

ANALES

ISSN 2451-8182



TOMO 50

BUENOS AIRES

1998

SUMARIO

I. HOMENAJE A LOS ACADÉMICOS TITULARES DR. JOSÉ B. COLLO, DR. JUAN BLAQUIER, DR. REINALDO VANOSI E ING. JOSÉ LUIS DELPINI CON MOTIVO DE CUMPLIRSE EN 1997 EL CENTENARIO DE SUS NACIMIENTOS

- Dr. José B. Collo, por *O.A. Quihillalt*.....7
- Dr. Juan Blaquier, por *R. Scarfiello*.....13
- Dr. Reinaldo Vanossi, por *P. Cattaneo*.....17
- Ing. José Luis Delpini, por *H. Fernández Long*.....21

II. INCORPORACIONES DE ACADÉMICOS

- Presentación del Prof. Dr. Enrique J. Baran como Académico Titular, por *P.J. Aymonino*.....27
- Avances recientes en el campo de la química bioinorgánica, por *E.J. Baran*.....29
- Presentación del Dr. Enrique Castellano como Académico Correspondiente en La Plata, por *A.J. Arvia*.....41
- Mecanismos de la descomposición del ozono, por *E. Castellano*.....45
- Presentación del Dr. Eduardo H. Charreau como Académico Titular, por *P. Cattaneo*.....55
- Factores de crecimiento como intermediarios de la acción de esteroides en la proliferación celular, por *E.H. Charreau*.....57
- Presentación de la Dra. Mariana D. Weissmann como Académica Titular, por *D.R. Bes*.....71
- Magnetismo en sistemas de baja dimensión, por *M.D. Weissmann*.....73
- Presentación del Dr. Petar Alaupovic como Académico Correspondiente en Oklahoma City, Oklahoma, Estados Unidos, por *R.R. Brenner*.....87
- Metabolic and clinical significance of plasma lipoprotein families defined by apolipoprotein composition, por *P. Alaupovic*.....89

III. ENTREGA DE LOS PREMIOS "ACADEMIA NACIONAL DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES" Y "ERNESTO E. GALLONI" - AÑO 1997 -

- Exposición del Dr. *Gustavo Corach* al recibir el premio "Alberto González Domínguez" en Matemática, sobre: Sobre la geometría del conjunto de operadores positivos en espacios de Hilbert.....109
- Exposición del Dr. *Julián G.R. Sereni* al recibir el premio "Enrique Gaviola" en Física Experimental, sobre: Inestabilidad de valencia, divergencias a temperatura nula y superconductividad en compuestos de cerio.....119
- Exposición del Ing. *Jorge M. Lockhart* al recibir el premio "Egberto F. Tagle" en Ingeniería Vial, sobre: Verificación de las deformaciones específicas de una mezcla asfáltica por medio del radio de curvatura.....141
- Exposición del Dr. *Sergio R. Idelsohn* al recibir el premio "Luis M. Machado" en Mecánica Computacional, sobre: Métodos computacionales aplicados a problemas de hidrodinámica naval.....157

- Exposición de la Ing. <i>Nora E. Pouey</i> al recibir el premio "José S. Gandolfo" en Ingeniería Hidráulica, sobre: Determinación de la velocidad no erosiva en suelos cohesivos en cursos de llanura por investigación experimental.....	169
- Exposición del Ing. <i>Julio C. De Lio</i> al recibir el premio "José S. Gandolfo" en Ingeniería Hidráulica, sobre: Un nuevo condicionante de carácter ecológico al diseño hidráulico de disipadores a resalto.....	187
- Exposición de la Dra. <i>Norma E. Sbarbati de Nudelman</i> al recibir el premio "Pedro J. Carriquiriborde" en Química Organometálica, sobre: Estudios recientes en química organometálica.....	195
- Exposición del Ing. Agr. <i>Antonio Krapovichas</i> al recibir el premio "Arturo Burkart" en Botánica, sobre: <i>Arachis hypogaea</i> var. <i>hirsuta</i> y las relaciones transoceánicas precolombinas.....	211
- Exposición del Dr. <i>Isidoro B.A. Schalamuk</i> al recibir el premio "Victorio Angelelli" en Geología Económica, sobre: Metalogénesis del yacimiento de oro-plata "Manantial Espejo", Macizo del Deseado, provincia de Santa Cruz.....	217
- Exposición del Dr. <i>Bernardo G. Mindlin</i> al recibir el premio "Ernesto E. Galloni" -instituido por la familia Galloni- en Fisicomatemática, sobre: Estructura topológica de flujos a partir de señales temporales.....	237

I

Homenaje a los Académicos Titulares Dr. José B. Collo,
Dr. Juan Blaquier, Dr. Reinaldo Vanossi e Ing. José Luis Delpini
con motivo de cumplirse en 1997 el centenario de sus nacimientos

DR. JOSÉ B. COLLO
1897 - 1968

Oscar A. Quihillalt

Académico Titular, Academia Nacional de Ciencias de Buenos Aires.

Ante todo deseo expresar mi reconocimiento a la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales por haberme asignado tan excelsa tarea.

En una ocasión así hay dos hechos que vienen a mi espíritu, uno leído y otro escuchado. El leído se refiere a una frase de Oscar Wilde: "Uno podrá tener sus admiradores y sus seguidores, pero quien le hace la biografía es Judas".

El otro es algo dicho por un miembro de esta Academia. En ocasión del sepelio del Dr. Julio Rey Pastor y ante unas quince personas que acompañamos su féretro en la ceremonia, el Dr. Alberto González Domínguez, entre sollozos entrecortados y con su pañuelo húmedo de lágrimas, dijo: "La Universidad de Buenos Aires, la Asociación Matemática Argentina y la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales me han pedido que hable. Pero eso no puede ser, porque para hablar de Rey Pastor, habría que ser otro Rey Pastor".

Espero que el gran respeto y profundo cariño que por el Dr. Collo tengo, me ayuden a salvar este momento.

Poeta, científico, super inteligente cordobés. Su padre italiano tenía la profesión

Acto de homenaje -31 de octubre de 1997- a los Académicos Titulares Dr. José B. Collo, Dr. Juan Blaquier, Dr. Reinaldo Vanossi e Ing. José Luis Delpini con motivo de cumplirse en 1997 el centenario de sus nacimientos.

del gran Le Notre y diseñó numerosas plazas y jardines del interior del país. El mayor de sus hijos, José Bernardo, vivió en Santiago del Estero; tanto se destacó en el Secundario, que una matrona presidente de una Asociación lo becó para que en La Plata estudiara "logaritmos y esas cosas de los ingenieros" de la época. Ingresó así a la Universidad en 1906 y al terminar el segundo año, de paso se recibió de Agrimensor. Allí conoció a sus amigos y compañeros Ramón Loyarte y Teófilo Isnardi. Con la pensión santiagueña que recibía vivía en casa de Loyarte. Cuando llovía y se inundaba todo, venían a clase caminando 8 kilómetros sobre los durmientes del ferrocarril.

La vida se deslizaba, digamos, normalmente. La perturbación ocurrió cuando el riojano insigne, el Dr. Joaquín V. González, rector de la Universidad de La Plata, por él fundada, crea la carrera de física. ¡Doctorado en física en aquellos tiempos! Y claro, los tres destacadísimos estudiantes de ingeniería se pasaron al tercer año de física. Recuérdese que la física estaba en esos años en los dos gruesos libros verdes de Ricaldone, con su submarino. Y para dirigir la carrera, el rector consiguió un profesor alemán: el Dr. Emilio Bose, alto, de lengua barba, acompañado por su esposa Doña Margarita, sobrina de Mendelshon Bartholdy, luego también, profesora en la Universidad. El Dr. Bose cambió drásticamente el nivel de la física; el cariño que sus alumnos sintieron por su profesor perduró todas sus vidas.

Mientras el joven Collo escribía ver-

sos con pasión y estudiaba con ahinco, disfrutando de su beca santiagueña, alguien descubrió allá en Santiago que no era nativo sino cordobés. Le fue retirada la beca y el joven debió ponerse a trabajar. Su gran amigo Teófilo, aunque no lo necesitaba, lo acompañó y juntos hacían instalaciones de la recién llegada electricidad, en negocios y casas de familia.

Se recibió en 5 años: 2 de ingeniería y 3 de física (primero como Profesor Superior de Física y Matemática y en 1912 como Doctor en Física), rindiendo 60 materias. Isnardi obtuvo 60 sobresalientes, Collo, 59 y un distinguido en dibujo, lo que me dice que la mesa examinadora fue muy benévola, pues Collo era un pésimo dibujante. Obtuvo también el título de Doctor en Pedagogía.

Al estar recibidos, un ingeniero naval de la Armada los llevó a Collo e Isnardi a la Escuela Naval en 1911 e ingresaron como profesores. Pero se desconfiaba mucho de ellos, pues pretenderían introducir demasiada ciencia en una carrera de militar ejecutivo y el Jefe de Estudios les pasó una nota que el Dr. Collo, hace años, me dio a leer, donde decía que ¡tenían prohibido enseñar determinantes y vectores! En los primeros años Collo nunca enseñó vectores sino flechas, con lo que los ánimos quedaban tranquilos.

Dos años más tarde, por intermedio del señor Rector, la Embajada Alemana y el Dr. Bose, el Gobierno becó a los tres para ir a estudiar física en Berlín.

Collo se casó y fue con la señora, que era concertista de piano del Williams, y allí tomó cursos de perfeccionamiento en Beethoven con el Maestro von Donnagni.

Cómo aprendieron tan rápido alemán, no me lo explico. Sus profesores más notables fueron Nerst y Plank. Recuerdo haber visto una invitación de la señora de Nerst al "Dr. Joseph von Collo" para tomar té en el día del cumpleaños de su marido. Como regalo de cumpleaños eligieron algo barato pero horrible. Le prepararon a mano una tabla de logaritmos hasta el 100 a 1 decimal. ¡Para un químico era suficiente! El Dr. Nerst lo aceptó muy complacido.

En Berlín se encontraron con otros estudiantes argentinos sobresalientes, que luego fueron todos académicos. Me refiero a

los Dres. Ernesto Sordelli, Raúl Wernicke y el Ing. Carlos Volpi. Junto con ellos, Collo descubrió a Wagner y así llamó Isolde a su hijita recién nacida, mi futura esposa, prematuramente fallecida.

Recibieron una vez la visita de Einstein quien recorrió diversas mesas del laboratorio donde trabajaban los jóvenes doctores. Ellos lo consideraban un teórico, de modo que supusieron que no entendería los experimentos en que estaban trabajando. Su asombro fue inmenso cuando Einstein, apenas enterado en cada mesa de lo que se trataba, les decía a cada uno como iba a terminar o cuánto iba a encontrar.

Obtuvieron así el título de Dr. Phil, firmado por Plank. Collo lo adoraba a Plank y a su pequeño libro, casi sin fórmulas, pero qué profundo, de termodinámica. Años más tarde recuerdo una noche, caminando unas cuadras por la ciudad de Viena, Austria, la alegría que tuvo al encontrar una calle Plank.

De vuelta a La Plata, Collo e Isnardi reingresaron a la Escuela Naval. Collo puso en el frente de su casa una pequeña chapa de bronce con la inscripción Dr. José B. Collo. Una noche, un marido desesperado insistía en llevarlo por la fuerza a que viera a su mujer en trance de un parto difícil. La física no era muy popular por ese entonces.

En el año 20, terminada la guerra, Collo e Isnardi solicitaron permiso para volver a Europa para ver como estaba la física. Fue un gran disgusto, porque ¡qué clase de profesores eran que necesitaban todavía ir a estudiar!

En esos años se inició la elaboración de la serie de textos de Análisis y de Física, entre Collo e Isnardi. Desde en aritmética elemental (que no era tan elemental en manos de Collo) hasta series y ecuaciones diferenciales, Collo daba además Mecánica Racional. Y por supuesto los de Física, Mecánica General y de los fluidos, movimientos vibratorios, ondas acústicas, teoría de la sustentación, de la similitud, aerodinámica. Los libros de Análisis, el de Física I y el de Mecánica Racional fueron casi exclusivamente escritos por Collo en sucesivas ediciones. Lo sé bien porque yo, cadete naval alumno, me pasaba a veces las galeras para corregirlas. Años más tarde me regaló uno de sus libros con la dedicatoria "a

mi mejor alumno", que aunque no cierta, convirtió al libro en un tesoro para mí. En el de Optica tiene Collo intervención, sobre todo en las aplicaciones navales: anteojos, periscopios, estereocomparador, fotografía (A Collo de joven le gustó mucho y fue un buen fotógrafo aficionado).

En todos los libros se encuentra ese deseo de presentar aplicaciones navales. Lo mismo hizo Isnardi con magnetismo terrestre, teoría de la desviación y otras.

En una conferencia que hace un mes di en la Academia Nacional de Ciencias de Buenos Aires en homenaje a Brahms, comenté que la única actividad Brahms que había en Buenos Aires era cuando se reunían periódicamente Collo con Sordelli, Wernicke e Isnardi, la señora de Collo al piano y cantaban la obertura académica de Brahms; yo recuerdo algunas frases: "Was komment dort von den Höh; was mach der Herr Papa; was mach die Frau Mamá; was mach der Her Recteur"; y todavía los oigo cantar estrepitosamente.

La afición a la música fue grande en Collo y en todos ellos. Recuerdo que cuando el Dr. Sordelli era director del Instituto Bacteriológico lo invitaba a Collo (y yo iba de agregado) al laboratorio donde nos mostraba los últimos trabajos de investigación que estaba realizando. Almorzábamos en la casa de Sordelli y, luego, a escuchar música, pues tenía una buena colección de discos. Una vez decidimos ir a ver el estreno de "La mujer sin sombra" de Ricardo Strauss. Desde la cazuela, donde estábamos, no pudimos ponernos de acuerdo en la interpretación. Yo decidí ir a verla de nuevo, para estar más seguro en la futura discusión. Cual no sería mi sorpresa cuando me encuentro con Collo que había acudido sin avisar y, al rato, lo vimos a Sordelli, que le había pasado lo mismo. El ir a ver dos veces seguidas "La mujer sin sombra" es sin duda una buena prueba que al Dr. Collo le gustaba la música.

Las aficiones literarias de Collo eran conocidas. Trató mucho con distinguidos personajes de la literatura, como el Dr. Pedro Enrique Ureña, poeta, quien le sugirió el nombre para su segunda hija, Alba Lutecia. Arturo Capdevilla le encomendó el prefacio de su "Libro de la Noche"; sus conversaciones con otro

literato de fuste, el embajador mejicano Alfonso Reyes. Collo mismo escribió cuentos y piezas cortas de teatro; su personaje el "Doctor Pi" era él mismo. Creo que solo yo leí algunas pocas, pues después de escribirlas las destruía. Su tercer hijo, José Félix, falleció prematuramente dejando un hijo con quien perdura el apellido.

Encontré, por casualidad, al Dr. Giambiagi en un vernisaje. Me comentó que allá, en Brasil, luego de jubilados, el Dr. Bollini y él decidieron estudiar en serio los libros de Collo - Isnardi que habían enseñado en la Facultad y en el Instituto de San Pablo. Al estudiarlos ahora serenamente, descubrieron que eran de una calidad extraordinaria que se les había pasado desapercibida. Me contó también que encontraron en el tercer tomo de física, en magnetismo, un error y me explicó de qué se trataba. Le comenté: "Qué raro, mire que Isnardi sabía magnetismo". Volví a casa, consulté mi libro de la Escuela Naval y ahí estaba el error. Pero cuando falleció el Dr. Isnardi, su viuda me hizo el honor de obsequiarme el tercer tomo del libro de su marido, con sus correcciones y ahí estaba con alegría mía el error corregido a tinta en una columna a la izquierda. Me encontré nuevamente con el Dr. Giambiagi, le mostré el libro corregido y se lo regalé por merecerlo más que yo. Poco después falleció el doctor y le pedí a un pariente que encontrase el libro y lo donara a esta Academia que es el mejor lugar donde puede estar.

Una de las notables contribuciones del Dr. Collo fue el curso de Estadística que dictó en la Universidad de La Plata. Ya viviendo en Buenos Aires viajaban temprano a La Plata el alumno Durañona y Vedia y el profesor. El Dr. Durañona me dijo que había sido el curso más difícil de toda su carrera.

Cuando en 1921, el Dr. Einstein visitó el país, llamaron a Buenos Aires a los argentinos doctorados en Alemania y junto con el Ing. Butty fueron los únicos que hicieron preguntas lógicas.

El trabajo "Teoría de la Relatividad", escrita la primera parte por el Dr. Collo, la segunda por Isnardi y la tercera por Aguilar fue la primera publicación seria que se hizo en el país sobre Relatividad, pues luego de la visita de Einstein, el campo había sido copa-

do por entusiastas, aficionados a la filosofía, novelistas, etc. Por supuesto Collo no deja de citar a su querido Plank en la introducción.

Otra actividad casi desconocida de Collo fue la Astronomía. Con un íntimo amigo, Félix Aguilar, director del Observatorio de La Plata, colaboró con él, tanto en las mediciones (astronomía de posición) que se hacía en la época, como en la presentación matemática de teorías y observaciones. Tuvo una cátedra en la Escuela Normal de La Plata. Las alumnas no habrán profundizado los cálculos celestes pero, en cambio, les dio con arte y amor, inolvidables clases sobre la belleza del Universo y de la vida y les ayudó a convivir en estos mundos cambiantes.

En el curso de Balística Exterior que dictó en la Facultad de Ciencias nunca fue conocido afuera. Como lo había hecho con la física a principio de siglo, lo hizo en la Balística, pasando de una balística elemental a una del más alto nivel, después de haberse traducido gran parte de los 4 tomos de Cranz y de los 5 tomos de Charhonier e innumerable trabajos que acababan de publicarse en Europa. Solamente los contados alumnos que la cursamos pudimos apreciar el inmenso trabajo de Collo.

Fue durante muchos años Profesor en la Escuela Superior Técnica del Ejército, donde lo adoraban. Recuerdo que en las cenas de fin de curso a centenares de Tenientes Primero y Capitanes pidiendo su palabra con "Collo, Collo,..."

En época de guerra, produjo trabajos y conferencias para las Fuerzas Armadas: contribución de la ciencia a la guerra; la ciencia y el arte bélico; necesidad de la investigación fisicoquímica, etc.

Varios fueron los cursos que dictó en diversas instituciones. Recuerdo bien el de cuaterniones, de donde surgió mi amor por la matemática de Hamilton. El curso que dictó sobre Estabilidad, a cuya primera clase concurrieron altas personalidades, Collo inició con las ecuaciones de Sophus Lie y siguió para arriba. Era la 3ra clase quedamos como oyentes creo que Starico, Giambiagi y yo.

La acción de Collo en la Escuela Naval fue gigantesca. Durante años siempre elevando el nivel a pesar de las autoridades de la Escuela. Contaba que un alto jefe le había

dicho: "Yo no sé el teorema de Kutta-Jukowsky y soy un jefe 'macanudo". A lo que Collo contestaba con la historia de Procastro y su lecho, lecho que aún parecía existir. Collo fue separado, junto con Isnardi, de la Escuela Naval. Hecho increíble. Cuando los tiempos cambiaron, vinieron directores inteligentes como los almirantes Maloberti y Questa, inteligentes y que sabían el teorema de Kutta-Jukowsky y los reincorporaron, designaron con cargos de distinción y los comisionaron a Europa a conocer programas de las Escuelas Navales de varios países.

Collo e Isnardi estuvieron en la Comisión Nacional de Energía Atómica en el año 53 y se pensó en que fueran a entrevistarse con Richter. Este se negó a recibirlos y ellos presentaron su renuncia. Yo estaba de Director en Bariloche luego de Richter, en el año 55, cuando se produjo el cambio; Presidencia de la Nación tenía pensado nombrar Presidente a un profesional, pero el Claustro de la Comisión Atómica designó al Dr. González Domínguez y al Ing. Galloni a que fueran a pedir para que yo fuera Presidente. Así me nombraron y elegí entonces como directores a los doctores Collo, Isnardi y González Domínguez y a los ingenieros Galloni y Rubio.

Tuvimos el apoyo lateral del Dr. Houssay, como conté los otros días en la Academia Nacional de Medicina, y del Dr. Gotta en Medicina Nuclear. Es increíble que el Dr. Collo haya producido informes sobre política de los yacimientos de uranio del país o que el Dr. Isnardi haya intervenido profundamente en la redacción de la ley de la energía atómica, ley que creíamos que duraría un año y lleva más de 40, aunque parcialmente modificada. La acción de ese directorio dio a la Comisión Atómica un prestigio extraordinario que ha alcanzado hasta ahora.

En esta Academia, Collo ocupó la Secretaría por dos años. Desempeñó la cátedra de Física I en la Facultad de Ciencias, como ya lo había hecho en la Escuela Naval.

Pero su principal actuar en los últimos años eran las conferencias "Félix Aguilar el astrónomo"; Teoría de un balanceador estático y dinámico de motores con registro óptico, conjuntamente con Isnardi; La trayectoria del torpedo y la rotación de la Tierra; La

física y el concepto del Universo; Evolución del concepto del Universo; Galileo, Copérnico y Newton; Teófilo Isnardi, el físico y maestro; Nils Bohr y Frederic Jolliot-Curie; La armonía de las vibraciones; Un poco de ciencia y un poco de fantasía; Un poco más de ciencia y un poco más de fantasía; y La poesía del Universo. Todas sus conferencias fueron joyas. Cuanto más edad tenía, más poesía incluía.

El Dr. Collo falleció en la calle Florida, a la salida del Centro Naval, donde asiduamente asistía; el paso de un ambiente de

muy baja temperatura al calor de la calle. Su corazón que tan grande fue, no resistió el brusco cambio.

Por último y para que sea otro y no yo quien lo diga, recurro a lo que dijo el Dr. Blaquier en su oración fúnebre: "Sirvió al país sin amor a la política, pero con profundo amor a la ciencia y a la juventud. Collo fue maestro por excelencia, en el más alto sentido del vocablo: porque enseñó con sabiduría y dignidad y porque supo hacer de sus alumnos, sus amigos".

DR. JUAN BLAQUIER
1897 - 1973

Roque Scarfiello

Académico Titular, Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales.

Evocar la figura del Dr. Juan Blaquier implica recordar la época en la que tiene lugar en Buenos Aires el nacimiento de los estudios de la Matemática Moderna europea de las mitades de los siglos XIX y XX, época que puede ser fijada entre los años 1917 y 1921 cuando, a raíz de la llegada al país del Prof. Rey Pastor de la Universidad de Madrid y su contratación por la Universidad de Buenos Aires, se funda el Instituto de Matemática de la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, creándose las carreras de Licenciatura y Doctorado en Matemática, impulsándose al mismo tiempo las actividades en la investigación.

Su curriculum vitae clarifica esta afirmación:

- Nace el 23 de febrero de 1897 en esta ciudad.
- Realiza sus estudios secundarios en el Instituto Libre de Segunda Enseñanza y en el Colegio Nacional Buenos Aires de la universidad local.
- En 1920 obtiene el título de Ingeniero Civil en la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de la misma universidad, carrera que sigue pues en ese tiempo le daba la única

Acto de homenaje -31 de octubre de 1997- a los Académicos Titulares Dr. José B. Collo, Dr. Juan Blaquier, Dr. Reinaldo Vanossi e Ing. José Luis Delpini con motivo de cumplirse en 1997 el centenario de sus nacimientos.

oportunidad de estudiar matemática superior. Pero su afán de profundizar en esta materia sólo se ve cumplido cuando llega Rey Pastor.

- Ingresa entonces en la Licenciatura de Matemática y se recibe de Licenciado en 1925 siendo uno de los primeros egresados de esta nueva carrera figurando así como uno de los pioneros en la matemática moderna en nuestro medio.

- Entre los años 1925 y 1930 perfecciona sus estudios en el célebre Collège de France de París reconocido como sede de cursos y conferencias de los más famosos matemáticos mundiales.

