la humedad del suelo, entre algunas de sus propiedades más destacadas.
4. De acuerdo con el informe de EPA, 1999, donde se menciona la utilización de ceolitas para remover cesio y estroncio radiactivos de aguas residuales dada su condición de ser impermeables hasta niveles altos de radiación, se recomienda su ensayo con este fin, para descontaminar aguas de napas para consumo, con presencia de iones radiactivos.

Anexo I

ANÁLISIS PETROGRÁFICO Y MINERALÓGICO

Lic. Ana E. Prieri
Delegación La Rioja- SEGEMAR

Nota preliminar: En las siguientes descripciones de tobas se ha tratado de enumerar los minerales presentes de acuerdo a un orden de abundancia decreciente. El reducido tamaño de los piroclastos y su alteración dificulta su determinación, siendo por ejemplo casi imposible distinguir entre cuarzo y feldespato sin maclar, por lo que se incluye en la generalidad como rocas ácidas.

El nombre de toba en sentido estricto, comprende rocas piroclásticas finas (piropelitas) con una fracción vítrea comprendida entre 0,06 y 2 mm, y un porcentaje de clastos cristalinos variable entre 5 y 50 %. Las tobas con diámetros menores de 0,06 mm han sido denominadas por Teruggi et al. (1978) con el término toba fina o chonita.

En base a análisis químicos realizados a solicitud del Dr. Passarello en el año 1983 para el Plan Tobas Puzzolánicas, y a los estudios petrográficos y mineralógicos, se ha tratado de clasificarlas dentro de los grandes grupos de rocas, tomando como referencia los cuadros de composiciones químicas de rocas de la Petrología Ignea y Metamórfica de Turner y Verhoogen. En general se encuentran comprendidas en el grupo de las rocas ácidas (dacitas y riodacitas) hasta mesosilíceas (traquiandesitas).

Sitio: Cantera de Lirio, sobre Ruta 26, Km 114

Roca compacta, de grano fino y coloración pardo amarillento a verdoso claro a blanquecino. Presenta fina laminación planar y en algunos sectores, bancos laminares rojizos a unos 3 cm de distancia entre sí, con aumento de gránulos opacos.

La sedimentación se ha producido en un ambiente de aguas tranquilas, cuenca continental de tipo lacustre o palustre, con redeposición que ha producido una estratificación con estructura

paralela; en algunos sectores se observa estratificación diagonal producida por corrientes.

Intercaladas en el paquete sedimentario se encuentran concreciones redondeadas de sílice de tipo opalino, nunca mayores de pocos cm, de origen postdeposicional.

Descripción microscópica: un corte fue realizado en una zona silicificada, en la que se han perdido mayormente los rasgos piroclásticos: clastos de cuarzo y escasa plagioclasa, en una matrix de sílice microgranular, clorita y grumos de carbonato. Abundantes óxidos de hierro.

Clasificación: **Toba ácida**

Sitio: Agua Blanca

Roca de grano fino y estructura masiva, sin rasgos de estratificación en la roca de mano, coherente pero relativamente liviana.

Descripción microscópica: textura piroclástica, con porcentajes equivalentes de materiales cristalinos y vítreos.

Fracción cristalina: fragmentos angulosos de cuarzo y escasa plagioclasa; mineral opaco, biotita y hornblenda como accesorios; granos de posible apatita.

Se observan además laminillas de muscovita de posible origen diagenético y aislados granos redondeados de cuarzo con pátinas limoníticas, de origen clástico.

Fracción vítrea: predominante; finas trizas reemplazadas por material micro a criptocristalino apenas polarizante; núcleos aislados de posibles ceolitas.

Se intercalan finos bancos de mayor granulometría por incremento de la fracción lítica.

Matrix: agregado muy fino con material arcilloso y grumos de carbonato que actúan como cemento.

Clasificación: **Toba ácida vitrocrystalina**

Sitio: Agua Blanca (bancos más blancos y de grano más fino que la anterior)

Roca de grano más fino y coloración más blanquecina que la muestra anterior; en ésta se puede observar rasgos de fina estratificación.

Descripción microscópica:

Textura: piroclástica fina.

Fracción vítrea: predominante. Trizas muy finas, reemplazadas por grumos de material arcilloso y posibles ceolitas.

Fracción cristalina: fragmentos pequeños y angulosos de cuarzo. Accesorios: plagioclasa, biotita, hornblenda, granos opacos, posible apatita.

Clasificación: **Toba fina (chonita) vitrocrystalina**

Sitio: El Médano

Roca de grano fino, de tono blanquecino a levemente verdoso, muy homogénea; en parte es masiva, sin rasgos de estratificación. Entre los bancos delgados se eintercala yeso, que varía en su textura entre fibroso hasta masas transparentes (selenita) en otros sectores.

Descripción microscópica: Textura vitroclástica fina; los fragmentos no superan los 0,06 mm.

Fracción vítrea: predominante; trizas vítreas casi no polarizantes (poco desvitrificadas).

Fracción cristalina: fragmentos pequeños y angulosos muy subordinados y aislados en la fracción vítrea. Cuarzo y en menor proporción plagioclasa, biotita, hornblenda

Clasificación: **Toba vítrea fina (chonita)**

Sitio: El Mollar

Roca de grano fino, coloración pardo clara más acentuada que en las muestras anteriores; algo friable, se parte en bancos groseramente

paralelos.

Descripción microscópica: textura piroclástica fina.

Fracción vítrea: prácticamente equivalente a la cristalina.

Fracción cristalina: fragmentos de cuarzo como principal constituyente, acompañado por más escasa plagioclasa, laminillas de biotita, clorita, escasa hornblenda, magnetita, laminillas diagenéticas de muscovita.

Contiene una fracción clástica, con cuarzo recubierto por limonitas, en baja proporción.

Clasificación: **Toba vitrocrystalina**

Porcentajes estimativos de las diferentes fracciones, realizadas en varios grano sueltos (la finura del grano impidió realizar un conteo más detallado):

Cantera de Lirio, sobre Ruta 26:

Material vítreo a criptocristalino (desvitrificación, esmectita, ceolitas?): 70 %.

Fragmentos de fenocristales: 20 %

Fracción clástica: 10 %

Agua Blanca:

Trizas vítreas desvitrificadas: 80 %

Fragmentos de fenocristales: 9 %

Fracción epiclástica: 10 %

Carbonato: 1 %

Río del Yeso:

Similar a la cantera de Lirio.