Es destacable el hecho que en 1928 envía al Congreso Internacional de Matemáticos en Bolonia (Italia) un trabajo sobre "Funciones convexas", en el que generaliza un teorema del famoso matemático francés Paul Montel, que es aceptado, marcando así uno de los primeros esfuerzos de la Matemática Argentina para conquistar el nivel internacional.

- En 1933 obtiene el título de Doctor en Matemática con una tesis titulada "Estudios sobre los óvalos" con clasificación de sobresaliente. - Lamentablemente no me ha sido posible analizarla pues en la Biblioteca Central de la Facultad, en la colección de las tesis de doctorado, figura en la computadora como faltante-.

Como expresa la Dra. Celina Repetto -una muy allegada entre sus colaboradores en la Facultad- en el homenaje realizado por el Centro Argentino de Ingenieros con motivo de

su fallecimiento, Blaquier había sido un alumno dilecto de Rey Pastor, aunque es sabido que posteriormente, inexplicables circunstancias los distanciaron por completo.

- Ya en 1922 era Profesor de Análisis Matemático I en la carrera de Ingeniería en la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, curso en el que yo mismo fui alumno.

- Mucho después, en 1952, al desdoblarse la Facultad de Ciencias Exactas y la de Ingeniería pasa a esta última en Análisis Matemático II, quedando en la primera a cargo del curso de Introducción a la Matemática Superior. Fue también muchos años profesor de la Escuela Superior Técnica del Ejército Argentino integrando así una extensa actividad docente a la que dedicó incontables energías.

- Su relación con nuestra Academia comienza en 1940 cuando es elegido por unanimidad Académico Titular, y en 1941 se incorpora a la misma.

En esa época la Academia, que en los primeros años de su existencia estuvo fusionada con la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales hasta 1925 en que por decreto del Poder Ejecutivo todas las academias son instituidas como entes autónomos, seguía reuniéndose en dependencias de la misma Facultad, en el antiguo edificio de Perú 272, de manera que en forma natural, para el acto de incorporación se recurre al espléndido salón del Aula Magna del Colegio Nacional Buenos Aires de la Universidad y aledaño al edificio de la Facultad.

La sesión pública del 28 de agosto de 1941 consistió en una ceremonia solemne que está descrita en los Anales en estos términos:

"Ocupó el lugar central en el estrado el edecán del vicepresidente de la Nación Cap. de Fr. Hartung que tenía a sus costados al vicepresidente de la Academia Ing. Aguilar y al intendente municipal Dr. Pueyrredón. Se hallaban también en los sitios de preferencia el obispo de Temnos Monseñor de Andrea; los Dres. Roca y Saavedra Lamas; el decano de la Facultad Ing. Igartúa; el presidente de la Academia de Agronomía y Veterinaria Dr. Cánepa; el embajador de Francia Sr. Peyrouton.

En otros lugares se encontraban el senador nacional Dr. Tamborini, el segundo introductor de embajadores Dr. Rodríguez

Pividal; académicos y profesores de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales; catedráticos de la Universidad; figuras de esferas oficiales y científicas; miembros de la familia del Dr. Blaquier.

En la sala se advertía una caracterizada concurrencia.

Luego de ejecutado el Himno Nacional en el órgano del Colegio, el Dr. Blaquier, luego de agradecer la distinción que acababa de ser objeto y de asociar emocionado a este acto solemne a su señora madre allí presente y el recuerdo de su señor padre, leyó el resumen de su trabajo sobre el 'Axioma de Zermelo'.

El Dr. Blaquier fue cálidamente aplaudido y recibió a la terminación del acto felicitaciones de los presentes".

Hasta aquí el texto de los Anales. No sé si ha vuelto a repetirse en nuestra Academia un acto de tal brillantez, quizá porque en esa época se asignaba mayor trascendencia a estas actividades o porque el tiempo ha ido atenuando su repercusión en la sociedad, requerida ahora por otras expectativas.

Las efusivas palabras pronunciadas al agradecer la designación reflejan la importancia que Blaquier daba a la misma al decir: "Profundamente conmovido me incorporo a la más alta, docta y prestigiosa corporación científica de mi especialidad" y agrega "Cuando agradecí por carta a esta Academia la honrosísima distinción que se me hacía objeto, expresaba mi gratitud hacia los señores Académicos de muchos de los cuales he tenido el privilegio de haber sido alumno recibiendo sabias e inolvidables enseñanzas".

Dentro de la Academia desarrolla una labor destacada: preside la sección de Matemática, Física y Astronomía e interviene en numerosos actos de presentación de nuevos Académicos, de científicos galardonados con premios de la Academia y otros de despedida de académicos fallecidos hablando durante el sepelio.

Realiza también una notable contribución a la publicación de los Anales con numerosos trabajos sobre vida y obra de insignes matemáticos mundiales al cumplirse aniversarios memorables como los que dedica a Leibnitz, Newton, Cauchy, Weierstrass, Hadamard y Beppo Levy.

Al mismo tiempo publica en los mismos Anales trabajos originales como el titulado "Sobre la demostración de un teorema de Alejandro Padoa", un conocido matemático italiano de ese tiempo, que se refiere a los números hipercomplejos, escrito en colaboración con el Ing. La Menza.

En 1962 es nombrado Profesor Consulto de la Facultad de Ingeniería al haber cumplido la edad reglamentaria que pone término al nombramiento de Profesor Titular y en 1971, Profesor Emérito de la Universidad.

En 1967 se incorpora a la Academia Nacional de Ciencias de Córdoba, en 1971 a la Academia Nacional de Ingeniería recién creada y en 1972 es nombrado Miembro Honorario del Instituto de Historia de las Ciencias de la Academia Nacional de Ciencias de Buenos Aires cumpliendo así una sobresaliente actuación en el ámbito académico nacional.

Para terminar basta transcribir las emocionadas palabras del Académico Reynaldo Cesco -ya fallecido- de la especialidad Astronomía, que en ocasión de despedir los restos del Dr. Blaquier en el acto del sepelio se refiere a él diciendo, entre otros conceptos: "Ahora y tal como lo deseaba nuestro dilecto amigo, séame permitido referirme muy brevemente a su calidad humana y su innata e indiscutible caballerosidad. En cuanta ocasión hemos tenido el honor, el privilegio y la

dicha de escucharlo con motivo de sus discursos de recepción de nuevos académicos, homenajes a eminentes científicos fallecidos, de apertura de sesiones científicas de la Academia, de amplísima resonancia, eran ya proverbiales sus generosas y por cierto muy celebradas y bien acogidas evocaciones de madres y esposas".

Y sigue diciendo: "Es que este noble y gran aristócrata tenía tan arraigada la idea del vínculo familiar y tan cultivados sus sentimientos cristianos que no podía ocultar su muy fundada creencia en que las virtudes más excelsas nacen, se nutren y proliferan en el seno del hogar, bajo la amorosa y severa protección materna y luego del brazo de la esposa comprensiva durante la ardua lucha por la vida", para terminar con los siguientes términos: "Querido amigo, con vuestro paso a la vida eterna pierde la ciencia argentina uno de sus más conspicuos cultores, vuestros discípulos y colegas al paladín de la fe en nuestra capacidad para investigar los aspectos más esótericos de la Matemática Superior, la Academia que me honro en representar, a uno de sus miembros más cordiales y laboriosos, la sociedad a un fino y distinguido caballero, vuestra familia al jefe y esposo ejemplar.

Descansad en paz. No os olvidaremos".

DR. REINALDO VANOSI
1897 - 1974

Pedro Cattaneo

Académico Titular, Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales.

Reinaldo Vanossi nació en Esperanza, provincia de Santa Fe, el 16 de enero de 1897 y falleció en Buenos Aires el 22 de octubre de 1974, a los 77 años. Se graduó de Farmacéutico en 1915, a los 18 años, en la Universidad Nacional del Litoral (Santa Fe), estudios que extendió en la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires, graduándose de Doctor en Química en 1921. Fue medalla de oro de su curso. Era poseedor de una inteligencia clara y su formación fue muy sólida. Fue brillante como investigador, docente y formador de recursos humanos. Poseía notable habilidad manual y era capaz en la realización de técnicas bromatológicas por haber trabajado en la Oficina Química Municipal de la ciudad de Santa Fe.

Ya en Buenos Aires, ingresa como técnico en los laboratorios de Obras Sanitarias de la Nación, actuando en tareas de investigación de oxígeno disuelto en las aguas (1919), seguido de otras donde considera distintos factores de influencia, tales como temperatura, agitación, etc. (utilizando métodos gasométricos y químicos de determinación) que presentó al I Congreso Nacional de Química (Buenos Aires, 1921). El I Congreso Sud-

americano contó con colaboraciones suyas: "La influencia del CO₂ en distintos estados sobre la oxidabilidad de los hidróxidos de hierro y manganeso" y "La presencia de O₂ en las aguas". Este último trabajo estaba estrechamente vinculado al contenido en materia orgánica y a la salinidad de las aguas de nuestro país, estudio que le permitió desarrollar una fórmula para calcular la salinidad en función de la "resistividad eléctrica" en aguas minerales del país.

Solía escribir para estudiantes y para profesionales formados, entre ellos sus publicaciones sobre "Análisis de plomo y de pigmentos blancos", lo cual le permitió realizar observaciones sobre la documentación bibliográfica (en química) de nuestras bibliotecas, desde que conocía las dificultades existentes hasta el momento para su logro correcto. Así, en 1927 aparece el "Catálogo de Publicaciones Periódicas de la Biblioteca de la Sociedad Científica Argentina". Entre 1941 y 1943 presidió el Comité Argentino de Instituciones Científicas y Técnicas.

Desde 1932 a 1940, junto al Dr. Raúl Ferramola, se dedicó al estudio de valoraciones volumétricas con soluciones de sulfato cérico (en escalas semimicro y micro) que publica con amplitud en los "Anales de la Asociación Química Argentina" ("Cerimetría y su aplicación a la microdeterminación de glucosa en sangre") y junto a otras publicaciones en "Chemia" (órgano científico del Centro de Estudiantes), tales como: "Determinación potenciométrica de pH", "Electrodos de quinhi-

Acto de homenaje -31 de octubre de 1997- a los Académicos Titulares Dr. José B. Collo, Dr. Juan Blaquier, Dr. Reinaldo Vanossi e Ing. José Luis Delpini con motivo de cumplirse en 1997 el centenario de sus nacimientos.

drona y de hidrógeno", "Bases teóricas del electroanálisis", "Electrodo para potenciometría", "Doble triodo para potenciometría y el electrodo de vidrio", "Dispositivo de electrodo gotero de Hg", etc., que los inicia con la investigación de iones férrico y cobaltoso por tiocianato y que proseguirá hasta pocos años antes de su fallecimiento.

Sus excelentes conocimientos físico-químicos le sirvieron para construir sus propios equipos, que continuamente perfeccionaba a fin de utilizarlos con ventajas con respecto a los métodos exclusivamente químicos, con ahorro de tiempo y reactivos, mejor especificidad y sensibilidad. Aquellos trabajos previos lo alentaron a aplicar dichas técnicas a una investigación sistemática experimental de caracterización de unos 40 elementos químicos en presencia de gran exceso de otros elementos extraños respecto del elemento elegido, en muestras carentes de compuestos del carbono. Gran parte de estos trabajos insupearon un lapso de más de 20 años, con miras a planificar un sistema general de investigación a nivel de microcantidades. Semejante tarea fue realizada por Vanossi en un pequeño laboratorio (1944-1967) sito en la azotea de su domicilio, que he visitado y descrito en varias oportunidades y al que llamaba cariñosamente "el Instituto" por la naturaleza de las tareas que allí se realizaban. En realidad, el ambiente físico donde trabajaba estaba ampliamente compensado por la calidad del investigador. La circunstancia de proseguir sus tareas en ese pequeño e incómodo laboratorio era conocida, así como las causas que le movieron a ella.

Su actividad docente fue amplia y fructífera. Durante 26 años (1930-1956) fue uno de los docentes más distinguidos en Química que contó nuestra enseñanza media (que siempre cumplió en el Colegio Nacional de Buenos Aires). Sus cursos fueron modelo, tanto en lo teórico como en lo experimental. A los 24 años (1921) se inició en la Enseñanza Superior, dictando Química Analítica General (Facultad de Química Industrial y Agrícola de la Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe). Un año después se le designa Profesor Suplente de Química Analítica Cualitativa en la Facultad de Química y Farmacia de la Universidad Nacional de La Plata, cargo que ocho

años más tarde y hasta 1947 lo desempeña en carácter de Profesor Titular. Su actuación en la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires abarcó todos los niveles docentes: Ayudante (1920-1921), Jefe de Trabajos Prácticos (1921-1932), Profesor Interino (1932-1934) y Profesor Titular de Química Analítica Cuantitativa (1934-1956). Sus clases eran claras, precisas y actualizadas, y acostumbraba a señalar detalles prácticos de importancia basados en su amplia experiencia.

Dirigió un gran número de trabajos de tesis doctoral en la Universidad Nacional de La Plata y en la de Buenos Aires. Son muchas las observaciones de interés que figuran en esos trabajos, gran parte de ellos inéditos. Muchos de sus ex alumnos se han destacado en cargos de docencia y en organismos técnicos oficiales y privados. Ocupó cargos directivos de responsabilidad en las Facultades de estas Universidades, colaboró en Planes de Estudios, integró numerosos jurados y tuvo destacada actuación en diversos certámenes de Química ante los cuales fue un distinguido representante.

Fue socio titular de la Sociedad Científica Argentina (1922), entidad a la que prestó activa participación (Bibliotecario durante cinco períodos, tres como Vicepresidente, Miembro de su Consejo Científico y su Representante ante la Comisión Nacional de Cultura y ante el Comité de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de la UNESCO). En 1973 fue socio vitalicio.

Por su actuación en la docencia e investigación fue merecedor de numerosas distinciones: Doctor Honorario de la Facultad de Ciencias de la Universidad Mayor de San Marcos (Perú), Miembro Titular de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales (Argentina), Miembro Correspondiente de la Academia Nacional de Ciencias de Córdoba (Argentina), Profesor Honorario de la Facultad de Química y Farmacia de la Universidad Nacional de La Plata, Asesor de la Comisión Nacional de Energía Atómica y Profesor Consulto de la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires. En 1952 recibe el premio "Sociedad Científica Argentina" y en 1960 la Asociación Química Argentina le otorga el

premio "Juan J.J. Kyle" (la máxima distinción que otorga esa Asociación). En esta última ocasión tuve el honor de reseñar su trayectoria, en la que el recipiendario disertó sobre el tema "Crisis aparente de la Química Analítica Clásica".

Maestro de generaciones de discípulos y modernizador de la enseñanza en su especialidad, dejó una huella indeleble a su paso. Enseñó a investigar a quienes estaban a su lado, especialmente a doctorandos, a quienes inculcaba perseverancia frente a dificultades en sus tareas hasta crearles verdadera confianza en sí mismos a fin de lograr en ellos una buena formación científica.

Su productividad comenzó a reducirse, sin dudas por razones de salud, y falleció el 22 de octubre de 1974.

En el acto de su sepelio y por encargo de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales y de la Sociedad Científica Argentina despedí sus restos con estas palabras: "Fue un hombre cabalmente bue-

no, de trato distinguido, espíritu cultivado, pensamiento profundo, talento brillante y sumamente modesto. Quienes fuimos sus alumnos, siempre le recordaremos por sus valiosas enseñanzas y por su caballerosidad. Los que disfrutamos de su amistad siempre lo tendremos presente, con la imagen de sus años de plenitud".

Durante los últimos años de su vida trabajó con ahínco tratando de expresar su pensamiento acerca de la existencia humana y su destino, conceptos que vierte en un escrito titulado "Reflexiones Acerca del Ser Humano y su Vida" abordando los siguientes temas: Convivencia y Conducta; Creencias y Religiones; Consideraciones Acerca de la Estructura Vital; Sistema Hereditario; Químico-Física del Ser Humano; Zona Sensoria; Zona Corpórea; Recordación o Memoria; Entendimiento y Zona Directriz Espiritual y Sentimientos". Su hijo, atendiendo el deseo de su padre, lo hizo editar en 1974.

ING. JOSÉ LUIS DELPINI
1897 - 1964

Hilario Fernández Long

Académico Titular, Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales.

No conocemos los nombres de los autores de las grandes hazañas de la ingeniería del pasado, de la legendaria Torre de Babel, de las llamadas siete Maravillas del Mundo: las Pirámides de Egipto, El Faro de Alejandría, el Coloso de Rodas, etc. No sabemos quienes fueron los creadores de la Gran Muralla China, de la red de caminos y puentes del Imperio Romano. Conocemos, en cambio, los nombres de grandes ingenieros más recientes, Lesseps, el perforador de istmos, Eiffel, el constructor de torres, Maillart, el escultor de puentes.

Por esta Academia han pasado también ingenieros insignes: Luis Augusto Huergo, Francisco Lavalle, Ernesto Bunge, Guillermo White, Augusto Ringuelet, Santiago Brian, Luis Silveyra de Olazábal, Emilio Rosetti, Carlos Encina, Otto Krause, Jorge Cocquet, para no mencionar sino algunos de los incorporados en el siglo pasado.

Cuenta Dante Alighieri que, en su viaje por el otro mundo, se encontró con una ordenada fila formada por los grandes poetas antiguos, encabezados por Homero, y que él tuvo el honor de ser invitado por ellos a formar parte de su columna, "della loro schiera".

Estoy seguro que los grandes ingenie-

ros de todos los tiempos, conocidos y desconocidos, invitan a formar parte de su fila, "della loro schiera", al ingeniero José Luis Delpini.

El Ing. Delpini nació en la ciudad de Buenos Aires el 24 de agosto de 1897. Se graduó como Maestro Mayor de Obras en la Escuela Industrial "Otto Krause", de la que fue después profesor, por más de veinte años.

En 1921 se graduó como Ingeniero Civil en la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires, laureado con Medalla de Oro y Premio Rosetti. Tuvo actuación docente en Colegios Secundarios, en la Universidad de La Plata y en la Universidad de Buenos Aires. En esta última ocupó los cargos de Profesor Titular de Hormigón Armado y Director del Departamento de Construcciones y Estructuras. Desde 1956 fue miembro de esta Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales.

Entre las creaciones dejadas por el Ing. Delpini, merecen citarse:

- La Casa Matriz del Banco Hipotecario Nacional.
- El edificio del Mercado de Abasto Proveedor.
- El estadio del Club Atlético Boca Juniors.
- El edificio torre de Las Heras y Canning.
- El proyecto de estadio cubierto para el Club San Lorenzo de Almagro.
- Varios edificios industriales de ca-

Acto de homenaje -31 de octubre de 1997- a los Académicos Titulares Dr. José B. Collo, Dr. Juan Blaquier, Dr. Reinaldo Vanossi e Ing. José Luis Delpini con motivo de cumplirse en 1997 el centenario de sus nacimientos.

racterísticas notables.

Aparte de todas estas grandes y ambiciosas obras, merecen recordarse otras, más pequeñas, que podrían denominarse joyas de la ingeniería. Me refiero, por ejemplo, al trampolín del Natatorio Cubierto de Boca Juniors. En esta obra, Delpini aplica las leyes eternas de la estática, de una manera novedosa y original. Un problema antiguo y conocido, resuelto de una manera nueva.

El Ing. Horacio Regini y yo tuvimos el privilegio de trabajar junto al Ing. Delpini en el proyecto y dirección de algunas obras. Decir que estuvimos asociados sería una verdad desde el punto de vista formal. La realidad es que actuábamos como si él fuera el maestro y nosotros sus alumnos.

Recuerdo que llegaba a nuestro estudio en horarios insólitos, y permanecía con nosotros muchas horas, inventando nuevas soluciones originales e ingeniosas para problemas antiguos. Nos contaba sobre sus últimos intentos para lograr la meta de su vida: cubrir luces cada vez más grandes, con películas de hormigón armado cada vez más delgadas y livianas. Todo esto entremezclado con anécdotas, y con expresiones de dolor por la cruel enfermedad y muerte de su esposa.

La vida profesional de Delpini confirmaba el dicho de Pasteur: "No existen las ciencias aplicadas, sólo hay aplicación de las ciencias". El aplicaba las ciencias de la ingeniería, que dominaba, a sus creaciones, con el impulso y la pasión de un artista. El decía de sí mismo que era un "compositor estructural".

Entre sus anécdotas puedo mencionar dos, relacionadas con el Estadio de Boca Juniors, que él había proyectado.

Una era la explicación de por qué se le llama a ese estadio "la bombonera". El nombre no tiene nada que ver con una caja de bombones. La realidad es que, de acuerdo a lo que el Ing. Delpini nos contaba, tuvo que hacer el proyecto en un terreno excesivamente estrecho, lo cual le obligó a construir tribunas muy empinadas. La forma obtenida hacía recordar a las "bomboneras", los recipientes cilíndricos con ruedas que usaban los barrenderos de su época para recoger lo que dejaban los caballos, que no eran precisamente bombones.

La otra anécdota se refiere a la bús-

queda de terrenos para la construcción de un nuevo estadio. Después de una larga y laboriosa reunión de la Comisión Directiva del Club, se paseaban de madrugada por la Costanera Sur, Delpini y el presidente de Boca. En un momento dado, Delpini señala las oscuras aguas del Río de la Plata, y dice: Ahí tiene el terreno para su estadio. Por un momento, el presidente de Boca pensó que Delpini había enloquecido, pero después comprendió y aceptó la novedosa idea de ganar tierras al Río para construir allí un nuevo y grandioso estadio. Estoy seguro que si Delpini no hubiera muerto prematuramente, ahora estaría allí construido un estadio, que por su amplitud, ya no sería una "bombonera".

Como un ejemplo de la manera en que el Ing. Delpini acostumbraba a trabajar en sus creaciones, quiero referirme con algún detalle al edificio torre de Las Heras y Canning, porque se trató del primer proyecto en que tuve ocasión de trabajar junto a él. Figuramos como autores del proyecto, los Ings. Delpini, Bignoli, Lucchina y yo. Aunque los cuatro colaboramos en esta obra de una manera u otra, las ideas novedosas que en él se aplicaron, pertenecen con exclusividad al Ing. Delpini. Se trata de un edificio elevado, muy expuesto a los efectos del viento. Para visualizar la potencia del efecto eólico, a Delpini le gustaba calcular el número de locomotoras que se necesitarían para empujar el edificio con la misma fuerza que el viento.

Para hacer frente a estas enormes solicitudes, Delpini pensó en utilizar todas las paredes como muros de hormigón resistentes. La solución es clara y simple, pero enseguida nos dimos cuenta que nos habría de acarrear grandes dificultades de cálculo. Prácticamente todos los edificios con estructura de hormigón que se construyen usualmente, se sostienen con columnas, vigas y losas, para las cuales existen métodos de cálculo basados principalmente en la resolución de sistemas de ecuaciones algebraicas lineales. Pero, con la introducción de láminas verticales, había que pasar de ecuaciones algebraicas a ecuaciones diferenciales. En esa época no disponíamos todavía de computadoras ni de métodos de elementos finitos, y las ecuaciones debían resolverse por los métodos tradicionales. Algunos cálculos se hacían tan complejos

que el Ing. Delpini pensó en realizar modelos en escala reducida, y hacer mediciones con strain gauges eléctricos. Esos modelos experimentales se realizaron y nos dieron las informaciones necesarias.

Lo notable es que las dimensiones fijadas intuitivamente por el Ing. Delpini, resultaron ser las correctas, después de haber sido verificadas por métodos matemáticos y experimentales.

Para la fundación, Delpini inventó una solución novedosa, que, por lo que yo sé, no había sido usada anteriormente en Buenos Aires. Naturalmente, una solución nueva, exige un método de cálculo que habitualmente no se emplea.

Un párrafo aparte merece el cuidadoso trabajo de dirección técnica que Delpini no delegaba en nadie. Lo acompañábamos a la obra, y lo veíamos recorrer y revisar hasta el más pequeño detalle. A veces, metidos en el barro, en el fondo de la excavación para examinar las fundaciones, sacaba su regla de cálculo y volvía a calcular lo que ya estaba calculado. Confiaba en los métodos matemáticos complejos, pero, por las dudas, volvía una y otra vez a hacer cálculos simplificados, que le daban la tranquilidad de que no se habían infiltrado errores groseros.

Delpini fue un inventor. Por algo fue, durante años, asesor de la Dirección de Patentes de Invención. Tenía sus propios inventos, algunos de ellos patentados, como el del fibrocemento reforzado y el hormigón preformado.

Con respecto a esto último, era un intento de liberar al proyectista de las restricciones que imponen los encofrados. Con palabras del propio Delpini: "Cualquiera sea la complicación o audacia de la estructura proyectada -siempre que sea técnicamente estable y resistente- se construyen en taller aparte elementos estructurales transportables, constituidos solamente por las varillas de acero correspondientes a las isostáticas de trac-

ción y livianos miembros de hormigón siguiendo las isostáticas de compresión. Se obtienen así piezas 'preformadas' autoportantes, muy livianas, transparentes, que luego se ensamblan fácilmente en obra, y mediante una técnica apropiada con una 'piel' de quita y pon, se concretan con cualquiera de los medios conocidos, como el cement gun".

Delpini fue un maestro. El se llamaba a sí mismo el viejo maestro. No sólo maestro de alumnos universitarios, sino de ingenieros y profesores. Es notable la cantidad de docentes e ingenieros proyectistas que se tienen por alumnos de Delpini, sus "hijos", como él los llamaba.

Y por sobre todo, Delpini fue un gran hombre: apasionado, luchador incansable, empecinado y bondadoso.

El Dr. Abel Sánchez Díaz, entonces Presidente de la Academia, dijo en su oración fúnebre: "Era el gran batallador de la profesión que ejercía con tanto éxito y con tan audaces proyectos, y por ello recuerdo cuánta razón tenía yo cuando al abrir la sesión pública para su incorporación dije que esa reunión significaba una fiesta para la ingeniería argentina".

Para terminar, quiero citar palabras del Ing. Francisco García Olano en el primer aniversario de la muerte del Ing. Delpini: "Estoy seguro de interpretar el sentimiento de todos sus colegas, de esta Academia y fuera de ella, y de todos los que lo conocieron, que no podremos olvidarlo mientras vivamos, tan honda fue la impresión que nos produjera su personalidad y tanto el afecto que supo despertar. Todavía hoy, al mirar la puerta de acceso a este recinto, me parece verlo entrar apurado, lleno de vida, siempre con nuevas ideas, llegando tarde sus 45 minutos clásicos, porque el ingeniero Delpini medía el tiempo en forma distinta a los demás. Siempre le faltaba para todo lo que hacía y, sobre todo, para lo que quería hacer".

II

INCORPORACIONES DE ACADÉMICOS

PRESENTACIÓN DEL PROF. DR. ENRIQUE J. BARAN COMO ACADÉMICO TITULAR

Pedro J. Aymonino

Es para mí una enorme satisfacción presentar al Prof. Dr. Enrique J. Baran en ocasión de su incorporación a esta Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales como miembro de número pues el Prof. Baran fue uno de mis primeros alumnos de tesis doctoral, cuando yo me iniciaba como Profesor Titular de Química Inorgánica en la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata. Con él emprendimos la aventura de introducirnos ambos en el estudio de sólidos inorgánicos desde el punto de vista estructural y espectroscópico, habiendo sido mi único mérito en la formación del que fue uno de mis alumnos más brillantes, como en la del resto de ellos, el haberle brindado mínimas condiciones de trabajo para que él, lo mismo que los otros, pudiera desarrollar sus condiciones innatas, entre las que, en el caso del Prof. Baran, se destacaron su inteligencia, iniciativa, criteriosidad, laboriosidad, disciplina y eficiencia, virtudes que ha acrecentado con el tiempo. Sin pausa y metódicamente fue desarrollando su trabajo, haciendo experiencia y aprendiendo de ella, de éxitos y fracasos, junto con su director.

Finalizada la tesis en 1967, trabajo que mereció la más alta calificación, al año siguiente viajó el Prof. Baran a Alemania, con una de las apetecibles becas Alexander von Humboldt donde, en Göttingen, trabajó dos años exitosamente bajo la dirección del Prof. Dr. Achim Müller.

De regreso de Alemania, colaboró en la dirección de tesis doctorales y pronto comenzó a independizarse, orientándose en gran medida hacia la Química Bioinorgánica, disciplina que recién comenzaba a ser reconocida como rama de la Química. Quien les habla quiere creer que esa decisión se debió a la transmisión al Dr. Baran de su propio interés por la Bioquímica pero que en el proceso de consolidación de los conocimientos básicos necesarios para emprender el trabajo en esa disciplina en las mejores condiciones posibles se quedó en la Fisioquímica y la Química Inorgánica. Las apatitas y compuestos relacionados que el Prof. Baran estudió en su tesis doctoral se constituyeron en su iniciación en la Química Bioinorgánica y creo también que la propuesta que nos hicimos jocosamente de sustituir fósforo por vanadio en las apatitas, componentes de los huesos, para hacer así un hombre de vanadio, marcó también su interés por la Química Bioinorgánica de ese elemento.

El Dr. Baran alternó su trabajo en La Plata con nuevos viajes al exterior para ampliar y actualizar sus conocimientos y dar a conocer resultados de sus propios trabajos. Así volvió repetidas veces a Alemania con ayuda de la Fundación von Humboldt y estuvo en España dos veces, en el marco de proyectos de trabajo conjunto con colegas de esos países. Desde 1990 viaja regularmente al Uruguay, también con motivo de la ejecución de proyectos conjuntos de trabajo. En éstos y otros países, el Prof. Baran dictó numerosas conferencias.

El Prof. Baran ha ocupado, en Quími-

Presentación realizada el 30 de mayo de 1997.

ca Inorgánica, en el Departamento de Química de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata, todos los cargos del escalafón docente, desde ayudante alumno a Profesor Titular con dedicación exclusiva, posición esta última en la que se desempeña desde el año 1980.

En ese último carácter, el Prof. Baran ha dirigido y dirige trabajos de tesis doctoral y ha dictado numerosos cursos de posgrado en la U. N. de La Plata, en otras Universidades Nacionales y en el exterior.

En 1970 ingresó a la Carrera del Investigador Científico del CONICET y desde 1993 es Investigador Superior.

Como resultado de la actividad desarrollada como investigador, el Prof. Baran ha publicado más de cuatro centenares y medio de trabajos originales en revistas del país y del exterior y producido alrededor de doscientas comunicaciones a congresos y revisiones y actualizaciones sobre temas de Espectroscopía, Estructura Molecular, Cristalografía y Química Bioinorgánica.

En 1984 la Editorial FABRA, de La Plata, le publicó una monografía titulada "Química Bio-Inorgánica", que fue la primera sobre esa nueva disciplina.

En 1995 una nueva versión de la misma, ampliada y actualizada en forma de texto para la enseñanza universitaria, fue publicada por McGraw-Hill/Interamericana (Madrid).

Actualmente está trabajando en un nuevo libro sobre Farmacología Inorgánica.

El Prof. Baran ha recibido los premios "Rafael A. Labriola" de la Asociación Química Argentina, en 1982; el Diploma al Mérito de la Fundación "Konex" por lo destacado de la labor científica realizada en la década 1983-1992; el premio "Konex de Platino" otorgado a la figura más relevante en ese mismo lapso, en el área Fisicoquímica y Química Inorgánica; en 1993, el premio Hans J. Schumacher, en Química Inorgánica y Fisicoquímica, de

esta Academia y en 1996 fue galardonado con el premio en Química de la Academia de Ciencias del Tercer Mundo (TWAS), sita en Trieste, Italia.

El Prof. Baran ha sido miembro y presidente de comisiones asesoras honorarias del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas y la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires y en esta última institución ha sido también Asesor Honorario de la Presidencia, con categoría de Director.

También integró e integra comisiones asesoras de la Universidad Nacional de La Plata y de la Facultad de Ciencias Exactas. En ésta ha sido Consejero Académico suplente.

De 1984 a 1992, el Prof. Baran ha sido Representante Nacional en la Comisión de Química del Estado Sólido y Química de Altas Temperaturas de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC).

Desde 1983 es miembro del Comité de Redacción de "Acta Sudamericana de Química" y entre 1993 y 1996 integró el Comité Editorial de "Journal of Inorganic Biochemistry".

Desde 1993 forma parte del Comité Editorial de "Acta Farmacéutica Bonaerense".

En 1986 se incorporó a la International Association of Bioinorganic Scientists.

El Prof. Baran es Asesor Internacional del Instituto Colombiano para facilitar la Educación Superior.

Ha dictado conferencias y participado en numerosos congresos, habiendo sido miembro de comités organizadores y/o científicos en varios de esos acontecimientos.

Su principal campo de actividad es, como ya dije, la Química Bioinorgánica, si bien cabe agregar que su interés es en realidad más amplio y abarca otros aspectos de la Química Inorgánica, en cuyo estudio aplica métodos de la Química Estructural y, en particular, espectroscópicos.

AVANCES RECIENTES EN EL CAMPO DE LA QUÍMICA BIOINORGÁNICA

Enrique J. Baran

Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR), Facultad de Ciencias Exactas,
Universidad Nacional de La Plata. C. de Correo 962, (1900) La Plata, Argentina.

Resumen

Se hacen algunos comentarios generales acerca de los objetivos y la problemática de la Química Bioinorgánica y luego se discuten algunos avances recientes producidos en este campo y que involucran sistemas derivados de los elementos cobre, molibdeno, hierro, vanadio, selenio y níquel. Asimismo, se comentan algunos aspectos aplicados, derivados de estos estudios, con especial énfasis en el desarrollo de nuevos fármacos inorgánicos.

Abstract

Some general comments about the objectives and the problematic of Bioinorganic Chemistry are made, followed by a discussion of some recent advances in this field, which involves systems related to the elements copper, molybdenum, iron, vanadium, selenium and nickel. Some applied aspects, derived from these studies, are also commented, with especial emphasis in the development of new inorganic pharmaceuticals.

La palabra *bioinorgánica* parece encerrar una contradicción profunda ya que el prefijo *bio* significa vida e *inorgánico* es todo lo no viviente, una situación que apunta a una temática fuertemente interdisciplinaria.

Y así es en efecto, ya que la llamada Química Bioinorgánica es una rama interdisciplinaria de la Química que se ocupa de una amplia gama de problemas ubicados en la interfase entre la Química y las Ciencias Biológicas y que ha tenido un rápido y explosivo

desarrollo en las últimas dos décadas, causando un profundo impacto en las Ciencias Naturales [4,8,49].

El hecho de que en los sistemas vivos predominan básicamente los elementos carbono, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno, que son también los constituyentes esenciales de las moléculas orgánicas, creó muchas veces, inconscientemente, la suposición de que sólo los compuestos orgánicos eran esenciales para los seres vivos y que los elementos y compuestos comúnmente llamados "inorgánicos" tenían escasa o ninguna significación para ellos. Sólo muy lentamente se fue tomando conciencia cabal de que diversos sistemas inorgánicos, muchas veces presentes sólo

Conferencia pronunciada en su incorporación como Académico Titular, el 30 de mayo de 1997.

H																				
Na	Mg																			
K	Ca		V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn										
				Mo																I

Fig. 1: Sistema periódico de los bioelementos.

como trazas, eran totalmente esenciales para todos los seres vivos y que sin ellos la Vida no sería de ninguna manera tal como la conocemos.

En la actualidad han llegado a reconocerse como esenciales para casi todas las formas de vida, unas tres docenas de elementos y que son los que se presentan en la Figura 1, en forma de lo que habitualmente ha dado en llamarse la Tabla Periódica de los Bioelementos [8].

La presencia de numerosos metales de transición entre estos elementos esenciales ha sido indudablemente uno de los factores que motorizó a muchos químicos inorgánicos a integrarse al estudio de metalobiomoléculas, con la idea de aplicar en ellos los modelos y conceptos generales de la química de los compuestos de coordinación. Y, por otra parte, la Química Inorgánica ha llegado a desarrollar un vasta serie de metodologías experimentales [8,20,75] que pueden ser aplicadas con mucho provecho al estudio de sistemas tan complejos y sofisticados como lo son los biológicos.

El creciente conocimiento de los sistemas inorgánicos presentes en los seres vivos ha permitido establecer toda una serie y variedad de funciones asociados con ellos y, en cierta medida, claramente dependientes de las características de los elementos involucrados. Las funciones generales más impor-

tantes usualmente asociadas con metales son las siguientes [8]:

- 1. Funciones estructurales (ejemplos: los fosfatos de calcio involucrados en la fase inorgánica de huesos y dientes de mamíferos, así como los carbonatos de calcio o la sílice que cumplen la misma función en otros organismos, o los llamados "dedos de zinc", estabilizados por este metal, y que cumplen un importante papel en la transmisión de información genética).
- 2. Activación y transporte de oxígeno (ejemplos: hemoglobina y mioglobina así como las hemeritrinas, conteniendo hierro; y las hemocianinas, conteniendo cobre).
- 3. Transporte de electrones (ejemplos: las proteínas de Fe/S, llamadas ferredoxinas; las plastocianinas y azurinas, conteniendo cobre).
- 4. Funciones catalíticas en procesos redox (ejemplos: la catalasa y las peroxidasas dependientes de hierro; las oxidasas dependientes de cobre; la sulfito oxidasa, dependiente de molibdeno; las superóxido dismutasas dependientes de cobre, hierro o manganeso).
- 5. Funciones catalíticas en reacciones ácido-base (ejemplos: la anhidrasa carbónica y la fosfatasa alcalina, dependientes de zinc; la ureasa, dependiente de níquel).

A estas funciones generales podemos

agregar algunos otros sistemas que también contienen metales y que cumplen funciones diferentes a las recién mencionadas. Tales son los casos de los sistemas que participan en la captación, el transporte y la acumulación de metales, los involucrados en procesos fotoquímicos y los que participan en procesos y mecanismos de detoxificación así como los sistemas catiónicos que realizan funciones de control, regulación y transmisión.

Un aspecto sumamente importante de reconocer y de recalcar es la idea de que en los complejos de coordinación ordinarios y simples que habitualmente manejamos en el laboratorio, las características del catión son las que controlan los aspectos estructurales y electrónicos del sistema. En cambio, en las metaloenzimas estos aspectos están condicionados, en gran medida, por los ligandos. Es decir, las diferencias entre las propiedades de una metaloenzima y un complejo de coordinación ordinario, conteniendo el mismo metal, son un reflejo de las condiciones que la estructura secundaria y terciaria de la proteína imponen a las cadenas laterales de aminoácidos que, en última instancia, son los ligandos que se unen al metal. De esta forma, se llegan a forzar geometrías poco comunes y hasta inusuales en torno a determinados centros metálicos. Esta situación llevó a Vallee y Williams a formular la idea de "estado entático" [66], para describir un sitio metálico sometido a fuertes tensiones, que llegan a exaltar notablemente su reactividad [8,72].

También resulta interesante remarcar que una de las grandes limitaciones que se han tenido para avanzar más rápidamente en el conocimiento de las propiedades y características estructurales de muchas metalobiomoléculas reside en la dificultad de cristalizar muchos de estos sistemas y de obtener cristales de características adecuadas para su estudio cristalográfico [35,37,51]. En muchos casos pues, la información estructural disponible está basada en un análisis crítico y comparativo de diverso tipo de mediciones y estudios espectroscópicos. De hecho, la mayoría de los avances recientes más espectaculares que comentaremos a continuación, estuvieron ligados a la posibilidad de realizar por primera vez, estudios cristalográficos directos de varios sistemas de gran interés en

este campo.

Algunos avances importantes recientes

En esta sección comentaremos algunos resultados de investigaciones recientes, obtenidos por diversos grupos de trabajo, que constituyen avances valiosos para el mejor conocimiento de aspectos fundamentales de la bioquímica de algunos de los elementos traza esenciales para los organismos vivientes.

1. *Sistemas dependientes de cobre*

El cobre es uno de los elementos metálicos más ampliamente difundidos entre los seres vivos y aparece involucrado en una gran variedad de funciones que abarcan, entre otras, el transporte de electrones, la reducción de oxígeno, el transporte y activación de oxígeno, la dismutación de superóxido, etc. [8,45,59,60]. Se han reconocido tres tipos diferentes de complejos de cobre involucrados en metaloproteínas, a los que se suelen llamar corrientemente cobres de tipo 1, 2 y 3 respectivamente y que están caracterizados por presentar propiedades espectroscópicas y magnéticas bien diferenciadas [8]. Asimismo, se ha determinado que en muchos sistemas biológicos dependientes de cobre, suelen aparecer involucrados simultáneamente más de uno de estos tipos de cobres.

El primero de los hallazgos interesantes recientes relacionados a este elemento es la demostración de la existencia de sitios trinucleares de cobre, conformando una novedosa especie de cúmulos metálicos ("clusters"), en diversas oxidasas [54,62]. En la Figura 2 se muestran las características de coordinación de los tres iones cobre involucrados, siendo especialmente remarcable el hecho de que todas las distancias Cu-Cu en este sitio son menores de 4 Å.

El segundo hallazgo muy interesante vinculado al cobre es la caracterización precisa del sitio de activación y transporte de oxígeno en las hemocianinas. Este metaloproteína, utilizado por artrópodos y moluscos, es una de las más complejas que se conocen debido a sus altos pesos moleculares y sus intrincadas estructuras cuaternarias [53] lo que complicó muchísimo las posibilidades de realizar estu-

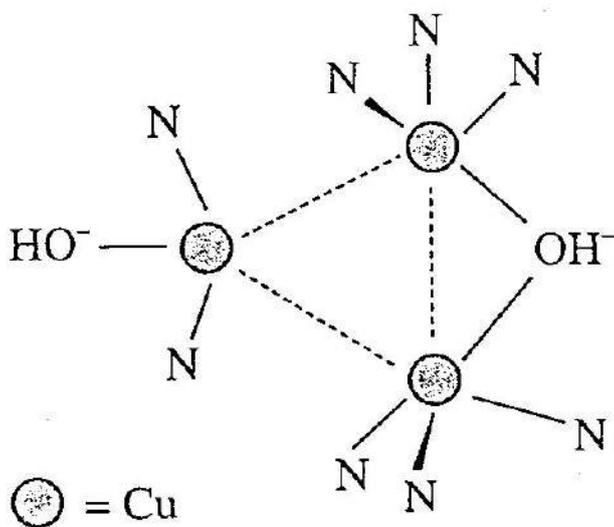


Fig. 2: Esquema de los sitios trinucleares de Cu(II) presentes en algunas oxidasas.

dios cristalográficos.

Casi toda la información que hasta hace poco manejábamos estaba originada en estudios basados en experiencias EXAFS y en análisis espectroscópicos de resonancia Raman [8,15,48], que sugerían, para la forma oxigenada la ubicación de un grupo peroxo, en forma de puente, entre dos iones Cu(II) como se muestra en la Figura 3. Sin embargo, recientemente un estudio cristalográfico de mediana resolución sugiere por primera vez una estructura diferente y un tanto inespera-

da, con el oxígeno intercalado, tal como se muestra en la Figura 4 [52,62]. Esta novedosa estructura permite, sin embargo, explicar mucho más satisfactoriamente algunos aspectos del comportamiento fisicoquímico de este complejo sistema, que los modelos anteriores no habían logrado justificar cabalmente [52].

2. Sistemas dependientes de molibdeno

El descubrimiento reciente más importante en este campo es, sin lugar a dudas, la determinación de la estructura del llamado "cofactor de hierro y molibdeno" (FeMoco), que juega un papel central en el mecanismo de acción de las nitrogenasas, capaces de transformar el nitrógeno atmosférico en amoníaco y acerca del cual hubo toda clase de especulaciones, durante los últimos veinte años [8].

Kim y Rees lograron cristalizar las dos componentes proteicas de la nitrogenasa, aisladas de *Azotobacter vinelandii*, de forma adecuada para un estudio cristalográfico [46], demostrando que el FeMoco es una unidad inorgánica de composición Fe_7S_8Mo , la que se esquematiza en la Figura 5. Este cofactor se une a la cadena proteica a través de dos residuos de aminoácidos, uno de cisteína, ligada al hierro y el otro de histidina, ligado al molibdeno. La esfera de coordinación del molibdeno se completa con dos uniones Mo-O, provistas por una molécula de ácido

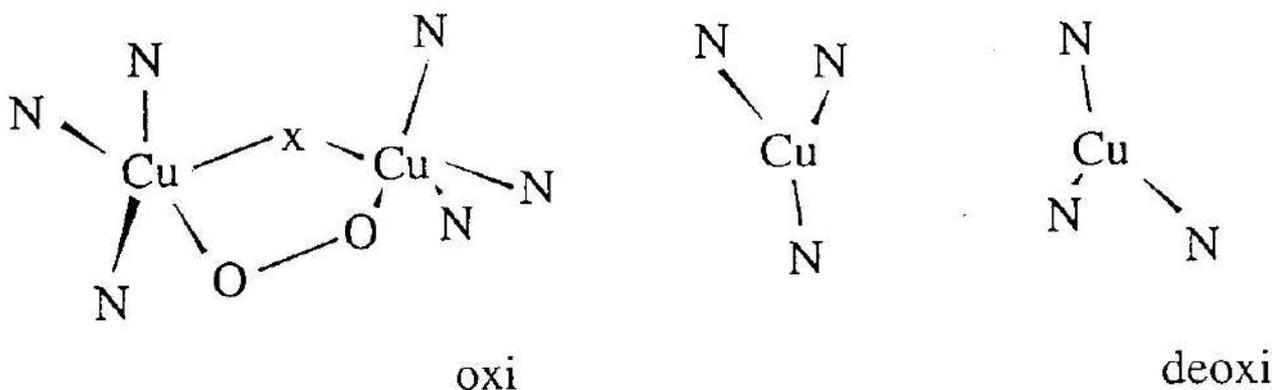


Fig. 3: Modelo sugerido para el sitio transportador de O_2 en las hemocianinas, basado en estudios espectroscópicos.

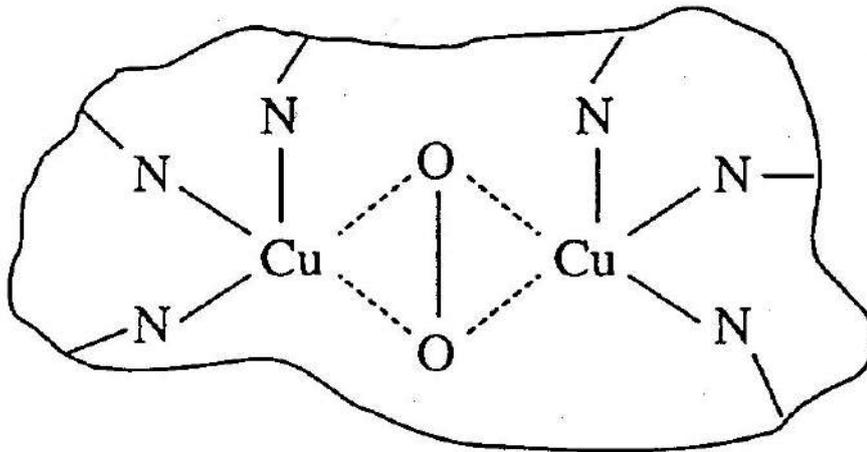
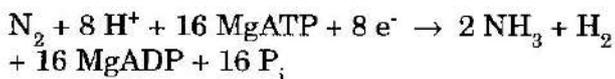


Fig. 4: Modelo sugerido para el sitio transportador de O_2 en las hemocianinas, a partir del estudio cristalográfico.

homocítrico.