El Médano:

Fracción vítrea: 64 %

Fracción cristalina: 30 %

Fracción clástica: 5 %

Carbonato: 1 %

El Mollar:

Fracción vítrea: 40 %

Fracción cristalina: 30 %

Fracción clástica: 30 %

Anexo II

ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO Y MINERALÓGICO DE UNA MUESTRA DE TOBA CEOLÍTICA

Lic. Adelma Bayarsky
Laboratorio Sedimentológico, IGRM- SEGEMAR

Muestra analizada: Agua Blanca (N° 57510)

Procedimiento: Se desagregó el material (20 gr) y se lavó a través de una serie de tamices, N 120 y 230, correspondientes para las fracciones fina y muy fina. Se obtuvo así una fracción arenosa compuesta por clastos detríticos y agregados pelíticos.

Determinación al microcopio binocular (10 x)

Fracción de arena muy fina (tamiz 230): se determinaron los siguientes componentes y sus porcentajes relativos:

Plagioclasa: 50 %

Vidrio: 32%

Cuarzo: 10 %

Fragmentos líticos: 8 %

Vestigios de minerales opacos y hornblenda; agregados pelíticos indeterminados abundantes.

Fracción pelítica: Se observó el material pasante por el tamiz 230, previamente secado y pesado. Debido al pequeño tamaño de los granos, no pudo identificarse mineralógicamente esta fracción, por medio del análisis binocular.

La fracción de material clástico arenoso estimada fue del 0,1 % correspondiendo el porcentaje restante a la fracción pelítica- ceolítica, a ser determinada por RX.

Anexo III

INFORME TÉCNICO SOBRE SUSCEPTIBILIDAD MAGNÉTICA

Dra. María Julia Orgeira

Directora Adjunta Depto. Geología FCEN UBA

Investigadora Independiente CONICET

Instituto de Geofísica D.A. VALENCIO

DEPTO. DE CIENCIAS GEOLÓGICAS DE LA UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

En el **Instituto de Geofísica D. A Valencio del Depto. De Ciencias Geológicas de la FCEN de la Universidad de Buenos Aires**, se realizaron estudios de susceptibilidad magnética sobre dos muestras de rocas ceolíticas procedentes del área de Patquía en la Provincia de La Rioja, utilizando un susceptibilímetro Bartington model MS2. Se obtuvieron los siguientes resultados:

Muestra de Toba Zeolítica: Agua Blanca

X Hf (4700 Hz): 3,001 10^{-7} m³/Kg

X Lf (470 Hz): 3,30 10^{-7} m³/Kg

Ffactor : 9

Muestra de Toba Zeolítica: Cantera LirFer SRL

X Hf (4700 Hz): 3,41 10^{-7} m³/Kg

X Lf (470 Hz): 3,66 10^{-7} m³/Kg

Ffactor : 6,83

Desde el punto de vista magnético los valores registrados para ambas muestras indican la presencia de minerales magnéticos (ferrimagnéticos en muy baja concentración y/ó paramagnéticos)

El Ffactor, índice de presencia de partículas de magnetita superparamagnética (menores a 30×10^{-9} m) es relativamente alto. Estudios más completos coadyuvarán a determinar la naturaleza y tamaño de partícula de los minerales magnéticos constituyentes de las rocas estudiadas.

Anexo IV

DETERMINACIÓN DE DENSIDAD, POROSIDAD Y ABSORCIÓN DE AGUA SOBRE DOS MUESTRAS DE ROCAS CEOLÍTICAS

Lic. Alfredo R. Sanguinetti

A/C Laboratorio Químico Logística IGRM - SEGEMAR

Muestras N° 57504 y N° 57508

Determinación de densidad de la partícula (densidad verdadera) mediante la utilización de un picnómetro comparador de aire, modelo Beckman 930.

	Muestra N° 57504	Muestra N° 57508
Densidad verdadera	2,18 g/cm ³ ó 2180 kg/m ³	2,12 g/cm ³ ó 2120 kg/m ³

Determinación de la densidad aparente

Determinado por compactación del material pesado previamente, midiendo el volumen en probeta luego de sucesivos golpeteos del fondo de la misma, sobre una superficie plana y no acusándose una diferencia del volumen medido, mayor a 0,5 cm en un volumen de muestra final de aproximadamente 30 cm.

Muestra N°		57504	57508
Densidad aparente	g/cm ³	1,10	0,884
	kg/m ³	1100	884

Porosidad

La porosidad de las muestras es calculada a partir de los datos anteriores, definiéndose como:

$$\text{Porosidad (E)} = \frac{\text{densidad partícula} - \text{densidad aparente}}{\text{densidad partícula}}$$

En todos los casos se trabajó con el material desagregado, pasante malla 100 y tal como llegó al laboratorio en cuanto a la humedad retenida.

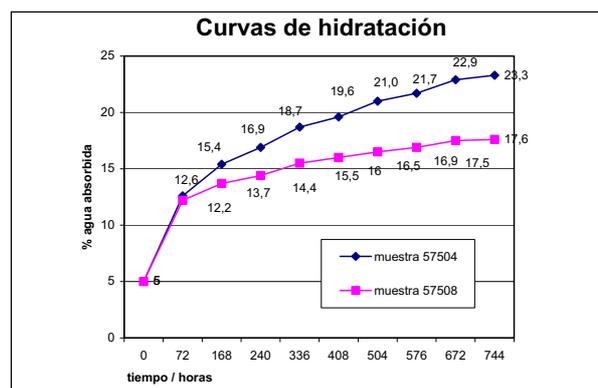
Muestra N°	57504	57508
Porosidad E	0,50	0,58

Ensayo de Absorción de Agua

Las muestras, previamente calentadas a 100 °C durante cuatro horas y luego pesadas, se analizaron en función del tiempo de exposición, en un ambiente cerrado, saturado de vapor de agua, a una temperatura media de 20° ± 2° C.

% en peso de agua absorbida		Tiempo/días	Horas
muestra 57504	muestra 57508		
5	5	0	0
12,6	12,2	3	72
15,4	13,7	7	168
16,9	14,4	10	240
18,7	15,5	14	336
19,6	16	17	408
21,0	16,5	21	504
21,7	16,9	24	576
22,9	17,5	28	672
23,3	17,6	31	744

Observación: los resultados obtenidos en este ensayo coinciden con los datos presentados en la referencia bibliográfica de Canosa, Vasconcelos y Duque, (XXVII Congreso Interamericano de Engenharia Sanitaria, Porto Alegre, Brasil, Diciembre 2000), en donde se reportan datos de densidad de partícula de 2120 kg/m³ y de densidad aparente de 1020 kg/m³ con una porosidad de 0,51.