Existen evidencias firmes de que sobre este cúmulo metálico tienen lugar tanto la evolución de H_2 como la reducción del N_2 , de acuerdo a la estequiometría global propuesta para este proceso [8]:



Como puede verse en la Figura 5, la estructura del FeMoco está conformada por dos subcúmulos. Uno de ellos tiene una estructura Fe_4S_3 , es decir, es idéntica a una estructura de ferredoxina 4:4, con uno de los vértices S desocupados. El segundo, tiene una estructura $MoFe_3S_3$ similar, con el anión homocitrato y la histidina unidos al Mo. Ambos subcúmulos se unen eclipsando sus caras Fe_3 y están puenteados por dos (o eventualmente por tres) iones sulfuro. Este esquema muestra que todos los hierros interiores están potencialmente insaturados desde el punto de vista de su coordinación, sugiriendo de esta manera un sitio de coordinación múltiple para el N_2 [19,21,64]. Este aspecto también ha comenzado a discutirse muy intensamente a partir de la descripción estructural de este sitio [19,21,64].

El otro aspecto muy interesante vinculado con la nitrogenasa, es el hallazgo de las llamadas "nitrogenasas alternativas", sis-

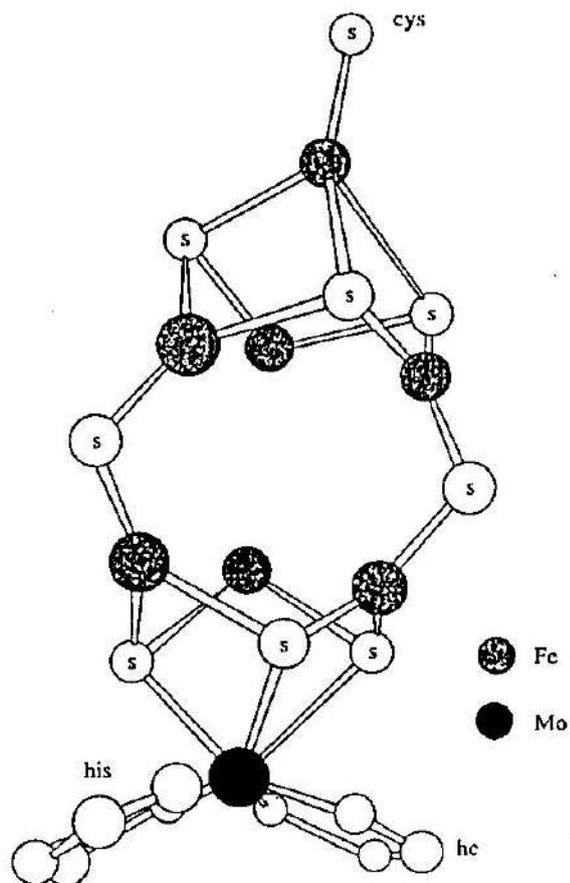


Fig. 5: Estructura del cofactor de hierro y molibdeno, presente en las nitrogenasas (cys se refiere al residuo de cisteína unida por su átomo de azufre al Fe; his representa al grupo imidazol de un resto de histidina unido por su N, y hc al homocitrato, unido por un carboxilo y un hidroxilo, al Mo).

temas en los cuales se ha demostrado la sustitución del molibdeno por vanadio o hierro en el FeMoco [23,24], resultados que tienen interesantes implicancias desde el punto de vista evolutivo de estas especies [8,24].

3. *Sistemas dependientes de hierro*

En este campo uno de los hallazgos más interesantes se relaciona al descubrimiento de nuevos y variados sistemas bioinorgánicos que presentan la unidad estructural Fe-O-Fe. Hasta hace relativamente poco tiempo se suponía que el único sistema biológico que contenía este tipo de unidades eran las hemeritrinas, un transportador de oxígeno presente en varios organismos marinos primitivos [8]. En años recientes se ha hecho evidente que estos centros dinucleares están ampliamente difundidos en la Naturaleza y son sumamente versátiles ya que no sólo pueden participar de la activación y el transporte de oxígeno, sino que aparecen involucrados también en el transporte de electrones, son capaces de insertar oxígeno en un enlace C-H y aún de hidrolizar ésteres fosfóricos a valores de pH relativamente bajos [8,67].

La abundancia y estabilidad de este tipo de sitios binucleares, hace pensar que probablemente esta unidad estructural sea mucho más corriente de lo que hasta ahora sabemos y es muy probable que esté presente en otros sistemas bioinorgánicos [8]. Asimismo, se ha sugerido que este tipo de complejos podría tener también algún papel relevante en la bioinorgánica del manganeso, en forma de unidades Mn-O-Mn [8].

4. *Sistemas dependientes de vanadio*

Si bien la esencialidad del vanadio para las formas más desarrolladas de vida, incluyendo al Hombre, sigue siendo motivo de variadas controversias, se han acumulado crecientes evidencias acerca de esa posibilidad [12,56].

Nuestro grupo de investigación viene haciendo aportes continuados a este campo de la Química Bioinorgánica desde hace más de una década. Algunas contribuciones recientes al mismo han sido comentadas en un artí-

culo precedente [7]. En especial, nuestros esfuerzos han estado centrados inicialmente en torno a la interacción de especies de vanadio con nucleótidos y sistemas relacionados, temática que ha sido recientemente resumida en forma detallada [9] y más recientemente al estudio de modelos vinculados al metabolismo de este elemento en organismos superiores. En este contexto, hemos analizado los siguientes problemas y sistemas: los procesos de reducción biológica de vanadio (V) a VO^{2+} ; la interacción del catión oxovanadio (IV) así generado con diferentes tipos de biomoléculas; la acumulación de vanadio en tejidos duros y sistemas conexos. Así, hemos analizado la reducción de vanadatos (V) por glutatión, ácido L-ascórbico (vitamina C) y cisteína y la posterior interacción de VO^{2+} con exceso de estos reductores o con sus productos de oxidación [13,30-33]. Por otro lado, hemos logrado reunir una abundante cantidad de información en torno a la interacción de VO^{2+} con azúcares [27,28,71] y fosfatos [55,70] y hemos analizado la interacción del mismo catión con constituyentes básicos de la matriz orgánica de tejidos duros [25,26]. En el contexto de estos trabajos, hemos iniciado también estudios vinculados a la detoxificación de este elemento [11] y a su posible actividad farmacológica [10].

En otro orden de cosas hemos investigado también complejos simples de vanadio (V), vanadio (IV) y vanadio (III), con ligandos conteniendo O y N como átomos donores [38-40,43,44] con el objetivo final de avanzar en el conocimiento de las características estructurales y espectroscópicas de los sitios activos de las recientemente descubiertas haloperoxidasas vegetales, dependientes de vanadio [68], sistemas en torno de los cuales estamos también intentando realizar estudios mecanísticos detallados [65].

5. *Sistemas dependientes de selenio*

En años recientes se ha hablado mucho acerca de los efectos benéficos del selenio, por su acción antioxidante y por su pretendida acción anticancerígena. En estos últimos años, se ha avanzado en el mejor conocimiento de enfermedades de animales, claramente relacionables a deficiencias de este elemento

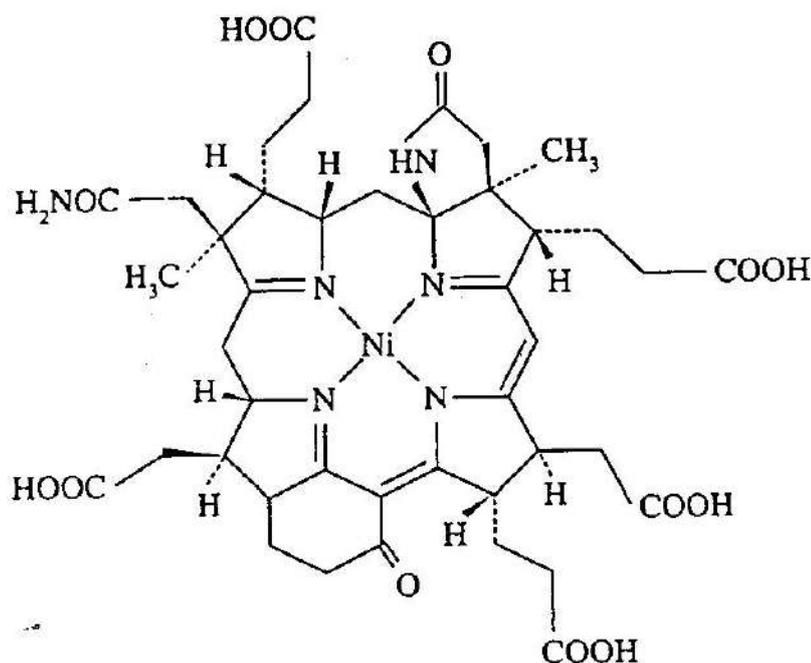


Fig. 6: Estructura del cofactor F-430.

[5] así como en torno al funcionamiento de la glutatión peroxidasa, el sistema enzimático dependiente de selenio, mejor conocido hasta el presente [8]. Por otro lado, también se ha establecido claramente la presencia y esencialidad del selenio en varias hidrogenasas. Y, por otra parte, se han ido acumulando mayores evidencias acerca de la actividad anticancerígena de este elemento, por ejemplo a partir del hallazgo de que las muertes por cánceres, son marcadamente menores en regiones del Mundo con suelos ricos en este elemento [17].

Recientemente, se ha informado también que pacientes afectados de SIDA presentan claras evidencias de deficiencias de selenio y una marcada disminución en la actividad de glutatión-peroxidasa [22] y algunos estudios de suplementación de selenio a este tipo de enfermos han mostrado algunos efectos altamente positivos sobre su estado general [5,57].

6. Sistemas dependientes de níquel

Hacia fines de la década de los sesen-

ta empezó a reconocerse claramente la esencialidad del níquel en diferentes sistemas bacterianos [8]. Este campo de la bioinorgánica es uno de los que más interesantes y continuados avances ha venido mostrando desde entonces [47,61].

Un descubrimiento fascinante en este campo, fue el hallazgo de la presencia en ciertos sistemas bacterianos de lo que dio en llamarse el "factor F-430" y que contiene al níquel asociado a un ligando tetrapirrólico muy peculiar (Figura 6) al que suele denominarse "corfina", para remarcar su relación con la porfina y la corrina. Este sistema cumple un papel central en la conversión de CO_2 en CH_4 por parte de las bacterias metanogénicas [74].

Entre los descubrimientos más recientes en este campo podemos mencionar dos, que han tenido muy importante impacto. Por un lado, la determinación de las características del sitio activo de la ureasa y por el otro la caracterización estructural del cúmulo de Fe/Ni en una hidrogenasa.

La ureasa es, por muchas razones, un sistema enzimático muy peculiar [50]. Fue la primera enzima que logró cristalizarse (1926)

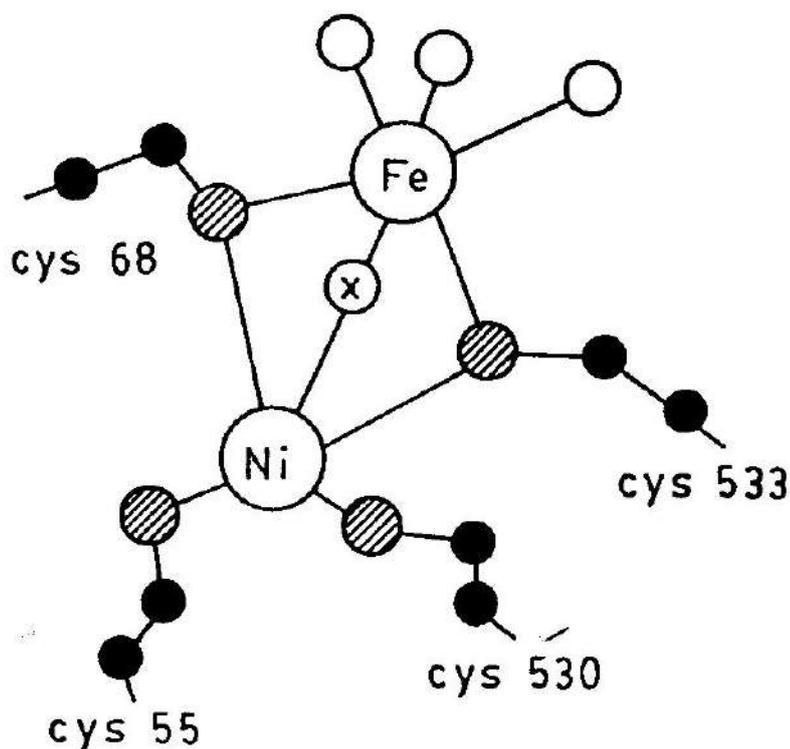
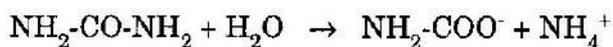


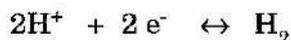
Fig. 7: Esquema del sitio bimetalítico de la hidrogenasa de *Desulfovibrio gigas* (cys se refiere a los diferentes residuos de cisteína involucrados en la coordinación, a través de sus átomos de azufre).

y fue también el primer sistema bioinorgánico que se demostró dependiente de níquel (1975). Finalmente, ahora, ha sido posible determinar las características del sitio activo de esta enzima, a través de un estudio cristalográfico de mediana resolución [42]. Se trata de un sitio bimetalítico, con dos iones Ni(II), separados unos 3.5 Å y puenteados por dos oxígenos de un resto carbamato. Uno de los iones metálicos presenta una geometría aproximadamente bipiramidal trigonal (dos N imidazolínicos de sendos residuos de histidina y un O de una molécula de agua en posición ecuatorial y las posiciones apicales ocupadas por otros dos átomos de O, uno proveniente de un residuo de aspartato y el otro, el perteneciente al ya mencionado puente de carbamato). El segundo centro metálico aparece claramente insaturado ya que su esfera de coordinación está conformada por el oxígeno del puente y dos N imidazolínicos. Este sitio es, evidentemente, el lugar donde debe fijarse el sustrato, mientras que la molécula de agua posicionada en el otro sitio, seguramen-

te participa en el proceso hidrolítico catalizado por esta enzima [8,50]:



El segundo de los descubrimientos está vinculado con las hidrogenasas. Estas enzimas catalizan la generación o el consumo de H_2 gaseoso, con la participación de donores o aceptores electrónicos [8]:



jugando un papel esencial en el metabolismo de numerosas bacterias. Se conocen hidrogenasas dependientes únicamente de hierro, otras dependientes de hierro y níquel y, las más complejas, dependientes de hierro, níquel y selenio [8].

En 1995, logró determinarse la estructura cristalina de una hidrogenasa dependiente de Fe/Ni, aislada de la bacteria *Desulfovibrio gigas* [69]. Como en otros casos, la estructura del sitio activo muestra algunas particu-

laridades inesperadas [34,41]. Se trata de un sitio bimetalico, con los átomos de Fe y Ni muy próximos (ca. 2.8 Å). El níquel aparece coordinado por cuatro azufres de residuos de cisteína, dos de los cuales lo puentean con el otro centro metálico, tal como se esquematiza en la Figura 7. Los ligandos sobre el hierro parecen ser de naturaleza no proteica y, aparentemente, también existe un puente adicional, X, entre los dos centros metálicos no claramente identificado aún. También se ha especulado sobre la posibilidad de que en las hidrogenasas conteniendo selenio, uno de los residuos de cisteína ubicados sobre el Ni, sea reemplazado por uno de selenocisteína [41].

Algunos aspectos aplicados de la Química Bioinorgánica

Para finalizar con este breve análisis, vale la pena enfatizar muy especialmente que en los últimos años se ha notado una creciente serie de derivaciones y aplicaciones de los sistemas y modelos desarrollados en estos estudios.

Así, comienza ya a hablarse de una catálisis bioinorgánica [58] cuyo campo se centra en la posible utilización de sistemas similares a los biológicos para aplicarlos en el campo de la catálisis industrial. Asimismo, se han llevado ya a escala industrial sistemas enzimáticos inmovilizados capaces de catalizar muy eficientemente ciertos procesos de gran importancia económica [8,16,73] y se van produciendo avances notables con los llamados procesos de biolixiviación, o lixiviación microbiana que tienen ya notable impacto en la metalurgia extractiva [8,29].

Por otro lado, la medicina y la farmacología se han visto notablemente beneficiadas por estos estudios y está en pleno desarrollo una nueva forma de encarar la Farmacología Inorgánica, a través de la Química Bioinorgánica. En este campo se han logrado avances valiosos en lo que hace a la remoción de elementos, tanto tóxicos como esenciales en exceso ("quelatoterapias") a través de un mejor conocimiento de los ligandos involucrados en el manejo natural de esos elementos [8,63]. Asimismo, la suplementación de elementos esenciales, tanto en medicina humana como en medicina veterinaria, ha comen-

zando a transitar por carriles con una más sólida y ordenada base científica [8].

También debe destacarse la creciente utilización de complejos de diversos metales con determinadas y bien definidas acciones farmacológicas [8], como lo son por ejemplo la utilización de compuestos de metales pesados, especialmente del platino [2,3], en los tratamientos de cánceres de diverso tipo [2,3,36] o los fármacos a base de oro (crisoterapias) [8] que se utilizan en los tratamientos de cuadros de artritis crónicas [1] o el descubrimiento más reciente de la importante actividad farmacológica de algunos polioxometalatos [6]. Y no debe dejar de mencionarse también el nuevo interés despertado por ciertos fármacos a base de bismuto para el tratamiento de úlceras gástricas [14] o los efectos insulino-miméticos de complejos de vanadio [10,18].

Agradecimientos

El autor desea expresar su sincero y profundo agradecimiento a los maestros que encauzaron su vocación y lo iniciaron y orientaron en el campo académico-científico; a sus padres que con sus consejos y ejemplos le abrieron el camino a la Vida; a su esposa e hijas por su comprensión, constante aliento, incondicional apoyo y afecto y a sus colaboradores y discípulos por compartir con interés y alegría la diaria aventura de la discusión enriquecedora y la labor creativa. Todos ellos han hecho posible esta importante distinción personal y con todos ellos la comparte.

Referencias

- [1] BARAN, E.J., *Acta Farm.Bonaerense*, 5, 21 (1986).
- [2] BARAN, E.J., *Acta Farm.Bonaerense*, 5, 97 (1986).
- [3] BARAN, E.J., *Acta Farm.Bonaerense*, 5, 175 (1986).
- [4] BARAN, E.J., *Ciencia Hoy*, 2, 50 (1990).
- [5] BARAN, E.J., *Acta Farm.Bonaerense*, 9, 175 (1990).
- [6] BARAN, E.J., *Acta Farm.Bonaerense*, 11, 155 (1992).
- [7] BARAN, E.J., *An.Acad.Nac.Cs.Ex.Fis.Nat.*, 46, 35 (1994).
- [8] BARAN, E.J., "Química Bioinorgánica",

- McGraw-Hill Interamericana de España S.A., Madrid, 1995.
- [9] BARAN, E.J., en "Metal Ions in Biological Systems" (H. SIGEL and A. SIGEL, Eds.), Vol. 31, 129, Marcel Dekker, N. York, 1995.
- [10] BARAN, E.J., *Acta Farm.Bonaerense*, 16, 43 (1997).
- [11] BARAN, E.J., en "Advances in Environmental Science and Technology" (J.O. NRIAGU, Ed.), Vol. 31, 317, J. Wiley, N. York, 1998.
- [12] BARAN, E.J., *Anales Soc.Cientff.Argent.*, 228, 61 (1998).
- [13] BARAN, E.J.; FERRER, E.G. y WILLIAMS, P.A.M., *J.Inorg.Biochem.*, 59, 600 (1995).
- [14] BARAN, E.J. y TOBON-ZAPATA, G.E., *Acta Farm.Bonaerense*, 14, 133 (1995).
- [15] BROWN, J.M.; POWERS, L.; KINKAID, B.; LARRABEE, J.A. y SPIRO, T.G., *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 4210 (1980).
- [16] CHIBATA, J.; TOSA, T. y SATO, T., *J. Mol. Catal.*, 37, 1 (1986).
- [17] COMBS, G.F., *Bull.Selenium-Tellurium Developm.Assoc.*, 1997, 1.
- [18] CRANS, D.; MAHROOF-TAHIR, M. y KERAMIDAS, A.D., *Mol. Cell Biochem.*, 153, 17 (1995).
- [19] DANCE, J., *J. Biol. Inorg. Chem.*, 1, 581 (1996).
- [20] DARNALL, D.W. y WILKINS, R.G., "Methods for Determining Metal Ion Environment in Proteins", Elsevier/North Holland, N. York, 1980.
- [21] DENG, H. y HOFFMANN, R., *Angew. Chem. internat. edit. engl.*, 32, 1062 (1993).
- [22] DWORKIN, B.M.; ROSENTHAL, W.S.; WORMSER, G.P.; WEISS, C.; NUNEZ, M.; LOLINE, C. y HERP, A., *Biol.Trace Elem.Res.*, 15, 167 (1988).
- [23] EADY, R.R. y LEIGH, G.F., *J. Chem. Soc. Dalton Transact.*, 1994, 2739.
- [24] ERFKAMP, J. y MULLER, A., *Chem. Unserer Zeit*, 24, 267 (1990).
- [25] ETCHEVERRY, S.B.; WILLIAMS, P.A.M. y BARAN, E.J., *Biol.Trace Elem.Res.*, 42, 43 (1994).
- [26] ETCHEVERRY, S.B.; WILLIAMS, P.A.M. y BARAN, E.J., *Biol.Trace Elem.Res.*, 51, 169 (1996).
- [27] ETCHEVERRY, S.B.; WILLIAMS, P.A.M. y BARAN, E.J., *J.Inorg. Biochem.*, 63, 285 (1996).
- [28] ETCHEVERRY, S.B.; WILLIAMS, P.A.M. y BARAN, E.J., *Carbohydr. Res.*, 302, 131 (1997).
- [29] EWART, D.K. y HUGHES, M.N., *Adv. Inorg. Chem.*, 36, 103 (1991).
- [30] FERRER, E.G.; WILLIAMS, P.A.M. y BARAN, E.J., *Biol.Trace Elem.Res.*, 30, 175 (1991).
- [31] FERRER, E.G.; WILLIAMS, P.A.M. y BARAN, E.J., *J.Inorg.Biochem.*, 50, 252 (1993).
- [32] FERRER, E.G.; WILLIAMS, P.A.M. y BARAN, E.J., *Z.Naturforsch.* 53b, 256 (1998).
- [33] FERRER, E.G.; WILLIAMS, P.A.M. y BARAN, E.J., *J.Trace Elem.Med.Biol.* 12, 56 (1998).
- [34] FONTECHILLA CAMPS, J.C., *J. Biol. Inorg. Chem.*, 1, 91 (1996).
- [35] FOURMET, R. y JANIN, N., *La Recherche*, 226, 1358 (1990).
- [36] FRICKER, S.P. (Ed.), "Metal Compounds in Cancer Therapy", Chapman & Hall, London, 1994.
- [37] GIEGE, R.; LORBER, B. y THEOBALD-DIETRICH, A., *Acta Cryst.*, D 50, 339 (1994).
- [38] GONZALEZ-BARO, A.C., Tesis Doctoral, UNLP, La Plata, 1997.
- [39] GONZALEZ-BARO, A.C. y BARAN, E.J., *Monatsh.Chem.*, 128, 323 (1997).
- [40] GONZALEZ-BARO, A.C. y BARAN, E.J., *Transit.Metal Chem.*, 43, 335 (1998).
- [41] HALCROW, M.A., *Angew. Chem. internat. edit. engl.*, 34, 1193 (1995).
- [42] JABRI, E.; CARR, M.B.; HAUSINGER, R.P. y KARPLUS, P.A., *Science*, 268, 998 (1995).
- [43] JUBERT, A.H.; GONZALEZ-BARO, A.C., BARAN, E.J. y SALA, O., *J. Raman Spectr.*, 20, 555 (1989).
- [44] JUBERT, A.H.; GONZALEZ-BARO, A.C.; PIS-DIEZ, R. y BARAN, E.J., *J.Raman Spectr.*, 23, 273 (1992).
- [45] KAIM, W. y RALL, J., *Angew. Chem. internat. edit.engl.*, 35, 43 (1996).
- [46] KIM, J. y REES, D., *Science*, 257, 1677 (1992).
- [47] LANCASTER jr., J.R. (Ed.), "The Bioinorganic Chemistry of Nickel", Verlag Chemie, N.York, 1988.
- [48] LARRABEE, J.A. y SPIRO, T.G., *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 4217 (1980).
- [49] LIPPARD, S.J., *Science*, 261, 699 (1993).
- [50] LIPPARD, S.J., *Science*, 268, 996 (1995).
- [51] McPHERSON, A., *J. Cryst. Growth*, 110, 1 (1991).
- [52] MAGNUS, K.; TON-THAT, H., y CARPENTER J.E., *Chem.Rev.*, 94, 727 (1994).
- [53] MARKL, J., *Chem.unserer Zeit*, 30, 6 (1996).
- [54] MESSERSCHMIDT, A.; ROSSI, A.; LADENSTEIN, R.; HUBER, R.; BOLOGNESI, M.; GATTI, G.; MARCHESINI, A.; PETRUZELLI, R. y FINAZZI-AGRO, A., *J.Mol.Biol.*, 206, 513