Anexo V

INFORME DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Lic. Diego Puciarelli y Lic. Mariana Constante

CIGA

Instituto de Tecnología Minera - SEGEMAR

Material recibido:

Identificación Cliente	Identificación CIGA	Trabajos Realizados
57504	1217-0002	Difracción de Rayos X
57508	1217-0003	
57519	1217-0005	

Fecha de recepción: 2004-03-08

Metodología utilizada:

Difracción de rayos X. Se obtuvieron difractogramas a partir de preparaciones “no orientadas” de la muestra global utilizándose un difractómetro Philips modelo X'Pert MPD con rango de barrido 2θ entre 2° y 70° a una velocidad de $2^\circ/\text{min}$.

Resultados obtenidos:

Muestra	Minerales identificados
57504 (1217-0002)	<ul style="list-style-type: none">• Mineral de la serie clinoptilolita/heulandita• Cuarzo• Mineral del grupo del feldespato
57508 (1217-0003)	<ul style="list-style-type: none">• Mineral de la serie clinoptilolita/heulandita• Mineral del grupo del feldespato• Cuarzo (dudoso)
57519 (1217-0005)	<ul style="list-style-type: none">• Mineral de la serie clinoptilolita/heulandita• Mineral del grupo del feldespato• Cuarzo

Anexo VI

DETERMINACIÓN DE DENSIDAD APARENTE

Tec. Marcelo Kadener

CIGA

Instituto de Tecnología Minera - SEGEMAR

Material recibido:

Tres bolsas conteniendo cada una de ellas una muestra consistente en cuatro piezas de forma cúbica, identificadas según:

Identificación cliente	Identificación CIGA
57508	958-00001
57504	958-00002
57513	958-00003
57518	958-00004
57519	958-00005

Fecha de recepción: 2004-02-13

Metodología utilizada:

El análisis solicitado en las muestras identificadas como 958-00001, 958-00003 y 958-00005 fue realizado mediante picnómetro gaseoso dotado de un procesador y un registrador automático de datos.

Se efectuaron dos determinaciones sobre cada muestra, promediándose los resultados obtenidos.

Las condiciones del ensayo fueron las siguientes:

- a. Gas utilizado: Helio de ultra pureza (U.A.P.)
- b. Temperatura del ambiente de trabajo: $20,0\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$
- c. Temperatura de la celda de medición del equipo: $30,1\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$
- d. Cantidad de mediciones en cada determinación: 10

Resultados obtenidos:

CODIGO DE MUESTRA	DENSIDAD REAL (Kg X m^{-3})	
	VALOR PROMEDIO DE 10 MEDICIONES	INCERTEZA
958-00001	2.342	± 5
958-00003	2.357	± 9
958-00005	2.337	± 4

NOTA:

$$1\text{ Kg x m}^{-3} = 1\text{ x }10^{-3}\text{ g x cm}^{-3} = 1\text{ x }10^{-3}\text{ Kg x dm}^{-3}$$

Anexo VII

DETERMINACIÓN DE ÍNDICE DE BLANCURA Y DETERMINACIÓN DE As, Pb, Cd Y Zn MEDIANTE ANÁLISIS QUÍMICO

Lic. Patricia Claramunt
Laboratorio Químico
Ing. Fernando Kaliman
CIDEMAT
Instituto de Tecnología Minera - SEGEMAR

Material recibido: Cinco muestras

Identificación cliente	Identificación CIGA
57504	958-00001
57508	958-00002
57513	958-00003
57518	958-00004
57519	958-00005

Fecha de recepción: 2003-11-26

Metodología utilizada:

Análisis químico: se llevó a cabo por la siguiente técnica analítica: Digestión multiácida por horno a microondas, sistema cerrado, y posterior determinación de arsénico, plomo, cadmio y cinc por espectrometría de emisión atómica por plasma inductivo.

Determinación índice de blancura Tappi:

- Preparación de probetas: a partir de la muestra recibida se fabricaron tres probetas de acuerdo al procedimiento descrito en el Apéndice A de Métodos de Ensayos Oficiales TAPPI T534 y T646 para la preparación de probetas de polvo compactadas para la medición de la blancura y el color.
- Se determinó el índice de blancura Tappi ^[1], según norma TAPPI T534 pm-92, promediándose los resultados sobre tres mediciones. Se empleó como instrumento un espectrofotómetro Minolta CM-3600d, provisto de una esfera integradora, la cual permite condiciones de iluminación difusa y observación perpendicular ($d/0^\circ$).

Para la calibración del instrumento, se utilizó el siguiente patrón de referencia: blanco de MgO certificado por Minolta Co. Ltd. Japan (Calibration Plate N°18971035).

Performance del instrumento: el estudio de repetibilidad sobre 30 mediciones del patrón de referencia, en intervalos de 10 s, indica que para las lecturas de reflectancia espectral, el desvío estándar muestral máximo es menor a 0,05%.

^[1] Se define índice de blancura Tappi (Tappi brightness) al factor de reflectancia difusa de una muestra para la luz azul, de longitud de onda de 457 nm, bajo condiciones espectrales definidas.

Resultados obtenidos:

▪ **Análisis químico:**

Muestra	Arsénico (µg/g)	Plomo (µg/g)	Cadmio (µg/g)	Cinc (µg/g)
57504 (958-00001)	4	<1	<1	7
57508 (958-00002)	2	<1	<1	5
57513 (958-00003)	4	<1	<1	9
57518 (958-00004)	6	<1	<1	5
57519 (958-00005)	3	<1	<1	9

▪ **Índice de blancura Tappi:**

Muestra	Índice de blancura Tappi (%)	Desvío estándar muestral
57508 (958-00002)	68,3	0,12

Anexo VIII

ENSAYOS DE ABSORCIÓN DE AGUA Y SALES SOLUBLES

Lic. Mariana Constante
CIGA
Enrique Lavia, Sergio Galletti, Gabriela Gau
Laboratorio Químico
Instituto de Tecnología Minera - SEGEMAR

Material recibido:

Identificación Cliente	Identificación CIGA	Trabajos Realizados
57501	1217-0001	Trituración pasante malla 200
57504	1217-0002	Difracción de rayos x; análisis de sales solubles
57508	1217-0003	Difracción de rayos x; análisis de sales solubles; trituración pasante malla 200
57510	1217-0004	Análisis químico; absorción agua con curva incremento-tiempo
57519	1217-0005	Difracción de rayos x; análisis de sales solubles; absorción de agua con curva incremento-tiempo

Fecha de recepción: 2004-03-08

Metodología utilizada:

Análisis químico: Determinación de elementos mayoritarios: Fluorescencia de Rayos X dispersivo en longitud de onda, empleando como método de preparación de muestras la fusión automática con tetraborato de litio como fundente y utilizando materiales de referencia certificados para su calibración y validación.

Determinación de sales solubles: lixiviación acuosa de la muestra en relación (100:250 sólido:líquido), filtración por filtros de 45 µm de diámetro. Determinación final por gravimetría.

Determinación de cloruros y sulfatos: cromatografía iónica.

Absorción de agua: las muestras fueron secadas en estufa a 105°C hasta que el peso de las mismas en sucesivas pesadas fue constante (aproximadamente 48 horas). Se sumergieron las muestras en agua a temperatura ambiental y se tomó el peso a diferentes tiempos hasta que no se notó más variación (incremento).

Resultados obtenidos:

Determinación de sales solubles, cloruros y sulfatos:

Análito	57504 (1217-0002)	57508 (1217-0003)	57519 (1217-0005)
Sales solubles (g/100g)	1,06	1,22	0,42
Cloruros (g/100g)	0,50	0,32	0,18
Sulfatos (g/100g)	0,06	0,46	0,09

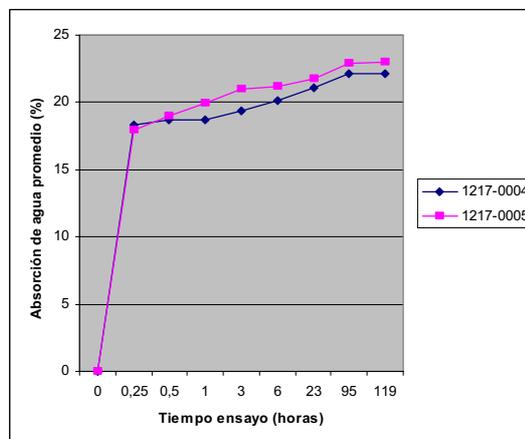
Análisis químico. Determinación de elementos mayoritarios:

Análito (g/100g)	57510 (1217-0004)
SiO ₂	65,42
Al ₂ O ₃	13,12
Fe ₂ O ₃	0,53
TiO ₂	0,13
CaO	0,59
MgO	0,40
K ₂ O	1,10
Na ₂ O	7,85
SO ₃	0,83
P ₂ O ₅	0,03
MnO	0,01
PPC (a 1000°C)	9,93

Absorción de agua:

Tiempo transcurrido (horas)	Muestra 57510 (1217-0004)		Muestra 57519 (1217-0005)	
	Peso promedio* (gramos)	% promedio*	Peso promedio* (gramos)	% promedio*
0	22,8	0	69,5	0
0,25	27,9	18,3	84,7	17,9
0,50	28	18,7	85,6	19
1	28	18,7	86,4	19,9
3	28,2	19,4	87,4	21
6	28,4	20,1	87,6	21,2
23	28,5	21,1	88,1	21,8
95	28,8	22,1	89,1	22,9
119	28,8	22,1	89,2	23

*Promedio de la medición realizada para 4 fragmentos de la muestra 57510 y 3 fragmentos de la muestra 57519



Trituración pasante malla 200: Muestras 57501 (1217-0001) y 57508 (1217-0003) se adjuntan al presente informe.

Anexo IX

CARACTERIZACIÓN TECNOLÓGICA DE MUESTRAS DE CEOLITA

Lic. Ana Celeda
CIPROMIN
Instituto de Tecnología Minera - SEGEMAR

A. INFORME PARCIAL 1

Material Recibido: Seis muestras de zeolita identificadas:

Muestra N° 1 (02-587/P282)

Muestra N° 2 (02-587/P283)

Muestra N° 3 (02-587/P284)

Muestra N° 4 (02-587/P285)

Muestra N° 5 (02-587/P286)

Muestra N° 6 (02-587/P287)

Fecha de recepción: 19 de septiembre del 2002

Metodología utilizada: Para la caracterización de las muestras se realizaron los siguientes ensayos:

1. **Análisis mineralógico por difracción de Rayos X:** Se obtuvieron los difractogramas a partir de preparaciones "no orientadas" (naturales) de las muestras globales utilizándose un X' Pert MPD con rango de barrido 2 θ entre 2° y 70°.
2. **Determinación de la Capacidad de Intercambio catiónica (CIC):** Se utilizó una

técnica especial para zeolitas. Una pequeña fracción de muestra se pone en contacto con solución de NH₄Cl a temperatura para favorecer el intercambio, determinándose posteriormente en esta solución la cantidad de iones desplazados en la muestra. El amonio que se intercambió durante el desplazamiento de los iones desde la muestra original se desplaza ahora por contacto de la "NH₄-muestra" con una solución de KCl. La posterior determinación de NH₄ se realiza sobre la solución de KCl.

La determinación analítica de los cationes intercambiados se llevó a cabo utilizando la siguiente metodología analítica:

- Espectrometría de absorción atómica: para la determinación de potasio
- Espectrometría de emisión atómica: para el sodio, Calcio y magnesio
- Espectrometría de absorción molecular para determinar Amonio.

Resultados obtenidos:

1. **Análisis mineralógico por difracción de Rayos X:** La Tabla 1 muestra los resultados obtenidos.