- (1989).
- MUGLIA, C.I.; FERRER, E.G. y BARAN, E.J., enviado a publicación.
- [6] NIELSEN, F.H., *FASEB J.*, 5, 2661 (1991).
- [57] OLMSTED, L.; SCHRAUZER, G.N.; FLORES-ARCE, M. y DOWD, J., *Biol.Trace Elem.Res.*, 20, 59 (1989).
- [58] REEDIJK, J. (Ed.), "Bioinorganic Catalysis", Marcel Dekker, N.York, 1993.
- [59] SIGEL, H. (Ed.), "Metal Ions in Biological Systems", Vol.12, Marcel Dekker, N.York, 1981.
- [60] SIGEL, H. (Ed.), "Metal Ions in Biological Systems", Vol.13, Marcel Dekker, N.York, 1981.
- [61] SIGEL, H. y SIGEL, A. (Eds.), "Metal Ions in Biological Systems", Vol.23, Marcel Dekker, N.York, 1988.
- [62] SOLOMON, E.J. y LOWERY, D.D., *Science*, 259, 1575 (1993).
- [63] TAYLOR, D.M. y WILLIAMS, D.R., "Trace Elements, Medicine and Chelation Therapy", Royal Soc.Chem., London, 1995.
- [64] THORNELEY, R.N.F. y LOWE, D.J., *J.Biol.Inorg.Chem.*, 1, 576 (1996).
- [65] TOTARO, R.M., Tesis Doctoral, UNLP, en preparación.
- [66] VALLEE, B.L. y WILLIAMS, R.J.P., *Proc. Natl. Acad. Sci.USA*, 59, 498 (1968).
- [67] VINCENT, J.B.; OLIVIER-LILLEY, G.L. y AVERILL, B.A., *Chem. Rev.*, 90, 1447 (1990).
- [68] WEVER, R. y KUSTIN, K., *Adv. Inorg. Chem.*, 35, 81 (1990).
- [69] VOLBEDA, A.; CHARON, M.E.; PIRAS, C.; HATCHIKIAN, E.C.; FREY, M. y FONTECILLA CAMPS, J.C., *Nature*, 378, 580 (1995).
- [70] WILLIAMS, P.A.M. y BARAN, E.J., *Biol. Trace Elem.Res.*, 36, 143 (1993).
- [71] WILLIAMS, P.A.M.; ETCHEVERRY, S.B. y BARAN, E.J., *J. Inorg. Biochem.*, 65, 133 (1997).
- [72] WILLIAMS, R.J.P., *J. Mol. Catal.*, 30, 1 (1985).
- [73] WISEMAN, A., *J.Chem.Ed.*, 73, 55 (1996).
- [74] WON, H.; OLSON, K.D.; SUMMERS, M.S. y WOLFE, R.S., *Comm. Inorg.Chem.*, 15, 1 (1993).
- [75] WRIGHT, J.R.; HENDRICKSON, W.A.; OSAKI, S. y JAMES, J.T., "Physical Methods for Inorganic Biochemistry", Plenum Press, N.York, 1986.

Manuscrito recibido en julio de 1997.

PRESENTACIÓN DEL DR. ENRIQUE CASTELLANO COMO ACADÉMICO CORRESPONDIENTE EN LA PLATA

Alejandro J. Arvia

El Dr. Enrique Castellano nació en La Plata en el año 1915 y en esta ciudad realizó sus estudios secundarios y su formación profesional universitaria. Obtuvo el grado de Doctor en Química de la Universidad Nacional de La Plata en 1942 con la aprobación de su tesis doctoral titulada "Variaciones de las Propiedades Físicas y Químicas de Betunes Asfálticos en el Proceso de Mezclado para Pavimentos", trabajo que desarrolló bajo la dirección del Dr. Pedro J. Carriquiriborde,

La labor desarrollada por el Dr. Castellano ha sido y continúa siendo muy extensa. Actuó en la docencia, en la conducción universitaria, en la industria y, en particular, realizó y continúa realizando una fecunda actividad en la investigación científica.

Su actividad docente abarcó en forma sistemática y progresiva todos los niveles de la docencia en la Universidad Nacional de La Plata, repartiendo esta actividad entre las Facultades de Química y Farmacia (hoy de Ciencias Exactas) y la Facultad de Ciencias Fisicomatemáticas (hoy de Ingeniería).

En la Facultad de Química y Farmacia comenzó en 1937 siendo Ayudante alumno ad-honorem y, posteriormente, Ayudante Diplomado en las Cátedras de Termodinámica y Tecnología del Calor y en la Cátedra de Química General. En esta última fue designado en 1947 Jefe de Trabajos Prácticos y en 1948, Profesor Adjunto.

En 1958 ocupó el cargo de Profesor

Titular interino de la Cátedra de Fisicoquímica, siendo nombrado en 1964 Profesor Titular, cargo que mantuvo hasta su retiro de la actividad académica en 1981.

A la Facultad de Ciencias Fisicomatemáticas ingresó como Asistente del Departamento de Mecánica en 1946, ocupándose de los ensayos de motores de combustión interna, carburantes, combustibles y lubricantes, y pasando a ser Asistente Principal de Estudios y Ensayos de Materiales correspondiente a la carrera de Ingeniería Aeronáutica.

Junto con su actividad docente el Dr. Castellano se interesó, a partir de 1949, por la investigación científica incorporándose como Jefe de Sección del Instituto Superior de Investigaciones "Carlos A. Sagastume" de la Facultad de Química y Farmacia de la Universidad de La Plata. En 1975 ingresó como Investigador Superior a la Carrera del Investigador del CONICET y en 1996 fue designado Investigador Emérito del CONICET.

El Dr. Castellano actuó como Consejero Directivo de la Facultad de Química y Farmacia de la Universidad Nacional de La Plata entre 1948 y 1951; Decano Interventor en 1957; Consejero Académico por los Profesores y miembro de la Asamblea Universitaria en el período 1958-1961; Decano de la Facultad de Ciencias Exactas entre 1969 y 1970. En este último año fue distinguido como guarda-sellos de la Universidad Nacional de La Plata.

Sus actividades fuera del ámbito universitario comprenden su actuación como Profesor Suplente en la Escuela Superior Técnica del Ejército entre 1948 y 1949; Jefe del

Presentación realizada el 27 de junio de 1997.

Laboratorio de la Compañía Industrial General Electric entre 1951 y 1954; Jefe de Laboratorio en los Laboratorios Argentinos de Tratamientos Térmicos y Afines en 1954 y 1955, y luego como Socio Gerente hasta 1958. Actuó también como miembro de la Comisión Especial Universitaria de Física Atómica y Radioisótopos desde su creación hasta 1960.

El Dr. Castellano ha publicado numerosos trabajos científicos en diversas áreas de la ciencia y la técnica aparecidos en revistas reconocidas de primer nivel. Sus primeros trabajos están relacionados principalmente a los temas que se desarrollaban en la Facultad de Ciencias Fisicomatemáticas y abarcaron problemas físicos y químicos de betunes asfálticos, combustibles, gases de combustión y también estudios metalográficos. De esta época es el libro sobre Metalografía Microscópica, muy apreciado por los especialistas en el tema, que publicara junto con el Ing. Sturla.

A partir de 1956 los trabajos desarrollados en el Instituto Superior de Investigaciones de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad de La Plata constituyen la parte más importante de su obra científica. Estos trabajos se refieren a estudios de cinética química y fotoquímica de reacciones en fase gaseosa. Esta línea de investigación representó y representa la continuación en la Argentina de una de las Escuelas de Fisicoquímica más importantes de Europa, traída por el Dr. Hans J. Schumacher en 1948. De los numerosos y reconocidos estudios realizados por el Dr. Castellano quiero destacar aquellos que se refieren a la fotoquímica del ozono. El primero de esos trabajos publicado en 1961 en el *Journal of Chemical Physics* significó la iniciación de una serie de investigaciones sobre el tema que se extendió hasta hace pocos años y que constituyeron aportes pioneros en la química del ozono. Este tema pasó a un primer plano de interés en la década de 1970 cuando se tomó conciencia de la magnitud de los problemas que podrían generarse como consecuencia del llamado "agujero de ozono". En años posteriores el énfasis de sus trabajos fue puesto en reacciones de fotoclación y reacciones químicas y fotoquímicas con compuestos que contienen fluor, oxígeno, azufre y carbono. Estos estudios son de interés en diversos campos de la Ciencia, espe-

cialmente por sus relaciones con cuestiones vinculadas al medio.

Desde 1986 el Dr. Castellano conduce la División Fotoquímica y Cinética Química del INIFTA continuando y ampliando una obra iniciada hace ya casi 50 años.

El Dr. Castellano es reconocido como un brillante científico, con una gran habilidad experimental que se refleja en la minuciosidad puesta en juego para obtener resultados precisos que conducen a elaborar interpretaciones rigurosas y concluyentes.

Su obra lo ha hecho acceder al Premio "Enrique Herrero Ducloux" de la Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales por el período 1975-1976.

Bajo su dirección se ha formado un buen número de becarios e investigadores jóvenes que hoy ocupan lugares destacados en actividades académicas y son reconocidos por sus aportes al desarrollo de la ciencia. Algunos de ellos continúan colaborando en la División que él dirige en el INIFTA. Los integrantes de esta División mantienen estrechos vínculos de cooperación científica con importantes universidades de Europa y de los Estados Unidos de Norteamérica.

La reseña biográfica del Dr. Enrique Castellano que acabo de presentar en forma sucinta destaca su labor científica y docente. Debería considerarse como una presentación en prosa de su curriculum vitae, reflejo de su comportamiento austero, a veces espartano. Como en currícula de científicos raramente aparecen cualidades de la persona que enaltecen la figura, aparte de las estrictamente académicas, profesionales y científicas, creo que es ésta la oportunidad para referirme a algunos aspectos de su personalidad.

Conocí al Dr. Castellano en el año 1946, cuando ingresé como alumno a la Facultad de Química y Farmacia de la Universidad de La Plata. En ese entonces se desempeñaba como Jefe de Trabajos Prácticos de la Cátedra de Química General, cuyo profesor titular era el Dr. Pedro J. Carriquiriborde. Siempre recuerdo que con él se aprendía, desde la primera práctica que era el uso de la balanza, los fundamentos de una cantidad de métodos para determinar con rigurosidad propiedades de la materia, la aplicación de la teo-

ría de errores, y los criterios de aplicabilidad de cada procedimiento. Dejaba así en cada alumno una huella de gran valor formativo que se proyectaba a lo largo de la Carrera.

Años más tarde, luego de un período en el cual se alejó de la Facultad, lo reencontré en el Instituto Superior de Investigaciones que dirigía el Dr. H. J. Schumacher. Desde entonces hemos compartido un mismo techo y las mismas preocupaciones por el desarrollo de la investigación científica, aunque trabajando en problemas diferentes. Siempre brindó su máximo apoyo para asegurar la continuidad de la labor del Instituto, compensando con su esfuerzo las situaciones difíciles producto de limitaciones de diversa índole que han afectado con frecuencia la actividad científica seria en nuestro país.

El Dr. Castellano es un hombre de ideas claras, de principios firmes, de trato amable y frontal. Su versación y ponderado juicio en múltiples aspectos de la vida fuera del ámbito científico, le valen el respeto y aprecio de la comunidad constituyéndose en un referente en la confrontación de opiniones.

Diariamente concurre al Instituto en horas tempranas trabajando con el mismo entusiasmo contagioso de aquellos jóvenes

científicamente motivados. Esto es un fiel reflejo de su vocación y dedicación. El centro de su actividad es el laboratorio, en donde cotidianamente se lo ve rodeado de jóvenes, inmersos en discusiones sobre los trabajos en marcha. Y, excediendo el marco de la actividad científica, también debo destacar su extraordinaria habilidad y su afición a la construcción de trenes en pequeña escala, de los cuales sus locomotoras se descubren rodeadas de libros en los estantes de la biblioteca de su casa.

Señoras y señores: por todos los méritos que abarcan medio siglo de fructífera labor, la Academia decidió incorporar a su seno, como Académico Correspondiente, al Dr. Enrique Castellano, quien es desde hoy Miembro de nuestra Corporación.

Dr. Enrique Castellano: me es muy grato testimoniarle, en nombre de la Academia y en el mío propio, la alta consideración y el cálido aprecio que sentimos por su obra científica y sus cualidades personales, y desearle que continúe realizando sus trabajos sin interrupción, con menos dificultades en el futuro, en beneficio del progreso de nuestra sociedad.

MECANISMOS DE LA DESCOMPOSICIÓN DEL OZONO

Enrique Castellano

Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA),
Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata.

Resumen

Esta disertación resume la parte más significativa de la información disponible respecto de los mecanismos de la descomposición térmica y fotoquímica del ozono, y de la identificación de los intermediarios. La interpretación de los resultados experimentales no requiere recurrir a reacciones en cadena.

El mecanismo de la descomposición térmica así como el de la fotólisis a 600 nm están bien establecidos. También el de la fotólisis a 253,7 nm, aún cuando, en este caso, se desconoce la identidad del O_2^* producido en la reacción $3) O(^1D) + O_3 \rightarrow O_2 + O_2^*$. Se han aclarado muchas cuestiones referentes al proceso primario en la zona comprendida entre 300 y 320 nm pero subsisten algunas discrepancias. El mecanismo a 334 nm está sólidamente establecido desde el punto de vista cinético, pero la identificación del O_2^* generado en el proceso primario requerirá nuevas investigaciones.

Abstract

This is a brief survey on the ozone decomposition mechanisms and on the identity of the species involved. The information available allows to conclude that no chain reactions are needed to explain the experimental facts.

The mechanisms of the thermal and of the photochemical decomposition at 600 nm and at 253,7 nm are well established.

However, the O_2^* excited oxygen molecule identity produced at 253,7 nm in reaction $3) O(^1D) + O_3 \rightarrow O_2 + O_2^*$ is uncertain. Much has been clarified on the quantum efficiency of the primary process in the fall-off region 300 to 320 nm but some discrepancies still remain. The mechanism at 334 nm is kinetically consistent but the identification of the O_2^* produced in the primary process requires additional investigations.

En lo que sigue me voy a ocupar, en forma sintética, de la cinética de la descomposición térmica y fotoquímica del ozono tratando de dar una idea de la evolución de nues-

tros conocimientos en el tema. Los estudios cinéticos sobre la descomposición del ozono tienen importancia por dos motivos.

Desde el punto de vista fisicoquímico, porque el ozono tiene una reducida energía de disociación lo que permite descomponerlo a temperaturas relativamente bajas y presenta además un amplio espectro para la absor-

Conferencia pronunciada en su incorporación como Académico Correspondiente en la ciudad de La Plata, el 27 de junio de 1997.

ción de radiaciones que abarca zonas del infrarrojo cercano, el visible y el ultravioleta. Esto lo torna interesante desde el punto de vista de la fotoquímica ya que el estado electrónico de los productos de la disociación que sigue a la absorción de un fotón, depende de la frecuencia de la radiación absorbida, lo que permite estudiar la reactividad de átomos y moléculas de oxígeno en distintos estados de excitación.

Desde el punto de vista práctico, por su participación fundamental en la química atmosférica, problema de candente actualidad.

La energía de disociación del ozono es $D_0(\text{O}_2\text{-O}) = 25,5$ kcal/mol. La reacción global de la descomposición $2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$ puede hacer pensar que se trata de una reacción sin mayores complicaciones experimentales. Sin embargo la experiencia muestra que el mecanismo por el cual transcurre es complicado. El manejo de ozono puro es delicado y requiere una técnica cuidadosa. Su descomposición es muy sensible frente a la presencia de impurezas por lo que aquellas partes de los aparatos que deben estar en contacto con ozono puro deben estar perfectamente limpias. Sólo así pueden obtenerse valores experimentales propios de la cinética de la reacción sin que contribuyan reacciones secundarias no controlables.

El espectro de absorción consiste en tres sistema de bandas. Las bandas de Chappuis entre 850 y 440 nm con débil absorción. Las de Huggins entre 360 y 300 nm con mayor absorción y las de Hartley entre 320 y 200 nm con absorción muy fuerte.

La absorción de estas radiaciones puede provocar la disociación $\text{O}_3 + h\nu \rightarrow \text{O} + \text{O}_2$ en donde O y O_2 pueden estar en distintos estados electrónicos. En la Tabla I se dan los estados electrónicos posibles para los átomos y moléculas de oxígeno junto con las energías correspondientes. En la Tabla II se dan las energías de disociación del ozono en función del estado energético de los productos junto con la longitud de onda máxima necesaria para producirlos.

El mecanismo de la Tabla III explica en forma satisfactoria todos los hechos experimentales. O' , O_2' y O_2^* son especies excitadas capaces de descomponer ozono. M es cual-

quier molécula presente en el sistema que interviene en la forma indicada. Un análisis detallado para la reacción fotoquímica a 253,7 nm se encuentra en Cobos y otros [1983].

Los mecanismos de la descomposición térmica se han estudiado entre 70 y 110°C y los de la fotoquímica a temperatura ambiente y con longitudes de onda de 600, 334, 313, 253.7 nm. El mecanismo por sí solo no basta para identificar a los estados electrónicos intervinientes y se requieren técnicas especiales para su identificación. Sin embargo algo puede avanzarse cuando se consideran las energías puestas en juego en el proceso primario.

El primer mecanismo atómico-molecular para la descomposición térmica fue propuesto por Jahn [1906] con las reacciones 1), 9) y 10) suponiendo que 1) y 10) están en equilibrio térmico no perturbado por 9). Glissman y Schumacher [1933] realizaron un minucioso estudio de esta reacción y propusieron un mecanismo complejo que, además de las reacciones 1), 9) y 10), tenía incorporadas otras reacciones que conducían a una reacción en cadena. Benson y Axworthy [1957] reinvestigaron esta reacción recalculando todos los experimentos de Glissman y Schumacher. Llegaron a la conclusión de que con las reacciones 1), 9) y 10) se podían explicar todos los hechos experimentales suponiendo que 1) y 10) están en el límite de baja presión. Encontraron además para la energía de activación de 1) el valor 24 kcal/mol muy próximo a 25.5 kcal/mol, energía de disociación del ozono. Decidir sobre la existencia o no de cadenas pudo hacerse con el estudio de la descomposición fotoquímica a 600 nm. Kistiakowsky [1925] estudió la fotólisis en luz roja, obteniendo para la eficiencia cuántica de la reacción, ϕ , valores de hasta 2,8 moléc./hv lo que parecía demostrar la existencia de cadenas. Sus resultados mostraban una cierta dispersión lo que los tornaba poco concluyentes (Schumacher [1932]). Por ese motivo Castellano y Schumacher [1962] reinvestigaron cuidadosamente la reacción a 600 nm encontrando para la eficiencia cuántica de la descomposición un valor máximo de 2 moléc./hv. Sus resultados se interpretaron con las reacciones 1b), 9) y 10). En ausencia de oxígeno solamente operan las reacciones 1b) y 9) y la eficiencia cuántica

TABLA I

Átomos de oxígeno		Moléculas de oxígeno	
O ³ P	normal	³ Σ _g ⁻	normal
O ¹ D	45,3 kcal/atg	¹ Δ _g ⁺	22,5 kcal/mol
O ¹ S	96,6 kcal/atg	¹ Σ _g ⁺	37,5 kcal/mol
		¹ Σ _u ⁺	100 kcal/mol

TABLA II

Disociación				Energía (kcal/mol)	λ _{max} (nm)	
	O ₃	+	M →	O + O ₂	25,5	térmica
A)	O ₃	+	hv →	O + O ₂	25,5	1121,1
B)			→	O(¹ D) + O ₂	70,8	403,8
C)			→	O(¹ D) + O ₂ (¹ Δ _g)	93,3	306,4
D)			→	O + O ₂ (¹ Δ _g)	48,0	595,6
E)			→	O + O ₂ (¹ Σ _g)	63,0	453,8
F)			→	O(¹ D) + O ₂ (¹ Σ _g)	108,3	264,0

TABLA III

1)	O ₃	+	M	→	O	+	O ₂	+	M
1a)	O ₃	+	hv	→	O'	+	O ₂ '		
1b)	O ₃	+	hv	→	O	+	O ₂		
1c)	O ₃	+	hv	→	O	+	O ₂ '		
2a)	O'	+	O ₃	→	O ₂	+	O ₂ *		
2b)	O'	+	O ₃	→	O ₂	+	O	+	O
3)	O ₂ '	+	O ₃	→	2 O ₂	+	O		
4a)	O ₂ *	+	O ₃	→	2 O ₂	+	O		
4b)	O ₂ *	+	M	→	O ₂	+	M		
6)	O'	+	M	→	O	+	M		
7a)	O'	+	O ₂	→	O	+	O ₂ "		
7b)	O'	+	O ₂	→	O	+	O ₂		
8a)	O ₂ "	+	O ₃	→	2 O ₂	+	O		
8b)	O ₂ "	+	O ₃	→	O ₂	+	O ₃		
9)	O	+	O ₃	→	2 O ₂				
10)	O	+	O ₂ + M	→	O ₃	+	M		

tica es 2 moléc./hv. Se concluye así que en esta fotólisis quedan excluidas las cadenas. La radiación de 600 nm tiene una energía de 47,6 kcal/Einstein. De acuerdo con la Tabla II ésta energía alcanza para disociar el ozono pero es insuficiente para producir especies electróni-

camente excitadas. Queda un exceso de 22,1 kcal/mol que debe distribuirse entre los productos y éstos se forman en sus estados electrónicos normales. Moore y otros [1983] usando una técnica de espectroscopía Raman anti-Stokes (CARS) en la fotólisis del ozono entre

572 y 578 nm con una energía disponible de unas 49 kcal/E, observaron la formación de O_2 normal vibracionalmente excitado pero no tuvieron evidencias de la formación, energéticamente posible, de $O_2^1\Delta_g$ electrónicamente excitado.

Cuando se substituye la luz visible por luz ultravioleta se producen cambios notables en el comportamiento cinético del sistema. Como el ozono es la única especie que absorbe luz, los cambios observados deben tener su origen en cambios en el proceso primario. De acuerdo con la Tabla II, los procesos primarios energéticamente posibles dependen de la longitud de onda de la radiación de fotólisis.