Tabla 1. Componentes mineralógicos presentes

Muestra	Componentes mayoritarios	Componentes minoritarios	Componentes accesorios
02-587-P282	Zeolitas(*) - Cuarzo	Feldespatos(**) Illita/Muscovita	Yeso (***)
02-587-P283	Zeolitas(*) - Yeso	Feldespatos(**)	Cuarzo(***)
02-587-P284	Zeolitas(*) - Cuarzo	Feldespatos(**)	Esmectitas(**) Hematita(***)
02-587-P285	Zeolitas(*)	Feldespatos(**) Cuarzo	Illita/Muscovita
02-587-P286	Zeolitas(*)	Yeso - Feldespatos	-----
02-587-P287	Zeolitas(*) - Calcita	Cuarzo Feldespatos(**) Illita/Muscovita	Riebeckita (***)
(*) Mineral de la serie Clinoptilolita - Heulandita			
(**) Mineral del grupo respectivo			
(***) Dudoso			

Tabla 2. Cationes intercambiados

Muestra	(meq/g)				
	Na	K	Ca	Mg	NH ₄ ⁺
P282	1,348	0,141	0,187	0,152	1,528
P283	1,174	0,448	1,672	0,051	1,694
P284	0,935	0,275	0,515	0,2	1,611
P285	1,62	0,237	0,175	0,169	2,083
P286	2,186	0,665	0,299	0,113	1,931
P287	0,859	0,185	0,661	0,068	1,181

2. Determinación de la Capacidad de Intercambio catiónica (CIC): Los valores para los distintos iones intercambiados por cada una de las muestras, obtenidos de los resultados del análisis químico figuran en la Tabla 2.

A partir de los datos obtenidos, se calculó la capacidad de intercambio catiónico como la suma de los valores obtenidos para cada uno de los iones analizados que se resumen en la Tabla 3, donde además se incluye la capacidad de intercambio de amonio.

Análisis de los resultados obtenidos: De los resultados de la Tabla 3 puede verse que las muestras para las cuales la diferencia entre la sumatoria de los cationes intercambiados y la determinación de amonio es menor son las muestras P282 y P285. Esto puede atribuirse a la menor contribución de cationes a la solución por parte de las otras impurezas presentes en cada una de las muestras. Por esta información puede asumirse que se trata de muestras con mayor contenido de zeolita del tipo clinoptinolita. Esta información coincide con los datos de difracción de rayos X que figuran en la Tabla 1.

B. INFORME PARCIAL 2

Análisis adicionales sobre las muestras 1,4 y 5

- 1. Análisis químico completo de las muestras 1 y 4:** Se realizó el análisis químico completo de las muestras 1 y 4.
- 2. Intercambio de metales pesados: intercambio de Pb⁺⁺:** Una pequeña fracción de muestra se pone en contacto con solución de PbNO₃ a temperatura para favorecer el intercambio. El plomo que se intercambió durante el desplazamiento de los iones desde la muestra original se desplaza ahora por contacto de la "Pb-muestra" con una solución de KNO₃. La posterior determinación de Pb⁺⁺ se realiza sobre la solución de KNO₃.
- 3. Observación al microscopio óptico y determinación semicuantitativa de los minerales presentes:** Se realizó una cuantificación aproximada de los componentes presentes en las muestras 1 y 4 por observación por estimación visual sobre productos gruesos (de mayor dureza)

Tabla 3. Cationes totales y amonio intercambiados por las muestras

Muestra	CIC(meq/g)		
	Determinación cationes totales	Determinación de NH ₄	Cationes totales - NH ₄
P282	1,828	1,528	0,300
P283	3,345	1,694	1,651
P284	1,925	1,611	0,314
P285	2,201	2,083	0,118
P286	3,263	1,931	1,332
P287	1,773	1,181	0,592

y finos (más blandos), obtenidos por molienda manual selectiva.

4. Absorción de agua:

Se determinó la cantidad de agua que pueden retener las muestras 1,4 y 5. Los ensayos se realizaron sobre 100 g de mineral con granulometría comprendida entre #4 y #6.

5. Observación al microscopio electrónico:

Se realizó la observación al microscopio electrónico de las muestras 1 y 4.

RESULTADOS OBTENIDOS:

1. Análisis químico completo de las muestras 1 y 4:

Tabla 4. Análisis químico de las muestras 1 y 4

Analito	g/100g	
	Muestra 1	Muestra 4
SiO ₂	64,20	64,40
Al ₂ O ₃	14,50	14,78
Fe ₂ O ₃	2,05	1,40
TiO ₂	0,28	0,21
MnO	0,03	0,04
P ₂ O ₅	0,06	0,06
CaO	1,63	1,00
MgO	1,40	1,14
Na ₂ O	4,93	5,91
K ₂ O	1,84	1,17
SO ₃	0,51	0,16
Pérdida por calcinación 1000°C	8,53	9,61
Relación SiO ₂ / Al ₂ O ₃	4,43	4,36

2. Observación al microscopio óptico y determinación semicuantitativa de los minerales presentes:

Los valores estimados para la composición mineralógica de las muestras son:

Tabla 6. Composición mineralógica semicuantitativa

% componente	Muestra 1	Muestra 4	Muestra 5
Clinoptinolita	60	66	65
Cuarzo	10	2	1
Vidrio amorfo	10	17	18
Feldespato	10	13	10
Biotita	5	2	1
Yeso	3	-	5
Illita	2	5*	-

*identificación dudosa

3. Intercambio de metales pesados / intercambio de Pb⁺⁺:

Los valores de Pb⁺⁺ intercambiado por las muestras fueron:

Tabla 5. Valores de intercambio de Pb⁺²

Muestra	Meq/g Pb ⁺²
Muestra 1	1,16
Muestra 4	2,04

4. Absorción de agua:

Los valores de agua absorbidos por 100 gramos de cada una de las muestras fueron:

Tabla 7. Absorción de agua (%)

Muestra	Agua absorbida (g)
1	20.0
4	21.4
5	24.6

5. Observación al microscopio electrónico:

Se adjuntan las fotos obtenidas de las muestras 1 y 4.

Conclusiones:

De los resultados presentados en este informe y del anterior 02-P115, puede concluirse que las muestras 1, 4 y 5 pueden corresponderse con mantos o depósitos de mejor calidad de los 6 muestreados.

Por las características, las muestras se corresponden con lo esperable para una tufa zeolítica.

C. INFORME FINAL

Aplicaciones más difundidas para las ceolitas del tipo clinoptinolita-heulandita estudiadas

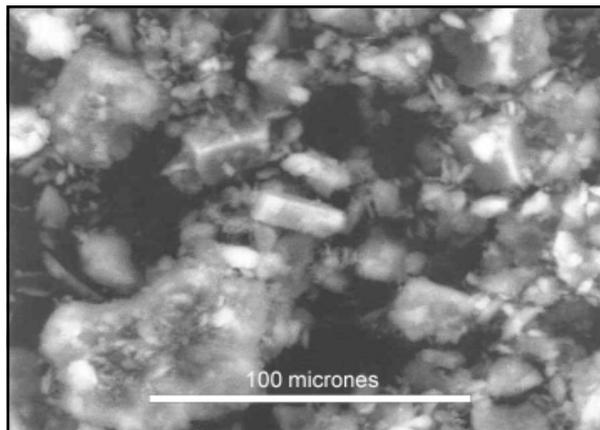
1. Tratamiento de agua y aguas residuales industriales

En general, las zeolitas del grupo de la clinoptinolita han mostrado su utilidad en la remoción de amonio. La adsorción de amonio es característica para este tipo de zeolitas.

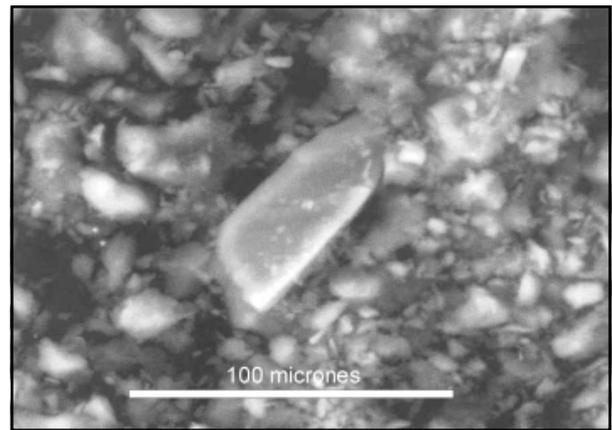
El uso de estas muestras tendrá, comparativamente con otras más puras o sintéticas, menor eficiencia (por gramo) para remover amonio. De hecho, en el ensayo realizado para determinar la CIC de las muestras se usa el catión amonio para desplazar los cationes intercambiables naturales presentes en las muestras. No obstante, por esta capacidad de adsorber amonio estas muestras pueden ser aprovechadas en la producción de cama para mascotas ya que además de absorber el líquido, por la adsorción del amonio, la cama se mantendrá desodorizada por más tiempo.

2. Remoción de metales pesado

Estudios realizados con zeolita A sintética



Imagén MEB de ceolitas de la muestra 1



Imagén MEB de ceolitas de la muestra 4

confirman su utilidad en la remoción de cationes pesados de distinto tipo de soluciones. El uso de zeolitas naturales debe ser adecuado para el mismo uso. La remoción de plomo, zinc, cadmio y cobre de aguas de minas y efluentes de otros orígenes ha sido estudiado usando zeolitas del mismo tipo que las evaluadas en este estudio.

El uso de estas muestras requerirá de un estudio más profundo teniendo las características particulares del efluente donde se quieran usar, debido a la posibilidad de hidrólisis de los cationes pesados en función del cambio de pH de las soluciones durante el proceso.

El ensayo preliminar de adsorción de plomo realizado, confirma que por la clinoptinolita-heulandita presente en estas muestras, pueden ser utilizadas en su estado natural para retener dicho catión. Es de suponer que también lo harán con otros cationes mencionados.

El uso de estas muestras tendrá, comparativamente con otras más puras o sintéticas, menor eficiencia (por gramo).

3. Remoción de cesio

El uso de zeolitas en la inmovilización de elementos radiactivos implica intercambio catiónico por el Cs de la solución. La inmovilización del Cs procede durante la calcinación de la zeolita que adsorbió el catión por intercambio a temperaturas > de 1000°C, donde, dependiendo de la concentración de Cs en la zeolita varía la cantidad de fases cristalinas, vítreas y fases portadoras de Cs: polucita ($\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$) ó una fase ortorrómbica con una composición $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$.

El uso de estas muestras tendrá comparativamente con otras más puras o sintéticas, me-

nor eficiencia (por gramo). La presencia de distinto tipo de impurezas condicionará la composición de las fases vítreas y cristalinas que puedan formarse durante la calcinación y por lo tanto pueden variar el grado de “inmovilización” del catión frente a procesos de elución en distintas condiciones de medios ácidos.

4. Remoción de aniones y compuestos orgánicos

La utilización de zeolitas del grupo clinoptinolita-heulandita requiere de una modificación de las características de la superficie externa de la misma. Dicha modificación se realiza utilizando aminas cuaternarias de cadena larga (p.ej.: hexadeciltrimetilamonio = HDTMA), porque el tamaño de sus moléculas es lo suficientemente grande para poder entrar por los canales internos de la zeolita y por lo tanto se adsorbe cuantitativamente sobre la superficie externa. Como resultado de esa adsorción la superficie de la zeolita pasa de negativa a positiva, y es por ello que tales materiales se comportan como adsorbentes de aniones (AsO_4^{3-} , MnO_4^- , CrO_4^{2-} , SeO_4^{2-}) de cursos de aguas.

La posibilidad de adsorber benceno, tolueno y xileno y otros derivados del petróleo en caso de derrames está asociada a la posibilidad de que, manejando los parámetros de la adsorción, el HDTMA se adsorba como una bicapa, otorgándole a la zeolita una “capa” de carácter organofílico en la cual, compuestos orgánicos como los mencionados quedan adsorbidos.

El uso de estas muestras en esta aplicación es factible, pero tendrá comparativamente con otras más puras o sintéticas, menor eficiencia (por gramo) tanto durante el proceso de modifi-

cación superficial como en el de adsorción aniónica.

5. Cultivos zeopónicos

En este tipo de cultivos, las plantas crecen sobre un sustrato de zeolita natural que ha sido “cargada” con nitrógeno, potasio, fósforo y otros micronutrientes. Los cultivos zeopónicos permiten abastecer todo tipo de verduras durante todo el año, en todas partes del mundo. La NASA desarrolló una mezcla de clinoptinolita-apatita (sintética) en la cual, el calcio que se solubiliza de la apatita es adsorbido por intercambio catiónico por la clinoptinolita. Como el calcio es removido de la solución, más apatita se solubilizará para reponer esta concentración, la que será nuevamente intercambiada por la zeolita que, de esta manera, produce la destrucción de la estructura de la apatita con el subsecuente pasaje a solución del fósforo que estará disponible para ser absorbido por las plantas.