Por razones de simplicidad conviene tratar primero la fotólisis a 253,7 nm y luego las correspondientes a 313 y 334 nm. Schumacher [1930] da un sumario de las investigaciones realizadas hasta esa fecha con un análisis de posibles mecanismos haciendo notar, entre otras consideraciones, que la fotólisis en ultravioleta se diferencia de la correspondiente en luz visible porque su eficiencia cuántica es mayor y aumenta en la presencia de vapor de agua. Heidt y Forbes [1934,1935] investigaron detalladamente la fotólisis a 208, 254, 280 y 313 nm entre 20 y 60°C. Encontraron para ϕ valores máximos cercanos a 6,7 moléc./hv para ozono seco y de hasta 139 moléc./hv para ozono húmedo, pero no formularon un mecanismo que los interpretara. Norrish y Wayne [1965] estudiaron la fotólisis a 253,7 nm y 25°C encontrando que la eficiencia cuántica era una función creciente de la presión de ozono siendo de 16,7 moléc./hv para 50 Torr de ozono y que aumentaba en presencia de agua. Valores mayores de 6 moléc./hv no pueden interpretarse con el mecanismo general. Ellenrieder y otros [1971], Lissi y Heicklen [1972] y Cobos y otros [1983] encontraron valores máximos cercanos a 5,7 moléc./hv independientes de la presión de ozono y sus resultados pueden interpretarse con el mecanismo general, reacciones 1) a 10) que en ausencia de oxígeno, reacciones 1a), 2a) o 2b), 3), 4a) y 9), prevé un máximo de 6 moléc./hv independiente de la presión de ozono y que puede ser inferior si se incorpora 1b). A esta longitud de onda le corresponde una energía de 112,7 kcal/E por lo que, energéticamente de acuerdo con la Tabla II, son posibles los

procesos C) y F) que requieren 93,3 y 108,3 kcal/mol respectivamente y que con el mecanismo son cinéticamente indistinguibles. Tampoco es posible decidir sobre la naturaleza de O_2^* formado en 2a) aunque se sabe que debe descomponer ozono. Hasta aquí lo que puede conocerse mediante la cinética clásica. Se trata ahora de caracterizar los productos del proceso primario. McGrath y Norrish [1958] observaron en la fotólisis flash de ozono en presencia de vapor de agua la formación de radicales OH. La reacción $O+H_2O \rightarrow 2OH$ es endotérmica en alrededor de 17 kcal/mol y, por lo tanto, muy lenta en condiciones ordinarias isotérmicas, mientras que con el átomo de oxígeno excitado O^1D es exotérmica en cerca de 29 kcal/mol, lo que explica en parte el distinto comportamiento del vapor de agua en la fotólisis en luz visible y en ultravioleta. Katakis y Taube [1962] fotolizando una mezcla gaseosa de O_3 y CO_2 con diferente composición isotópica observaron intercambio isotópico cuando se fotoliza a 253,7 nm, intercambio que no se producía con luz visible. De More y Raper [1962] fotolizaron una solución de ozono en nitrógeno líquido (77 K) variando la longitud de onda entre 248 y 334 nm y midiendo la formación de N_2O . Encontraron que la eficiencia cuántica de formación de este compuesto se mantenía constante entre 248 y cerca de 300 nm cayendo luego bruscamente entre esa longitud de onda y 320 nm. Los mismos autores [1966] midieron la eficiencia cuántica de producción de átomos de O^1D supuestamente formados en la fotólisis de ozono disuelto en argón líquido (87 K) a 253,7 nm y en las proximidades de 313 nm con resultados semejantes.

Estas son medidas indirectas que no caracterizan a la especie excitada. Gilpin y otros [1971] combinando la fotólisis del ozono con la espectroscopía de emisión resuelta en el tiempo midieron la fluorescencia a 630 nm característica de la transición $O^1D \rightarrow O^3P$ en tiempos más cortos que el correspondiente a colisiones entre los productos primarios y demás componentes del sistema. Heidner y otros [1972] midieron el O^1D generado en la fotólisis del ozono entre 200 y 320 nm por espectroscopía de absorción resuelta en el tiempo a 115,2 nm correspondiente a la transición $2^1D \rightarrow 3^1D$. Queda entonces establecido

que el átomo de oxígeno producido a 253,7 nm, reacción 1a), es el O¹D. La naturaleza del O₂¹ formado en la misma reacción fue establecida por Gauthier y Snelling [1971] quienes fotolizaron ozono a 253,7 nm en un sistema de flujo y midieron la fluorescencia a 1,27 mμ característica de la transición O₂(¹Δ_g) → O₂(³Σ_g⁻). Estudiaron además el efecto que sobre la fluorescencia tiene el agregado de distintos gases. Queda aclarado entonces que el proceso primario a 253,7 nm consiste principalmente en la reacción C) de la Tabla II.

Sin embargo, no son éstos los únicos productos que se forman en el proceso primario a 253,7 nm. Fairchild y otros [1978] y Sparks y otros [1980] midieron por espectroscopía de fotofragmentos, junto con la formación de O¹D y en ausencia de colisiones, la formación de O normal con una eficiencia cuántica de cerca de 0,1 át./hv. Brock y Watson [1980] fotolizaron ozono con un láser a 266 nm, y Greenblatt y otros [1983] lo hicieron con un láser a 248 nm. Ambos midieron la eficiencia cuántica de formación del O normal por fluorescencia de resonancia 3S → 2³P a 130 nm resuelta en el tiempo encontrando un valor de 0,12 át./hv. Amimoto y otros [1980] fotolizaron ozono con un láser a 248 nm y midieron la formación de O³P por absorción atómica a 130 nm resuelta en el tiempo encontrando valores semejantes a los anteriores. La formación de O normal iría acompañada por la de O₂ normal según la reacción A) de la Tabla II.

En la fotólisis a 313 nm Beretta y Schumacher [1932] y Jones y Wayne [1970] encontraron valores de φ > 4 moléc./hv y propusieron un mecanismo en cadena. Castellano y Schumacher [1969] obtuvieron un valor próximo a 6 moléc./hv que se reduce a cerca de 5 moléc./hv cuando se corrigen sus resultados por la distribución de energía de la luz empleada, Cobos y otros [1984]. Estos resultados se interpretan con las mismas reacciones que las del mecanismo a 253,7 nm con una participación mayor de la reacción 1b) o aún de la reacción 1c). Una conclusión importante es que aquí tampoco es necesario recurrir a reacciones en cadena. La radiación de 313 nm tiene una energía de 91,3 kcal/E y la reacción C) de la Tabla II requiere 93,3 kcal/mol mientras que la 1c) correspondiente a la

D) en la que no se conserva el spin requiere 48 kcal/mol. La reacción C) podría contribuir si se tiene en cuenta que la pequeña diferencia de energía entre la necesaria y la de la radiación podría ser aportada por la energía térmica del sistema.

Como hemos mencionado antes, la zona comprendida entre unos 300 y 320 nm es una de rápidos cambios en lo que se refiere a la producción de O¹D. Esta zona de transición tiene un considerable interés atmosférico porque el aumento de la intensidad de la radiación solar en esa zona compensa la disminución del coeficiente de absorción del ozono y entonces es posible la fotólisis en la tropósfera y en la baja estratósfera donde el O¹D puede iniciar una serie de reacciones con el vapor de agua y en la que participan compuestos de C, H, N, S, etc. Por ese motivo la zona de transición ha sido objeto de minuciosas investigaciones tendientes a aclarar la eficiencia cuántica de formación de los productos excitados en el proceso primario. Lin y De More [1973], fotolizando una mezcla de ozono con isobutano desde 275 a 384 nm, midieron el O¹D por la producción de alcohol isobutílico encontrando un valor constante hasta 300 nm y luego una brusca caída centrada a alrededor de 308 nm. Simonaitis y otros [1973] y Kajimoto y Cvetanovic [1976] lo hicieron a 313 nm midiendo el N₂ producido en su reacción con N₂O obteniendo un valor medio de 0,5 át./hv. Cuando se fotoliza una mezcla de ozono con N₂O se producen una serie de reacciones con el O¹D que conducen a la formación de NO₂* excitado que se desactiva emitiendo radiación de λ > 400 nm que puede medirse cómodamente. Usando esta técnica, Moorgat y Warneck [1975] lo midieron entre 290 y 335 nm empleando para la fotólisis luz con un ancho de banda de 4 nm. Obtuvieron φ = 1 át./hv hasta 307 nm y 0,29 át./hv a 313 nm descendiendo después hasta cerca de 0 a 320 nm. Con la misma técnica pero usando como fuente de luz un láser sintonizable con un ancho de banda de 0,1 nm, Philen y otros [1977] obtuvieron valores de 1 át./hv hasta 304 nm y 0,12 át./hv a 313 nm. Arnold y otros [1977] con la misma técnica encontraron la misma dependencia con la longitud de onda y un valor de 0,19 át./hv a 313 nm. Armerding y otros [1995] midieron la efi-

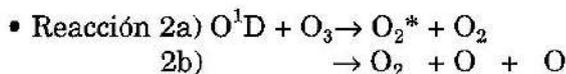
ciencia de formación del O^1D entre 300 y 330 nm usando un método basado en su reacción con el agua. Detectaron y midieron los radicales OH producidos por fluorescencia excitada por un láser (LIF). Encontraron valores próximos a 1 át./hv hasta 308 nm que descendía hasta 0,01 át./hv a 330 nm siendo de 0,23 át./hv a 313 nm. Con el objeto de determinar si en esa zona de transición la formación del O^1D va acompañada por $O_2^1\Delta_g$, Ball y otros [1993] investigaron la formación de esta especie excitada a temperatura ambiente entre 270 y 329 nm fotolizando ozono mediante un láser y midiendo el $O_2^1\Delta_g$ producido mediante su ionización por absorción multifotónica (REMPI). La relación entre estas especies en función de la longitud de onda se mantiene próxima a 1 hasta cerca de 310 nm y luego, a longitudes mayores, cuando el O^1D tiende a cero, todavía el $O_2^1\Delta_g$ mantiene un valor próximo a 0,2 moléc./hv. Ball y Hancock [1995] repitieron estas investigaciones pero a bajas temperaturas (227 K) encontrando un comportamiento semejante hasta 310 nm y luego una producción ligeramente menor de $O_2^1\Delta_g$.

El resultado de estas investigaciones muestra que la producción de estados excitados ocurre aún a longitudes de onda mayores que el límite energético de la reacción habiéndose sugerido que este comportamiento pueda deberse en parte a la contribución de ozono vibracionalmente excitado.

Con respecto a la fotólisis a 334 nm, Jones y Wayne [1970] estudiaron por métodos clásicos la fotólisis a 254, 313 y 334 nm pero sus datos fueron insuficientes para establecer un mecanismo. Particularmente importantes fueron sus resultados a 334 nm, longitud de onda a la que encontraron un valor próximo a 4 moléc./hv para la eficiencia cuántica de la reacción global. Castellano y Schumacher [1973] investigaron minuciosamente esta fotólisis llegando al valor límite de 4 moléc./hv independiente de la presión de ozono y de la presencia de gases inertes. Estos resultados se interpretan con las reacciones 1c), 3), 9) y 10), mecanismo que en ausencia de oxígeno prevé una eficiencia cuántica de 4 moléc./hv. A 334 nm la energía de la radiación es de 85,6 kcal/E y entonces son energéticamente posibles los procesos B), D) y E) de la Tabla II y en los cuales no se con-

serva el spin. La reacción B) se excluye porque, en ausencia de oxígeno, la presencia de gases inertes, capaces de desactivar al O^1D no tiene ninguna influencia. Quedan entonces como posibles los procesos primarios D) y E) que son cinéticamente indistinguibles. De acuerdo con la investigaciones realizadas en la zona de transición y hasta longitudes de onda próximas a 334 nm, la baja eficiencia cuántica de formación de $O_2^1\Delta_g$ no alcanzaría para explicar el valor 4 moléc./hv. Queda entonces como posible que el O_2 excitado sea el $^1\Sigma_g^+$. La ecuación de velocidad a 334 nm está sólidamente establecida desde el punto de vista experimental. Sin embargo su interpretación final con respecto al proceso primario queda aún por aclararse.

Con excepción de las reacciones 4) en las que participa el O_2^* , cuya naturaleza no está definida, el resto de los procesos elementales del mecanismo general ha sido estudiado mediante el uso de técnicas especiales.



Fue estudiada por Biedenkapp y Bair [1970] mediante la fotólisis flash de mezclas de O_3 -He midiendo la desaparición de O_3 a tiempos muy cortos. Gilpin y otros [1971] midieron por espectroscopía de emisión la desaparición del O^1D generado en la fotólisis flash de ozono. Baiamonte y otros [1971] estudiaron por espectroscopía de absorción la formación de O_2 vibracionalmente excitado producido según 2a) en la fotólisis flash de ozono. Del análisis de sus resultados concluyen que la reacción importante es la 2b). Giachiardi y Wayne [1972] fotolizaron ozono a 254 nm en un sistema de flujo midiendo por absorción a 253,7 nm el consumo de O_3 y, por fluorescencia de resonancia, el O producido. De sus resultados concluyen que el 66% de la reacción transcurre según 2a). Arnold y Comes [1980] fotolizaron ozono con un láser pulsado a 300 nm midiendo la concentración de O por absorción atómica a 130 nm resuelta en el tiempo, y la del ozono por absorción a 289,4 nm. De sus experimentos calculan el 50% para cada una lo que está de acuerdo con los resultados de la cinética clásica cuando se analizan los resultados en presencia de mucho oxígeno, en cuyo caso adquiere mucha importan-

cia la concentración de O, y, por lo tanto, la reacción 10) (Cobos y otros [1983]).

• Reacción 3) $O_2^1\Delta_g + O_3 \rightarrow 2 O_2 + O$

Es endotérmica en cerca de 3 kcal/mol, no obstante lo cual la larga vida media del $O_2^1\Delta_g$ y su resistencia a la desactivación por colisión en fase gaseosa hacen que su destino final sea descomponer ozono. Mc Neal y Cook [1967] a temperatura ambiente, y Clark, Jones y Wayne [1970] entre 195 y 439 K, la midieron usando una técnica de flujo. Prepararon $O_2^1\Delta_g$ mediante una descarga de alta frecuencia en una corriente de oxígeno y midieron su concentración por ionización mediante radiación de resonancia de Ar, y la del ozono ópticamente por absorción. Mc Neal y Cook observaron además que el agregado de gases inertes prácticamente no afectaba la concentración del $O_2^1\Delta_g$. Arnold y Comes [1980] produjeron el $O_2^1\Delta_g$ por fotólisis flash de ozono mediante un láser a 300 nm midiendo la concentración transiente de O^3P por absorción de resonancia a 130 nm resuelta en el tiempo y la del ozono por absorción a 289,4 nm.

• Reacción 6) $O^1D + M \rightarrow O + M$

Representa la desactivación del O electrónicamente excitado por cualquier molécula M (He, Ar, N_2 , CO_2 , etc.) presente en el sistema. En los últimos años se han realizado una gran cantidad de medidas directas. Para la obtención de O^1D se ha utilizado la fotólisis de O_2 a 147 nm (Young y otros [1968], Noxon [1970], Lowenstein [1971], Clark y Noxon [1972]), la fotólisis del ozono a 253,7 nm (De More [1970], Scott y Cvetanovic [1971], Gauthier y Snelling [1971]), la fotólisis del N_2O a 213,9 nm (Paraskevopoulos y Cvetanovic [1969]), la fotólisis del NO_2 a 228,8 nm (Preston y Cvetanovic [1966]) y la del CO_2 a 146 nm (Slanger y Black [1971], Clark y Noxon [1972]). El proceso de desactivación se siguió midiendo el decaimiento de la emisión a 630 nm correspondiente a la transición $O^1D \rightarrow O^3P$, Noxon [1970], o la emisión a 760 nm que corresponde a la transición $O_2^1\Sigma_g^+ \rightarrow O_2^3\Sigma_g^-$ del O_2 excitado por colisión con el O^1D (Young y Black [1967], Lowenstein [1971]) o por intercambio isotópico (Preston y Cvetanovic [1966]).

• Reacción $O + O_3 \rightarrow 2 O_2$

Es exotérmica en 93,7 kcal/mol que deben distribuirse en las dos moléculas de oxígeno. De acuerdo con la fotólisis a 600 nm las moléculas así producidas no descomponen ozono. Lundell, Ketcheson y Schiff [1969] realizaron medidas directas usando una técnica de flujo para producir átomos de O por descomposición térmica de N_2O mediante un manguito de Nernst. La concentración de O a lo largo del reactor se midió por quimiluminiscencia de la reacción $O + NO$. Krezensky y otros [1971] fotolizaron mezclas de O_3 y COS con radiación de $\lambda > 430$ nm midiendo la competencia entre O_3 y COS por los átomos de oxígeno producidos. Husain y otros [1973] usaron la fotólisis flash de ozono midiendo la concentración de los átomos de O por absorción a 130 nm resuelta en el tiempo. Arnold y Comes [1979] fotolizaron O_3 con un láser a 600 nm a temperaturas comprendidas entre 261 y 335 K midiendo la concentración de O por absorción a 130 nm y la del O_3 a 289,4 nm resueltas en el tiempo.

• Reacción 7a) $O^1D + O_2 \rightarrow O + O_2^1\Sigma_g^+$
7b) $\rightarrow O + O_2$

La reacción 7a) fue medida por varios investigadores. La producción de O^1D se realizó por fotólisis de O_2 a 147 nm o de O_3 a 253,7 nm. Usaron la primera fuente Young y Black [1967], Izod y Wayne [1968] quienes midieron la producción del $O_2^1\Sigma_g^+$ por la emisión a 760 nm correspondiente a la transición $O_2^1\Sigma_g^+ \rightarrow O_2^3\Sigma_g^-$. Noxon [1970] midió además la producción y decaimiento del O^1D por su emisión a 630 nm. Lee y Slanger [1978] fotolizaron O_2 a 147-170 nm mediante un láser y midiendo el decaimiento del O^1D por su emisión a 630 nm y la formación del $O_2^1\Sigma_g^+$ por su emisión a 760 nm. Gauthier y Snelling [1970] usaron la fotólisis del O_3 a 253,7 nm midiendo la emisión a 760 nm. Los resultados indican que más del 85% de la reacción transcurre por 7a).

• Reacción 8a) $O_2^1\Sigma_g^+ + O_3 \rightarrow 2 O_2 + O$
8b) $\rightarrow O_2 + O_3$

Gilpin y otros [1971] fotolizaron ozono en presencia de oxígeno en la zona 237,5-262,5 nm observando el decaimiento de la emisión a 760 nm característica del $O_2^1\Sigma_g^+$ formado. Izod y Wayne [1969] y Slanger y Black [1979]

obtuvieron el $O_2^1\Sigma_g^+$ por reacción entre O_2 y O^1D preparado por fotólisis de O_2 a 147 nm en un sistema de flujo. Su posterior reacción con O_3 la siguieron por decaimiento en el tiempo de la emisión a 760 nm. De los resultados surge que por lo menos 2/3 de la reacción 8) transcurre por 8a).

- Reacciones de desactivación por colisiones en fase gaseosa de las especies excitadas $O_2^1\Delta$ y $O_2^1\Sigma_g$ son muy lentas para tener un significado en la descomposición del ozono.

- Reacción $O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$

Es la reacción más importante por la que se forma ozono en la atmósfera. Kaufman y Kelso [1967] la investigaron utilizando una técnica de flujo generando los átomos de O por descomposición térmica de ozono y midiendo su decaimiento por quimiluminiscencia de NO_2^* a $\lambda > 400$ nm generada por la reacción $O + NO$. Estudiaron el efecto de $M = He, Ar, N_2$ y CO_2 . Mulcahy y Williams [1968] la estudiaron con la misma técnica entre 213 y 386 K. Huie y otros [1972] generaron los átomos de oxígeno por fotólisis flash de mezclas de O_2 -Ar $\lambda > 105$ nm midiendo su decaimiento por fluorescencia de resonancia a 130 nm a temperaturas entre 200 y 346 K y el efecto del agregado de He, Ar y N_2 a 298 K. Slinger y Black [1970] produjeron los átomos de O por fotólisis de O_2 a 147 nm midiendo su decaimiento en el tiempo por fluorescencia de resonancia a 130 nm en presencia de Ar y de N_2 . Arnold y Comes [1979] generaron los átomos de O por fotólisis de O_3 a $\lambda > 600$ nm midiendo su decaimiento en el tiempo a temperaturas comprendidas entre 262 y 318 K por absorción atómica a 130 nm, y el O_3 formado por absorción a 289,4 nm. Klais y otros [1980] reinvestigaron la influencia de la temperatura entre 219 y 368 K fotolizando O_2 a $\lambda > 170$ nm y midiendo el O por fluorescencia a 130 nm, resuelta en el tiempo.

De todo lo expuesto se concluye que, en líneas generales, la descomposición térmica y la fotoquímica en luz visible están aclaradas satisfactoriamente y las constantes de velocidad de sus reacciones parciales medidas individualmente. A 253,7 y a 313 nm la mayor parte de los procesos elementales han

sido medidos en forma directa. Sin embargo, queda sin aclararse la naturaleza del O_2^* generado en la reacción 2a). En la zona comprendida entre 300 y 330 nm aún no está determinada con precisión la eficiencia cuántica de formación del $O(^1D)$ ni la del $O_3(^1\Delta_g)$ y, por lo tanto, tampoco su relación en función de la longitud de onda. A 334 nm no se producen átomos de $O(^1D)$ lo que está de acuerdo con la cinética clásica. Los resultados experimentales se interpretan mediante la formación de una molécula de oxígeno activada capaz de descomponer ozono y que podría ser alguno de los estados electrónicos más bajos $^1\Delta_g$ o $^1\Sigma_g$ y la situación está, hasta el momento, sin aclararse.