El uso de estas muestras tendrá comparativamente con otras más puras o sintéticas, menor eficiencia (por gramo), pero debe evaluarse si las impurezas presentes puede cambiar las condiciones “del suelo zeopónico” (en lo que respecta a la liberación y aporte de sodio y calcio) y su influencia sobre los nutrientes y micronutrientes con los que se “carga” el “suelo”) siendo necesario evaluar de que manera pueden influir en el crecimiento de la planta.

6. Mejorador de suelos dedicados a la agricultura

La adición de clinoptinolita a un suelo ayuda a regular la liberación del nitrógeno aportado por los fertilizantes dosificados en suelos, evitando que excesiva cantidad de agua lo arrastre y no sea debidamente aprovechado por las plantas.

Por las características de las muestras estudiadas, estas pueden evaluarse en ensayos maceta específicos para verificar el beneficio de su uso sobre el crecimiento de distintos cultivos en suelos que tienen problemas de alto drenaje de agua. Las muestras con yeso como impureza, presentarían un efecto adicional que es el aporte de calcio al suelo que también influirá sobre el crecimiento de las plantas.

7. Productos farmacéuticos y veterinarios

La utilización de zeolitas en este tipo de productos ha mostrado mejorar los procesos de cicatrización, posiblemente como consecuencia del poder deshidratante y como adsorbente de secreciones que pueden conducir a infecciones.

Clinoptinolitas intercambiadas con Zn^{2+} pueden utilizarse en la formulación de antisépticos de amplio espectro. La capacidad reguladora (como buffer) de la clinoptinolita, en el sistema digestivo de animales fue la base para ser usada en la formulación de antiácidos de consumo humano. En Cuba se han desarrollado productos para el tratamiento de las diarreas, infecciones vaginales, alto colesterol etc.

El uso de estas muestras en estas aplicaciones será muy limitado comparativamente con otras de alta pureza.

8. Alimentos balanceados para animales

Es común la adición de 3-10% de clinoptinolita en la alimentación de pollos, chanchos, vacas, ovejas y conejos. Se han obtenido incrementos en las tasas de crecimiento del orden del 10 a 20% conjuntamente con una disminución de la tasa de mortalidad. Los mecanismos de la acción de la zeolita en el tracto gastrointestinal de los animales no es totalmente conocido, pero se sabe que algunas zeolitas han mostrado ser efectivas en la adsorción de micotoxinas que pueden contaminar las raciones alimenticias.

El uso de estas muestras en esta aplicación puede ser una alternativa interesante y debiera verificarse si se adecuan con las especificaciones comerciales para la compra impuestas por distintos consumidores. En especial, verificar la presencia de otro tipo de impurezas que no se admiten habitualmente en aditivos para alimentos de consumo animal (p.ej.: As, elementos pesados).

9. Desodorizantes

Zeolitas del grupo clinoptinolita se utilizan en la fabricación de productos desodorizantes de ambientes, baños, refrigeradores y tachos de basura. La clinoptinolita ha sido probada además en la desodorización de zapatos y en la conser-

vacación de cadáveres etc. Los mecanismos por los cuales se adsorben aminas, mercaptanos y otros compuesto formadores de olores es desconocido todavía.

Dada la forma en que se presentan estos productos desodorizantes, estas muestras pueden tener una buena posibilidad de aplicación en la formulación de productos, menos eficientes que los que utilizan zeolitas naturales más puras o sintéticas, por lo cual, para lograr el mismo efecto desodorante, el “tamaño” del producto debiera ser un poco más grande.

10. Manufactura de materiales de construcción

Dada la actividad puzolánica de la clinoptinolita, esta puede ser utilizada en la preparación de cementos y ligantes cementíceos con características particulares. La actividad puzolánica es mayor cuanto mayor sea el contenido de zeolita. Para muestras ricas en clinoptinolita, los agregados óptimos están en el orden del 10-15%.

El agregado de tufas zeolíticas en reemplazo de cierto porcentaje de la escoria ó en reemplazo de cierto porcentaje del cemento en la producción de cemento escoria, muestra incrementos en la resistencia del concreto que se logra con dichos cementos. Existen otras posibles aplicaciones de zeolitas en la producción de bloques de construcción livianos.

Se recomienda evaluar las posibilidades de estas muestras en estas aplicaciones de continuarse con los estudios de exploración y cubicación de reservas de estos depósitos.

11. Separación de gases

Si bien las zeolitas del grupo de la clinoptinolita-heulandita tienen propiedades adsorptivas para gases como el CO₂, la misma es mucho menor que la de zeolitas como la chabacita y la filipsita. Los mejores resultados obtenidos por productos sintéticos se atribuyen a la textura de poros homogéneos que puede lograrse.

La resistencia al transporte de CO₂ que presentan los minerales naturales no es tanto responsabilidad de los materiales que impurifican las muestras naturales sino a la amplia distribución de tamaños de poros (que esta relacionada

con el tamaño de las partículas). En general estas aplicaciones se evalúan con materiales naturales “enriquecidos” en contenido de zeolita.

En primera instancia, estas muestras no tendrían perspectivas de uso en esta aplicación.

CONCLUSIONES

Las seis muestras estudiadas son portadoras de zeolita de la serie heulandita-clinoptinolita y pueden considerarse tufas zeolíticas.

Según el análisis de los resultados obtenidos en los ensayos de caracterización realizados (teniendo en cuenta la CIC determinada con amonio), la muestra 4 se presenta como la de mayor contenido de zeolita.

La muestra 5, con una CIC (determinada con amonio) semejante a la anterior, presenta mayor contenido de yeso, al igual que la muestra 2.

La presencia de hematita en la muestra 3 podría presentar problemas asociados a la lixiviación del hierro, limitando su aplicación y es por tanto que, a pesar de su ligeramente menor contenido de zeolita, se seleccionó para trabajar la muestra 1.

De continuar con las tareas de exploración y prospección, se sugiere se inicien en las zonas donde fueron obtenidas las muestras 4, 1 y 5.

Del análisis de las distintas aplicaciones que tienen las zeolitas, las mejores posibilidades de uso de mineral en cantidad, con características similares a las muestras 1,4 y 5 se encuentran en aplicaciones de menores exigencias en cuanto a la pureza p.ej.: productos desodorizantes, nutrición animal, cama de mascotas, etc.

En el tratamiento de aguas residuales y aguas conteniendo cationes pesados, la menor eficiencia frente a las muestras sintéticas, debiera ser evaluada por ensayos en cada caso particular y, compensada por un menor costo y hacerlas un producto competitivo y alternativo a los adsorbentes de tipo sintético.