Bibliografía

- AMIMOTO S. T., FORCE A. P., WIESENFELD J. R. y YOUNG R. H. Direct observation of $O(^3P_j)$ in the photolysis of O_3 at 248 nm. *J. Chem. Phys.* 73, 1244-1247, 1980.
- ARMERDING W., COMES F. J. y SCHULKE B. $O(^1D)$ Quantum Yields of Ozone Photolysis in the UV from 300 to its Threshold at 35 nm. *J. Chem. Phys.* 99, 3137-3143, 1995.
- ARNOLD Y., COMES F. J. y MOORTGAT G. K. Laser flash photolysis quantum yield of (^1D) formation from ozone. *Chem. Phys.* 24, 211-217, 1977.
- ARNOLD I. y COMES F. J. Temperature dependence of the reactions $O(^3P) + O_3 \rightarrow 2 O_2$ and $O(^3P) + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$. *Chem. Phys.* 24, 231-239, 1979.
- ARNOLD I. y COMES F. J. Photolysis of ozone in the ultraviolet region. Reactions of $O(^1D)$, $O_2(^1D_g)$ and O_2^* . *Chem. Phys.* 47, 125-130, 1980.
- BAIAMONTE V. D., HATSHORN G. y BAIR E. J. Ozone Ultraviolet Photolysis II. Disposition of vibrational Energy. *J. Chem. Phys.* 55, 3617-3623, 1971.
- BALL S. M., HANCOCK G., MURPHY I. J. y RAYNER S. P. The relative quantum yields of $O_2(a^1\Delta_g)$ from the photolysis of ozone in the wavelength range $270 \leq \lambda \leq 329$ nm. *Geophys. Res. Lett.* 30, 2063-2066, 1993.
- BALL S. M. y HANCOCK G. The relative quantum yields of $O_2(a^1\Delta_g)$ from the photolysis of ozone at 227 K. *Geophys. Res. Lett.* 22, 1213-1216, 1995.
- BENSON S. y AXWORTHY A. E. Mechanism of the Gas Phase, Thermal Decomposition of

- Ozone. *J. Chem. Phys.* 26, 1718-1726, 1957.
- BERETTA U. y SCHUMACHER H. J. Die Photokinetik des Ozons. II. *Z. Phys. Chem.* 17, 417-428, 1932.
- BIEDENKAPP D. y BAIR E. J. Ozone Ultraviolet Photolysis I. The Effect of Molecular Oxygen. *J. Chem. Phys.* 52, 6119-6125, 1970.
- BROCK J. C. y WATSON R. T. Ozone photolysis: determination of the $O(^3P)$ quantum yield at 266 nm. *Chem. Phys. Lett.* 71, 371-375, 1980.
- CASTELLANO E. y SCHUMACHER H. J. Die Kinetik des photochemischen Zerfalles von Ozon in rot-gelbem Licht. *Z. Phys. Chem. N. F.* 34, 198-212, 1962.
- CASTELLANO E. y SCHUMACHER H. J. Die Kinetik und der Mechanismus des photochemischen Ozonzerfalles im Licht der Wellenlaenge 313 m μ . *Z. Phys. Chem. N. F.* 65, 62-85, 1969.
- CASTELLANO E. y SCHUMACHER H. J. Die Kinetik und der Mechanismus des photochemischen Ozonzerfalles im Licht der Wellenlaenge 3340 Å. *Z. Physik. Chem. N. F.* 83, 54-63, 1973.
- CLARK I. D., JONES I. T. N. y WAYNE R. P. The kinetics of the reaction between $O_2(a^1\Delta_g)$ and ozone. *Proc. Roy. Soc. (Londres)* 317, 407-416, 1970.
- CLARK I. D. y NOXON J. F. Optical Emission from $O(^1D)$ and $O_2(b^1\Sigma_g^-)$ in Ultraviolet Photolysis of O_2 and CO_2 . II. *J. Chem. Phys.* 57, 1033-1038, 1972.
- COBOS C. J., CASTELLANO E. y SCHUMACHER H. J. La fotólisis del ozono a 313 nm. *An. Asoc. Quím. Argent.* 75, 429-438, 1984.
- COBOS C. J., CASTELLANO E. y SCHUMACHER H. J. The kinetics and the mechanism of ozone photolysis at 253,7 nm. *J. Photochem.* 21, 291-312, 1983.
- DE MORE W. B. y RAPER O. F. Reaction of $O(^1D)$ with Nitrogen. *J. Chem. Phys.* 37, 2048-2052, 1962.
- DE MORE W. B. y RAPER O. F. Primary Processes in Ozone Photolysis. *J. Chem. Phys.* 44, 1780-1783, 1966.
- DE MORE W. B. $O(^1D)$ Quenching Efficiency of O_2 Relative to Other Gases. *J. Chem. Phys.* 52, 4309-4310, 1970.
- ELLENRIEDER G., CASTELLANO E. y SCHUMACHER H. J. Die Kinetik und der Mechanismus des Photochemischen Ozonzerfalles im Licht der Wellenlaenge 2537 Å. *Z. Phys. Chem. N. F.* 76, 240-257, 1971.
- FAIRCHILD C. E., STONE E. J. y LAWRENCE G. M. Photofragment spectroscopy of ozone in the uv region 270-310 nm and 600 nm. *J. Chem. Phys.* 69, 2632-2638, 1978.
- GAUTHIER M. y SNELLING D. R. Formation of singlet molecular oxygen from the ozone photochemical system. *Chem. Phys. Lett.* 5, 93-96, 1970.
- GAUTHIER M. y SNELLING D. R. Mechanism of Singlet Molecular Oxygen Formation from Photolysis of ozone at 2537 Å. *J. Chem. Phys.* 54, 4317-4325, 1971.
- GIACCHIARDI D. J. y WAYNE R. P. The photolysis of ozone by ultraviolet radiation. VI. Reactions of $O(^1D)$. *Proc. Roy. Soc. (Londres)* A 330, 131-146, 1972.
- GILPIN R., SCHIFF H. I. y WELGE K. H. Photodissociation of O_3 in the Hartley Band. Reactions of $O(^1D)$ and $O_2(^1\Delta_g^+)$ with $O(^1D)$ and $O_2(^1\Delta_g^*)$ with O_3 and O_2^* . *J. Chem. Phys.* 55, 1087-1093, 1971.
- GLISSMAN A. y SCHUMACHER H. J. Der thermische Ozonzerfall. *Z. Phys. Chem.* 21, 323-348, 1933.
- GREENBLATT G. D. y WIESENFELD J. R. Time-resolved resonance fluorescence studies of $O(^1D)$ yields in the photodissociation of O_3 at 248 and 308 nm. *J. Chem. Phys.* 78, 4924-4928, 1983.
- HEIDNER R. F., HUSAIN D. y WIESENFELD J. R. Kinetic study of electronically excited oxygen atoms $O(2^1D_2)$ by time-resolved atomic absorption spectroscopy in the vacuum ultraviolet ($\lambda = 115.2$ nm, $O(3^1D_2 \leftarrow 2^1D_2)$). *Chem. Phys. Lett.* 16, 530-533, 1972.
- HEIDT L. J. y FORBES G. Photolysis of Dry Ozone at $\lambda=208$, $\lambda=254$ and $\lambda=280$ m μ . I. Quantum Yields. *J. Am. Chem. Soc.* 56, 2365-2368, 1934.
- HUIE L. J., HERRON J. T. y DAVIES D. D. Absolute Rate Constants for the Reaction $O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$ over the Temperature Range 200-346 K. *J. Phys. Chem.* 76, 2653-2658, 1972.
- HUSAIN D., KIRSCH L. J. y DONOVAN R. J. A kinetic study of $O(2^3P)$ by atomic absorption spectroscopy following the flash photolysis of ozone. *J. Photochem.* 1, 69-73, 1972-1973.
- IZOD T. P. J. y WAYNE R. P. The formation, reaction and deactivation of $O_2(^1\Sigma_g^+)$. *Proc. Roy. Soc. (Londres)* A308, 81-94, 1968.
- JAHN S. Beitrage zur Kenntnis des Ozons. *Z. Anorg. Chem.* 48, 260-293, 1906.
- JONES I. T. N. y WAYNE R. P. The photolysis of ozone by ultraviolet radiation. IV. Effect of photolysis wavelength on primary step. *Proc. Roy. Soc. (Londres)* A 319, 273-287, 1970.
- KAJIMOTO A. y CVETANOVIC R. J. Temperature

- dependence of $O(^1D)$ production in the photolysis of ozone at 313 nm. *Chem. Phys. Lett.* 37, 533-536, 1976.
- KATAKIS D. y TAUBE H. Some Photochemical Reactions of O_3 in the Gas Phase. *J. Chem. Phys.* 36, 416-422, 1962.
- KAUFMAN F. y KELSO J. R. M Effect in the Gas-Phase Recombination of O with O_2 . *J. Chem. Phys.* 46, 4541-4544, 1967.
- KISTIAKOWSKY G. Ozonzeffall in rotem Lichte. *Z. Phys. Chem.* 117, 337-360, 1925.
- KLAIS O., ANDERSON P. C. y KURYLO M. J. A Reinvestigation of the Temperature Dependence of the Rate Constant for the reaction $O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$ (for $m = O_2, N_2$ and Ar) by the Flash Photolysis Resonance Fluorescence Technique. *Int. J. Chem. Kinet.* 12, 467-482, 1971.
- KREZENSKY D. C., SIMONAITIS R. y HEICKLEN J. The reactions of $O(^3P)$ with ozone and carbonyl sulfide. *Int. J. Chem. Kinet.* VI, 467-482, 1971.
- LEE L. C. y SLANGER T. G. Observations on $O(^1D \leftarrow ^3P)$ and $O_2(b^1\Sigma_g^+ \leftarrow X^3\Sigma_g^-)$ following O_2 photodissociation. *J. Chem. Phys.* 69, 4053-4060, 1978.
- LIN C. L. y DE MORE W. B. $O(^1D)$ production in ozone photolysis near 3600 Å. *J. Photochem.* 2, 161-164, 1973.
- LISSI E. y HEICKLEN J. The photolysis of Ozone. *J. Photochem.* 1, 39-68, 1972/73.
- LOWENSTEIN M. Relative Quenching Rates of $O(^1D)$ by CO_2, N_2 and O_2 . *J. Chem. Phys.* 54, 2282-2283, 1971.
- LUNDELL D. R., Ketcheson R. D. y Schiff H. I. The production of $O(^3P)$ atoms, free from excited molecules and their reaction with O_3 . *Twelfth Symposium (International) on Combustion 307-311, 1969, The Combustion Institute, Pittsburgh, Penna, U. S. A.*
- MCCRUMB J. L. y KAUFMAN F. Kinetics of the $O + O_3$ Reaction. *J. Chem. Phys.* 57, 1270-1276, 1972.
- MCGRATH W. D. y NORRISH R. G. W. Influence of water on the photolytic decomposition of ozone. *Nature* 182, 225, 1958.
- MCNEAL R. J. y COOK G. R. Photoionization of Electronically Excited Oxygen: Rate of the Reaction $O_2(^1\Delta_g) + O_3 \rightarrow 2 O_2 + O^*$. *J. Chem. Phys.* 47, 5385-5389, 1967.
- MOORE D. S., BOMSE D. S. y VALENTINI J. J. Photofragment spectroscopy and dynamics of the visible photodissociation of ozone. *J. Chem. Phys.* 79, 1745-1757, 1983.
- MOORGAT G. K. y WARNECK P. Relative $O(^1D)$ Quantum Yield in the near UV Photolysis of Ozone at 298 K. *Z. Naturforsch.* 30a, 835-844, 1975.
- MULCAHY M. F. R. y WILLIAMS D. J. Kinetics of Combination of Oxygen Atoms with Oxygen Molecules. *Trans. Farad. Soc.* 64, 59-70, 1968.
- NORRISH R. G. W. y WAYNE R. P. The photolysis of ozone by ultraviolet radiation. *Proc. Roy. Soc. (Londres) A* 288, 200-211, 1965.
- NOXON J. F. Optical Emission from $O(^1D)$ and $O_2(b^1\Sigma_g^-)$ in Ultraviolet Photolysis of O_3 and CO_2 . *J. Chem. Phys.* 52, 1852-1873, 1970.
- PARASKEVOPOULOS G. y CVETANOVIC R. J. Competitive Reactions of the Excited Oxygen Atoms $O(^1D)$. *J. Am. Chem. Soc.* 91, 7572-7577, 1969.
- PHILEN D. L., WATSON R. T. y DAVIS D. D. A quantum yield determination of $O(^1D)$ production from ozone via laser flash photolysis. *J. Chem. Phys.* 67, 3316-3321, 1977.
- PRESTON K. F. y CVETANOVIC R. J. Collisional Deactivation of Excited Oxygen Atoms in the Photolysis of NO_2 at 2288 Å. *J. Chem. Phys.* 45, 2888-2892, 1966.
- SCHUMACHER H. J. The mechanism of the photochemical decomposition of ozone. *J. Am. Chem. Soc.* 52, 2377-2391, 1930.
- SCHUMACHER H. J. Die Photokinetik des ozons. I. Die Zerfall in Rotem Lichte. *Z. Physik. Chem.* 17, 405-416, 1932.
- SCOTT P. M. y CVETANOVIC R. J. Relative Rate Constants for Reactions of $O(^1D)$ Atoms Generated by Flash Photolysis of ozone. *J. Chem. Phys.* 54, 1440-1445, 1971.
- SIMONAITIS R., BRASLAVSKY S., HEICKLEN J. y NICOLET M. Photolysis of O_3 at 3130 Å. *Chem. Phys. Lett.* 19, 601-603, 1973.
- SLANGER T. G. y BLACK G. The CO_2 Photolysis Problem. *J. Chem. Phys.* 54, 1889-1898, 1971.
- SLANGER T. G. y BLACK G. Reaction Rate Measurements of $O(^3P) + NO + M \rightarrow NO_2 + M$. *J. Chem. Phys.* 53, 3717-3721, 1970.
- SLANGER T. G. y BLACK G. Interactions of $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ with $O(^3P)$ and O_3 . *J. Chem. Phys.* 70, 3434-3438, 1979.
- SPARKS R. K., CARLSON L. R., SHOBATAKE K. KOWALCZYK M. L. y LEE V. T. Ozone photolysis: a determination of the electronic and vibrational state distribution of primary products. *J. Chem. Phys.* 72, 1401-1402, 1980.
- YOUNG R. A. y BLACK G. Deactivation of $O(^1D)$. *J. Chem. Phys.* 47, 2311-2318, 1967.
- YOUNG R. A., BLACK G. y SLANGER T. G. Reaction and Deactivation of $O(^1D)$. *J. Chem. Phys.* 49, 4758-4768, 1968.

Manuscrito recibido en febrero de 1999.

PRESENTACIÓN DEL DR. EDUARDO H. CHARREAU COMO ACADÉMICO TITULAR

Pedro Cattaneo

El Dr. Eduardo Hernán Charreau nació en Buenos Aires el 27 de mayo de 1940. Obtuvo el título de Licenciado en Ciencias Químicas en 1962 en la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires y el de Doctor en Química en 1965 en la misma Universidad. Inició su carrera docente como ayudante alumno de Química Biológica en 1960 pasando por todas las categorías docentes hasta ser designado en 1975 Profesor Titular del Departamento de Química Biológica de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires, posición que mantiene en la actualidad.

El Dr. Charreau recibió su entrenamiento Post-Doctoral como becario del Fogarty International Program del National Institutes of Health (USA), trabajando en el Departamento de Química Biológica de la Facultad de Medicina de Harvard con el Profesor Claude Villee.

De regreso a la Argentina en 1969, se incorporó a la Carrera del Investigador del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas y comenzó a trabajar en el Instituto de Biología y Medicina Experimental fundado y dirigido por el Profesor Bernardo Houssay. En dicho Instituto, el Dr. Charreau estableció una sección dedicada al estudio de aspectos fisiológicos y moleculares del mecanismo de acción de hormonas esteroideas. Ese laboratorio, se transformó rá-

pidamente en el lugar de trabajo de muchos jóvenes argentinos que retornaban al país luego de entrenamientos posdoctorales en prestigiosos centros extranjeros y en un centro de referencia en el área de endocrinología molecular en América Latina. Muchos graduados que recibieron entrenamiento en dicho laboratorio son hoy investigadores exitosos en el área.

El Dr. Charreau fue designado Director del Instituto de Biología y Medicina Experimental en 1993, posición que aún ejerce.

Durante las etapas iniciales de su carrera científica, trabajó intensamente en el campo de la biosíntesis y metabolismo de hormonas esteroideas. Encontró nuevos caminos metabólicos en tejidos normales y patológicos y describió por primera vez algunos mecanismos moleculares inducidos por la insulina y la prolactina sobre el metabolismo esteroideo de las células de Leydig y luteales como también en las glándulas sexuales accesorias. Otro aspecto importante de su labor científica lo constituye el trabajo pionero de la solubilización y caracterización del receptor de la hormona luteinizante y la participación de la hidroximetil glutaril CoA reductasa en el fenómeno de desensibilización de las células intersticiales. Un aspecto práctico relacionado a esta temática de investigación lo constituye su descubrimiento que el síndrome de resistencia del ovario es causado por anticuerpos circulantes que afectan al receptor de la hormona folículo estimulante, modificando la hipótesis de la etiología de esta enfermedad sugiriendo su naturaleza autoinmune. Más recientemente, su grupo de trabajo se ha inte-

Presentación realizada el 4 de julio de 1997.

resado en el mecanismo de acción de las hormonas progestacionales como promotores de la proliferación celular. Desde 1986 su grupo de trabajo ha desarrollado y caracterizado un modelo de carcinogénesis mamaria inducido por prostágenos que expresa todo el espectro de las manifestaciones proliferativas: lesiones preneoplásticas, tumores hormono dependientes y sus correspondientes variantes autónomas al tratamiento hormonal constituyendo un modelo ideal para estudiar los mecanismos involucrados en la transición tumoral a la independencia hormonal.

Usado este modelo, han claramente demostrado que los prostágenos pueden producir sus efectos proliferativos a través de la regulación de cuatro familias de moléculas y sus respectivos caminos de señalización intracelular: aumentando la síntesis de los factores mitogénicos similares a la insulina (IGF I y II) y heregulina; sobreexpresando los receptores con actividad de tirosina quinasa tipo I (erbB2, 3 y 4), su heterodimerización y fosforilaciones y produciendo una marcada disminución en la expresión de la familia de inhibidores del crecimiento autocrino, los factores de crecimiento transformante tipo beta. Los cambios observados en la expresión de estas moléculas regulatorias y sus receptores permiten también explicar alguno de los mecanismos involucrados en la transición a la independencia hormonal.

El Dr. Charreau ha publicado alrededor de doscientos trabajos en prestigiosas revistas internacionales y ha participado en numerosos congresos nacionales e internacionales incluyendo conferencias como orador principal en congresos mundiales.

El profesor Charreau ha establecido una activa escuela de endocrinología molecular que produjo un marcado impacto en el desarrollo científico del área en el país. Más de cincuenta graduados argentinos y latinoamericanos recibieron entrenamiento en su laboratorio y dieciseis realizaron sus tesis doctorales bajo su dirección.

El Dr. Charreau ha participado activamente en la promoción de actividades científicas de intercambio internacional. Ha sido designado en numerosas oportunidades consultor de los Institutos Nacionales de la Salud de Estados Unidos de Norteamérica, de la Organización Mundial de la Salud, del Organismo Mundial de Energía Atómica y de centros científicos de las universidades de Oslo, Porto Alegre, Sao Paulo, Montevideo. Ha coordinado exitosamente un programa de colaboración científica entre Argentina y Brasil que fue posteriormente extendido al resto de los países de Latino América. Ha sido también el representante argentino en el International Centre for Genetic Engineering and Biotechnology en Italia, es coordinador local del Fogarty International Fellowship Program y de la America's Reproductive Biology Network, consejero externo del programa de Biología de la Reproducción de la Pennsylvania University y miembro del Comité de Selección de Becas Post-doctorales de la PEW Charitable Foundation. Es Vicepresidente de la Federación Panamericana de Asociaciones para el Avance de las Ciencias (Interciencia Association), Presidente de la Asociación Argentina para el Progreso de las Ciencias, Presidente de la Fundación Instituto de Biología y Medicina Experimental, Presidente de la Fundación Lucio Cherny. Ha sido Presidente de la Sociedad Argentina de Biología y de la Sociedad Argentina de Investigación Clínica. Como resultado de sus logros científicos o por su trayectoria, ha recibido premios de la Academia Nacional de Medicina, la Sociedad Argentina de Endocrinología, la Asociación Química Argentina, la Fundación Konex, el Centro de Estudios para la Industria Farmacéutica Argentina, la Cámara Argentina de Especialidades Medicinales, la Fundación Antorchas, el Superior Gobierno de la Nación y la Third World Academy of Sciences.

Como su ex-profesor es para mí un grato honor, dar la palabra al nuevo académico Dr. Eduardo Hernán Charreau.

FACTORES DE CRECIMIENTO COMO INTERMEDIARIOS DE LA ACCIÓN DE ESTEROIDES EN LA PROLIFERACIÓN CELULAR

Eduardo H. Charreau

Instituto de Biología y Medicina Experimental, CONICET y Departamento de Química Biológica, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires.

Resumen

En el presente estudio se investigó la relación existente entre las vías de señalización de la progesterona y del factor de crecimiento heregulina (HRG) en tumores mamarios.

Se utilizó un modelo experimental de carcinogénesis hormonal en el cual el progestágeno sintético acetato de medroxiprogesterona (MPA) indujo adenocarcinomas mamarios en ratones hembras del tipo Balb/c. MPA produjo una regulación *in vivo* de la expresión del mRNA de HRG en las líneas tumorales progestágeno-dependientes (HD). La progresión de los tumores mamarios a un fenotipo progestágeno-independiente (HI) estuvo acompañada de una alta expresión constitutiva de HRG. El mensaje de HRG fue identificado en las células del epitelio tumoral y no en los fibroblastos adyacentes. Se utilizaron los cultivos primarios de las células epiteliales malignas de una línea tumoral HD para investigar la participación de HRG en la proliferación celular. El HRG indujo un potente efecto proliferativo en estas células y potenció los efectos mitogénicos de MPA. Al bloquear la síntesis de HRG endógena por oligodeoxinucleótidos antisentido (ASODN) para mRNA HRG se inhibió el crecimiento celular inducido por MPA, indicando así que la heregulina actúa como mediadora del crecimiento celular inducido por MPA. En las células HD se encontraron altos niveles de expresión de ErbB-2 y ErbB-3 y bajos niveles de ErbB-4. El tratamiento de estas células con MPA o HRG dio como resultado fosforilación en tirosina de ErbB-2 y ErbB-3. Además, se inhibieron los efectos proliferativos de HRG y MPA cuando se trató a las células con ASODN para mRNA ErbB-2, proporcionando así evidencia de un papel crítico del ErbB-2 en el crecimiento inducido por HRG. Finalmente, el bloqueo de la expresión del receptor del factor de crecimiento semejante a la insulina tipo 1 (IGF-IR) con ASODN dio como resultado la inhibición total del efecto proliferativo de HRG, demostrando así que se requiere un IGF-IR funcional para manifestar la actividad mitogénica de HRG. Estos resultados proporcionan la primera evidencia de interacción entre la progesterona y las rutas de transducción de señales HRG/ErbB en el cáncer de mama y la primera demostración de la necesidad de la presencia del receptor de IGF-I para observar los efectos proliferativos de la heregulina.

Abstract

The present study addressed links between progestin and heregulin (HRG) signaling pathways in mammary tumors. An experimental model of hormonal carcinogenesis, in which the synthetic progestin medroxyprogesterone acetate (MPA)

Conferencia pronunciada en su incorporación como Académico Titular, el 4 de julio de 1997.

induced mammary adenocarcinomas in female Balb/c mice, was used. MPA induced an *in vivo* up-regulation of HRG mRNA expression in progestin-dependent (HD) tumor lines. Mammary tumor progression to a progestin-independent (HI) phenotype was accompanied by a high constitutive expression of HRG. The HRG message arose from the tumor epithelial cells. Primary cultures of malignant epithelial cells from a HD tumor line were used to investigate HRG involvement on cell proliferation. HRG induced a potent proliferative effect on these cells and potentiated MPA mitogenic effects. Blocking endogenous HRG synthesis by antisense oligodeoxynucleotides (ASODNs) to HRG mRNA inhibited MPA-induced cell growth, indicating that HRG acts as a mediator of MPA-induced growth. High levels of ErbB-2 and ErbB-3 expression and low ErbB-4 levels were found in HD cells. Treatment of these cells with either MPA or HRG resulted in tyrosine phosphorylation of both ErbB-2 and ErbB-3. Furthermore, both HRG and MPA proliferative effects were abolished when cells were treated with ASODNs to ErbB-2 mRNA, providing evidence for a critical role of ErbB-2 in HRG-induced growth. Finally, blocking type I insulin-like growth factor receptor (IGF-IR) expression with ASODN resulted in the complete inhibition of HRG proliferative effect, demonstrating that a functional IGF-IR is required for HRG mitogenic activity. These results provide the first evidence of interactions between progestins and HRG/ErbB signal transduction pathways in mammary cancer and the first demonstration that IGF-IR is required for HRG proliferative effects.

Introducción

La familia de las heregulinas o del factor de diferenciación Neu (NDF) comprende una serie de polipéptidos que comparten una fracción de estructura similar al factor de crecimiento epidérmico (EGF) que actúa como dominio de enlace con receptores (Peles y Yarden, 1993; Wen y al., 1994). De acuerdo con la estructura de esta región, se pueden distinguir dos subclases principales de variantes de HRG, alfa y beta (Carraway y Cantley, 1994). HRG ejerce una variedad de acciones fisiológicas mediante una señalización combinatoria única. Dos miembros de la familia de receptores con actividad de quinasas de tirosina-tipo 1 (RTKs-I), el ErbB-3 y el ErbB-4 actúan como mediadores de funciones de la HRG (Carraway y Cantley 1994). Los otros miembros de la familia de las RTKs-I, ErbB-1 (o EGF-R) y ErbB-2 son los co-receptores (Pinkas-Kramarski et al., 1997). La activación de RTKs - I mediante HRG inicia las cascadas de transducción de señales involucradas en las respuestas celulares tales como la proliferación y la diferenciación. El tratamiento con HRG de las células cancerosas mamarias induce la activación de las quinasas Erk/MAP (Marte et al., 1995 A, Sepp-Lorenzino et al., 1996) quinasas Jnk/SAP (quinasas de proteínas activadas por

stress) (Amundadottir y Leder, 1998), quinasas p70/p85 S6 (Marte et al., 1995^a) y la fosfoinositol 3 -quinasa (PI-3K) (Sepp-Lorenzino et al., 1996, Amundadottir y Leder, 1998).