En principio, aplicaciones como separación de gases, catalizadores, productos veterinarios y farmacéuticos no parecen ser las más adecuadas para materiales con características semejantes a las de las muestras estudiadas.

La posibilidad de encontrar y ubicar mantos de mayor pureza modificaría este panorama y en cualquier estudio posterior de la performance de estas zeolitas será necesario atender el costo del flete desde el sitio de producción al del consumo.

BIBLIOGRAFÍA

- Azcuy, C. L. y J. R. Morelli, 1970. Geología de la comarca Paganzo-Amaná. El Grupo Paganzo: formaciones que lo componen y sus relaciones. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 25: 411-427.
- Bengochea, L., Mas, G., Maiza, P. y Bengochea, J., 1997. Mordenite occurrence in the Mendoza Province, Argentina. *Zeolite 97. 5° International Conference on the Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites*, Ischia, Napoles, Italia. 63-64.
- Bosch, P. y I. Schifter, 1991. La zeolita, una piedra que hierve. Ed. La Ciencia desde México. Fondo de Cultura Económico.
- Canosa, E., Vasconcelos, T., y Duque N., 2000. Características físico-químicas de las zeolitas como medio filtrante. XXVII Congreso Interamericano de Engenharia Sanitaria e Ambiental. 3-8 Diciembre 2000. Associação Brasileira de Engenharia Sanitaria e Ambiental. Porto Alegre, Brasil
- Casanova, M., 1931. Apuntes petrográficos sobre los terrenos atravesados por los pozos de Comodoro Rivadavia y sus alrededores. Contribución Primeras Reuniones Nacionales de Geografía. Boletín Informaciones Petroleras, Buenos Aires.
- Collella, C., 1999. Natural zeolites in environmentally friendly processes and applications in *Studies in surface Science and Catalysis*, Vol 125. Elsevier Science B.V.
- Di Paola, E., 1972. Litología de la sección media del Grupo Paganzo-Amaná y Olta-Malanzán, provincia de La Rioja, República Argentina. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 27: 179-187
- Eliminación de metales tóxicos mediante zeolitas naturales. Rodríguez Fuentes, G., Rodríguez Iznaga, I. Laboratorio de Ingeniería de Zeolitas. IMRE. Universidad de La Habana, Cuba.
- EPA, Environmental Protection Agency, United States, 1999. Zeolita, un adsorbente versátil de contaminantes del aire. Boletín Técnico, 456/F-99-003. www.epa.gov/ttn/catc
- Holmes, D., 1990. *Industrial Minerals and Rocks. Zeolites*. P 1129-1157
- Limarino C., Page S., Litvak V., Net L., Caselli A. y Gutierrez P., 1998. HOJA GEOLOGICA 3166 – I CHAMICAL, Prov. De La Rioja y San Juan. Boletín N°257. Instituto de Geología y Recursos Minerales Servicio Geológico Minero Argentino. Buenos Aires.
- Natural Zeolites for the Third Millenium (2000). Eds.: Colella, C.; Mumpton, F.
- Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol 45, 2001. Eds.: Bish, D.; Ming, D. Mineralogical Society of America.
- Occurrence and Application of Natural Zeolites in Japan. Minato, H. En: *Natural Zeolites, Occurrence, Properties, Uses*. 1978. Ed.: pergamon Press.
- Passarello, J. C., 1983. Evaluación geo-económica y cálculo de reservas de afloramientos de toba y tufita: "Agua Blanca", "El Mollar" y "El Médano". Dirección Provincial de Minería. La Rioja. Informe Inédito.
- Prieri, A. E., 1982. Estudio petrográfico de rocas tobáceas en el área de Patquía. Informe Inédito. Delegación La Rioja. Servicio Minero Nacional.
- Prieri, A. E., 2003. Estudio petrográfico sobre tobas ceolíticas del área de Patquía. Informe Inédito, Delegación La Rioja, Servicio Geológico Minero Argentino.
- Rivera, A., Farías, T., Lam, A., Ruiz-Salvador de Menorval, L. C., Rodríguez Fuentes, G y Altshuler, E. Zeolitic materials with potential pharmaceutical applications. Laboratorio de Ingeniería de zeolitas, IMRE-Facultad de Física, Universidad de La Habana. Cuba
- Saal, A. E., Toselli, A. J. y Rossi de Toselli, J.N., 1996. Granitoides y rocas básicas de la sierra de Paganzo. En *Geología del Sistema de Famatina*, editado por Herausgegeben, V, Aceñolaza F.G., Miller, H. Y Toselli A. *Munchner Geologische Hefle A.19*: 199 - 210
- Schalamuk, I y L. Botto, 2004. Las zeolitas como aprovechamiento de nuevos materiales. *Actividad Minera*. N° 61. Año XIV.
- Sheppard, R.A. and G. J. Simandl, 1999. Closed-basin zeolites, in *Selected British Columbia Mineral Deposits Profiles*, Volume 3: p 23-26. British Columbia Ministry of Energy and Mines.
- Teruggi, M. E. y R. R. Andreis, 1963. Revisión de las zeolitas con especial referencia a su importancia sedimentológica. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*. XVIII, N° 1-2: 73-95
- Turner, J.C., 1964. Descripción geológica de la Hoja 15c, Vinchina. Prov. De La Rioja. Boletín Dirección Nacional de Geología y Minería 100. Buenos Aires.
- Use of Organozeolites for the Removal of Organic Contaminants from Water. Cadena, F.; Cazares E. Civil Engineering Department, New Mexico State University, USA.
- Zeolites: take off for the tuff guys?. Clarke, G. *Industrial Minerals*, 1980, February, 21-38.

14. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen particularmente al Señor **Ricardo Bestani** por su asistencia en las tareas de campo y al señor **Pedro Agüero** puestero de la localidad de Vinchinita, por su guía hasta los afloramientos de Aguas Blancas.

A la Dra. **María Julia Orgeira**, investigadora del Laboratorio de Paleomagnetismo "Daniel Valencio" de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires, por los análisis de susceptibilidad magnética.

Al Lic **Daniel Jerez**, su contribución en la realización del gráfico y tablas del Anexo IV

Finalmente, se dedica el presente trabajo a la memoria del **Ing. Oscar Saturnino Fernández**, por haber sido motivador de esta investigación y pionero en el uso de las ceolitas naturales argentinas.