Es particularmente interesante el papel del ErbB-3 en la activación de PI-3K, ya que ErbB-3 posee la capacidad única entre RTKs-I de promover su unión con la subunidad reguladora p85 de PI-3K (Carraway y Cantley, 1994, Fedi et al., 1994, Graus-Porta et al., 1997). La capacidad de ErbB-3 para asociarse con PI-3K le otorga a este receptor la posibilidad de compartir rutas de señalización con factores de crecimiento semejantes a la insulina (IGFs) porque la activación del receptor IGF tipo 1 da como resultado la fosforilación en tirosina de la proteína IRS-1 que a su vez se une a p85 y provoca su activación (Backer et al., 1993).

Los efectos biológicos de HRG presentan variaciones que dependen del tipo celular, la isoforma de HRG, y los complementos celulares de RTKs-I disponibles para componer heterodímeros funcionales. Algunas isoformas de la HRG son conocidas por inducir la detención del crecimiento y la diferenciación de las células epiteliales mamarias, mientras que otras células mamarias responden mitogénicamente (Yang et al., 1995, Marte et al., 1996b, Ram et al., 1995). Se han informa-

do también, efectos estimulatorios (Holmes et al., 1992, Lewis et al., 1996) e inhibitorios (Peles et al., 1992; Bacus et al., 1993; Culouscou et al., 1993) de HRG en la proliferación de las líneas celulares de cáncer mamario, expresando difentes niveles de ErbB-2. Además se ha encontrado un efecto bifásico de HRG en la proliferación de células que sobreexpresan ErbB-2. En la línea celular BT-474, HRG en bajas dosis induce el crecimiento celular y en dosis elevadas inhibe la proliferación (Grunt et al., 1995). Se amplió la evidencia de la participación de la HRG en la carcinogénesis mamaria por la sobreexpresión de HRG en ratones transgénicos (en estos ratones hembras, los adenocarcinomas mamarios surgen de manera estocástica luego de varias preñeces (Krane y Leder, 1996).

Se han descrito los enlaces entre la ruta de señalización HRG/ErbB-2 y el receptor de estrógeno (ER). El tratamiento de líneas celulares cancerosas mamarias hormonodependientes con HRG da como resultado una disminución de la expresión de ER (Saceda et al., 1996; Pietras et al., 1995). Sin embargo, es aún un punto de controversia si la desregulación de ER inducida por HRG es seguida por inducción (Pietras et al., 1995) o por inhibición (Saceda et al., 1996) de la actividad de ER. Por otra parte, el tratamiento de las células cancerosas mamarias con estrógenos da como resultado una disminución de la expresión de ErbB-2 (Grunt et al., 1995).

El objetivo del presente estudio fue el de investigar las interacciones entre los progestágenos y las rutas de señalización de la HRG usando el modelo bien caracterizado de carcinogénesis hormonal en el cual el progestágeno sintético acetato de medroxiprogesterona induce adenocarcinomas mamarios en ratones hembras Balb/c (Molinolo et al., 1987; Lanari et al., 1989). La mayoría de los tumores inducidos por MPA son de origen ductal, expresan altos niveles de receptores de progesterona y estradiol y se mantienen mediante trasplantes singeneicos en ratones tratados con MPA, demostrando un patrón de crecimiento progestágeno-dependiente (HD) (Lanari et al., 1989). Mediante trasplante a ratones libres de tratamiento se generaron variantes de tumores con un patrón de crecimiento independiente de MPA (HI). Estos tu-

moreos HI expresan el mismo contenido de ER y PR que sus correspondientes HD parentales (Lanari et al., 1989). Finalmente, MPA induce una pequeña cantidad de carcinomas mamarios lobulillares carentes de expresión de ER y PR y evidencian un comportamiento independiente de MPA (HI) (Molinolo et al., 1987; Lanari et al., 1989).

Encontramos que la expresión de HRG in vivo en tumores HD está bajo control de MPA. La progresión tumoral mamaria hacia un fenotipo hormono-independiente está acompañada por un expresión altamente constitutiva de HRG. Hemos utilizado cultivos primarios de células epiteliales de una línea tumoral HD para estudiar la participación de HRG en el crecimiento celular y demostrar que la HRG estimula la proliferación celular y puede potenciar los efectos proliferativos de MPA. El tratamiento con MPA y HRG de las células HD da como resultado una fosforilación en tirosina de ErbB-2 y ErbB-3. Hemos bloqueado la expresión de HRG y ErbB2 utilizando oligodeoxinucleótidos antisentido (ASODN) y hemos demostrado que la HRG actúa como mediador de la proliferación inducida por MPA y que el ErbB-2 es esencial en esta vía mitogénica. Finalmente hemos demostrado por primera vez, según nuestro conocimiento, la necesidad de la presencia del receptor del factor de crecimiento IGF-I para que se evidencie la actividad biológica de la heregulina .

Resultados

Expresión del mensajero de heregulina en líneas in vivo de tumores mamarios inducidos por MPA.

A fin de obtener sondas homólogas para el análisis de la expresión de heregulina en los tumores mamarios murinos, se clonaron dos fragmentos de HRG murino utilizando las técnicas de PCR y cDNAs obtenidos a partir de tumores HD de nuestro modelo experimental. El análisis secuencial de los fragmentos localizados en el dominio Ig (fragmento 1) y en el dominio de la cola citoplásmica (fragmento 2) demostraron un alto grado de homología con los genes de la rata (Wen et al., 1992) fragmento 1: 89%, fragmento 2: 92%

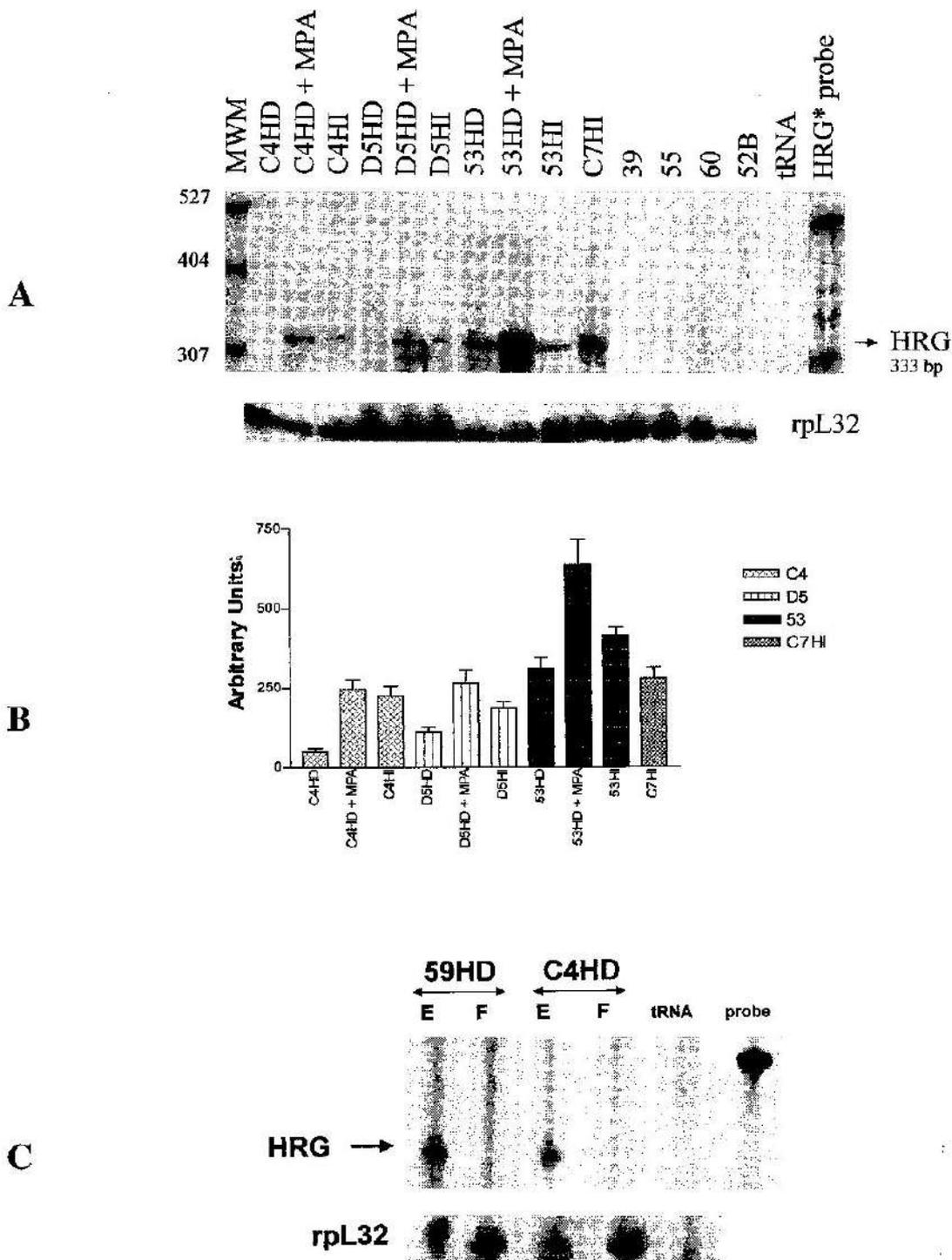


Fig. 1. Expresión de heregulina en adenocarcinomas mamarios inducidos por MPA. **A)** Treinta microgramos de RNA total fueron estudiados mediante la técnica de protección a RNAsas hibridizándolos con sondas para HRG y rpL32. El fragmento protegido para la ERG es de 333 bp y para rpL32 es de 76 bp. MWM: marcadores de peso molecular; +MPA: tumores en crecimiento en animales tratados con MPA. **B)** Cuantificación del mensajero para HRG. Las señales de las hibridizaciones fueron medidas densitométricamente y normalizadas con el control rpL32. El histograma representa los datos de cuatro experimentos con las correspondientes desviaciones estándar del promedio. **C)** Localización celular de HRG. Los ensayos fueron realizados con RNAs provenientes de cultivos de células epiteliales (E) y fibroblastos (F) de los tumores 59 y C4 HD.

y con genes de HRG humano (Lupu y Lippman 1993) fragmento 1: 83 % fragmento 2: 89%.

La expresión de HRG se estudió mediante ensayos de protección a la RNAsa utilizando el fragmento 1 como sonda. Esta sonda reconoce ambas isoformas de la heregulina.

En el presente estudio se incluyeron los tres tipos de tumores del modelo de carcinogénesis mamaria inducido por MPA ya mencionado.

La expresión *in vivo* del mRNA de HRG se encontró en líneas tumorales hormono dependiente C4, D5 y 53. Se detectó un aumento significativo del mensajero de 2 a 5 veces en tumores desarrollados en ratones tratados con MPA, en comparación con los mismos tumores desarrollados en ratones libres de tratamiento (Figura 1 A y B). El mensajero de HRG también se detectó en las variantes HI de origen ductal, con niveles similares a los observados en tumores HD desarrollados en ratones tratados con MPA (Figura 1 A y B). Sin embargo, el mensaje no fue evidenciado en las líneas HI de histología lobulillar 39,55,60 y 52B (Figura 1 A).

Localización celular del mensajero de heregulina .

A fin de identificar el origen celular de HRG, se investigaron los RNA obtenidos de cultivos primarios de células epiteliales y fibroblastos tumorales. La expresión de mRNA HRG se limitó a células de origen epitelial. En la Figura 1C se muestran los resultados representativos en tumores 59HD y C4HD.

Participación de HRG en la proliferación de los cultivos primarios de la línea tumoral C4HD.

La línea tumoral C4HD fue seleccionada para estudiar la participación de HRG en el crecimiento *in vivo*, porque ha sido extensamente caracterizada en relación a su respuesta al MPA y por su comportamiento proliferativo *in vitro* (Dran et al., 1995). Además la línea C4HD expresa el menor nivel de HRG endógeno entre las líneas HD estudiadas, posibilitando la detección de efectos bio-

lógicos cuando se añade HRG en forma exógena.

Expresión del receptor ErbB.

Primero investigamos los complementos celulares del receptor ErbB expresado en las células C4HD. Se realizó Western Blot en lisados de células C4HD con anticuerpos para ErbB-2, ErbB-3 y ErbB-4. Como control para los niveles de la expresión de ErbB-2 se usó la línea celular MCF-7 de cáncer de mama humano que contiene bajos niveles de ErbB-2. Las células C4HD expresaron significativamente niveles superiores de ErbB-2 que las células MCF-7 (de tres a cinco veces), comparables a las consideradas como sobreexpresión en líneas celulares de cáncer de mama humano (Figura 2) (Lupu y Lippman, 1993). Los niveles de ErbB-3 también fueron altos y comparables con la expresión de ErbB-2. Nuestro análisis de la expresión de ErbB-4 en estas células usando un panel de anticuerpos específicos para ErbB-4, indicó que la expresión de ErbB-4 fue significativamente menor que para ErbB-2 o ErbB-3.

HRG estimula la proliferación de cultivos epiteliales de la línea tumoral CAHD.

La actividad mitogénica de la heregulina fue evidenciada mediante el agregado de HRGb1 en concentraciones que varían de 0,02 a 200 ng/ml a cultivos de células tumorales epiteliales C4HD y la medición de la incorporación de 3H-timidina. HRGb1 en concentraciones de 2ng/ml y mayores aumentó significativamente la incorporación de 3H-timidina respecto a las células controles creciendo en 2,5% de suero fetal bovino libre de esteroides (ChFCS) (Figura 3). Además, la HRG (20-200 ng/ml) fue capaz de potenciar los efectos estimulatorios de MPA (Figura 3).

Oligodeoxinucleótidos antisentido para mRNA HRG inhiben la proliferación de células C4HD.

La incubación de células epiteliales C4HD con oligodeoxinucleótidos antisentido (ASODNs) para mRNA HRG dio como resultado una inhibición, de la proliferación celu-

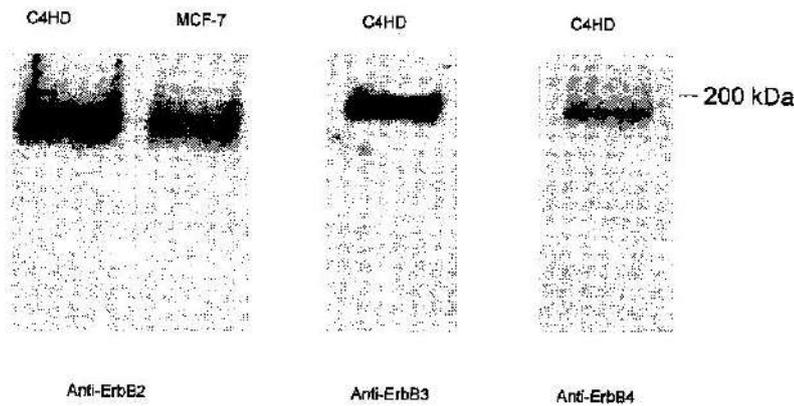


Fig. 2. Expresión de receptores ErbB en células epiteliales del tumor C4HD. Se realizó electroforesis de ochenta microgramos de proteínas provenientes de lisados celulares del tumor C4HD. La identificación fue realizada mediante anticuerpos específicos para ErbB2, ErbB3 y ErbB4. Extractos de las células MCF-7 fueron utilizados como control de expresión de los niveles de ErbB2.

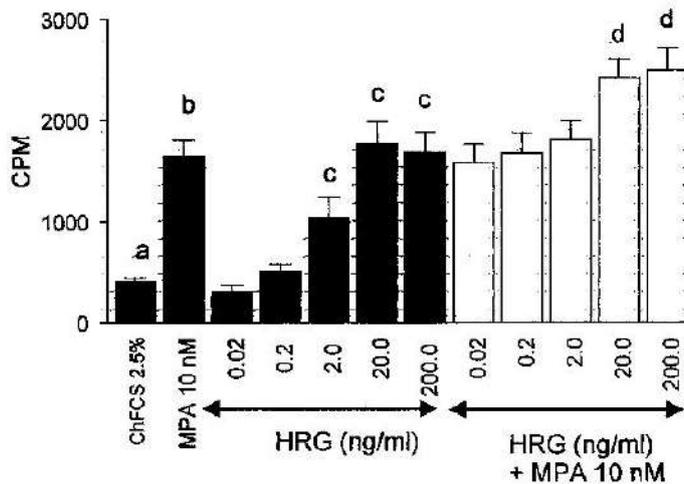


Fig. 3. Efecto de la heregulina sobre la proliferación de las células C4HD en cultivo. Cultivos primarios de células epiteliales del tumor C4HD se incubaron con medio conteniendo 2,5% de suero fetal bovino libre de esteroides suplementado con 10 nM MPA, heregulina en diferentes concentraciones y MPA con HRG. La incorporación de ^3H -timidina fue utilizada como parámetro de síntesis de DNA. b vs a, c vs a: $p < 0.001$. Los datos presentados son promedio \pm SD de tres experimentos.

lar mediada por MPA (Figura 4A). La adición de HRGb1 a las células C4HD tratadas con ASODNs revirtió completamente la inhibición del crecimiento (Figura 4A). Los oligonucleótidos controles *sense* (SODNs) y *scrambled*, en las mismas concentraciones (Figura 4) no tuvieron efecto alguno en el crecimiento celular. El crecimiento basal de células C4HD, también fue inhibido por ASODNs (Figura

4A). No hubo evidencia de toxicidad celular en respuesta a la adición de ODNs. La evaluación del efecto de los oligodeoxinucleótidos en la expresión de HRG fue realizada mediante *immunoblotting* de lisados de células C4HD. La evaluación densitométrica demostró que se redujeron los niveles de HRG en 76% luego de tratamiento de ASODN 4 μM , mientras que los SODNs no modificaron los niveles de

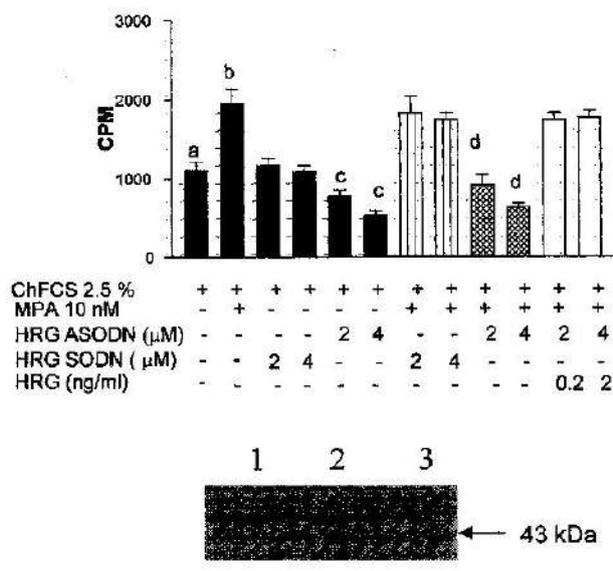


Fig. 4. Inhibición de la proliferación de las células C4HD por oligodeoxinucleótidos antisentido del mensajero de heregulina. **A)** Células epiteliales del tumor C4HD fueron incubadas durante 48 horas con ASDNAs para HRG mRNA, con 10 nM MPA + 4 μ M ASODN suplementados con 2ng/ml de HRG. La incorporación de timidina tritiada fue evaluada como índice de síntesis de DNA. Los datos representan el promedio \pm SD de cuatro experimentos. b vs a, c vs a, y d vs b: $p < 0.001$. **B)** Efecto de HRG ASODNs sobre la síntesis de heregulina. Ochenta μ g de proteínas de lisados de células del tumor C4HD fueron sometidos a electroforesis en gels de poliacrilamida, transferidos a membranas de nitrocelulosa y revelados con anticuerpos específicos para HRG. Línea 1: células creciendo en medio conteniendo 10 nM MPA, línea 2: 10 nM MPA + 4 μ M SODN; línea 3: 10 nM MPA + 4 μ M ASODN. El análisis densitométrico de la banda correspondiente a HRG está expresado como porcentaje del control.

este factor (Figura 4B).

Fosforilación en tirosina de la familia de receptores ErbB.

A fin de ampliar nuestras observaciones de que HRG puede actuar como mediador de los efectos proliferativos de MPA, estudiamos el nivel de la fosforilación en tirosina de los receptores ErbB como marcadores de activación. Por lo tanto, se realizó inmunoprecipitación de extractos de células C4HD tratadas con MPA o HRG con anticuerpos anti ErbB-2 o ErbB-3 y se determinó el contenido de fosfotirosina de estos receptores mediante Western blotting con un anticuerpo anti-fosfotirosina. La Figura 5 muestra que la fosforilación de la tirosina de ambos receptores fue indetectable en las células que crecen en 2,5% ChFCS, mientras que MPA y HRG indujeron una fuerte fosforilación tanto de ErbB-2 como

de ErbB-3.

Oligodeoxinucleotidos antisentido del mRNA ErbB-2 inhiben tanto la proliferación de células C4HD inducida por MPA como por HRG.

La incubación de las células C4HD con ASODNs del mRNA ErbB-2 inhibió la proliferación mediada por HRG (Figura 6A). Nuestros resultados indican que el crecimiento inducido por MPA de las células C4HD está mediado por HRG, produciendo la activación de ErbB-2 y ErbB-3, por ello investigamos si ErbB-2 es un componente crítico en esta ruta de señalización. La incubación de células C4HD con ASODN a ErbB-2 dio como resultado una inhibición de la proliferación celular mediada por MPA (Figura 6A).

El efecto de los ODNs a ErbB-2 sobre la expresión de proteínas se evaluó mediante inmunodetección en lisados de células C4HD.

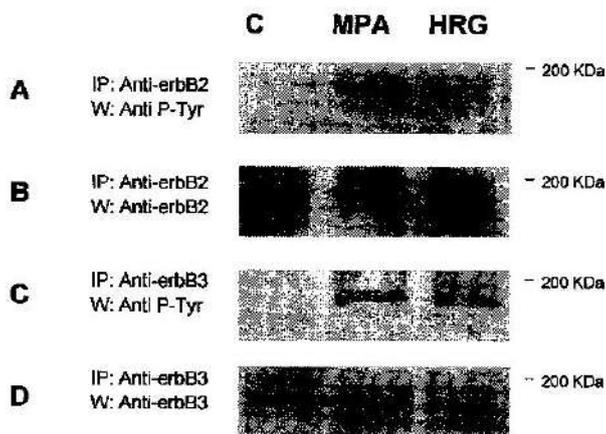


Fig. 5. Inducción de la fosforilación en tirosina de ErbB2 y ErbB3 por MPA y HRG. Cultivos primarios de células epiteliales del tumor C4HD fueron tratados con 10 nM MPA o 2ng/ml HRG. Como control se utilizaron células creciendo en medio de cultivo conteniendo 2,5% suero fetal bovino libre de esteroides. De los lisados celulares se inmunoprecipitaron ErbB2 y ErbB3 y los inmunocomplejos fueron sometidos a electroforesis y analizados por Western blot con un anticuerpo monoclonar anti P-tirosina (A y C). Alícuotas equivalentes de cada inmunoprecipitado fueron analizados con anti ErbB2 (B) o anti ErbB3 (D). W: western blot; IP: inmunoprecipitación.

La Figura 6B muestra los resultados obtenidos cuando se usó ASODNs para inhibir la proliferación inducida por MPA. La evaluación densitométrica demostró que los niveles de ErbB-2 se redujeron en un 68% luego de tratamiento con 2mM ASODNs mientras que SODNs no redujeron los niveles de ErbB-2. Se obtuvo una inhibición similar de la expresión de la proteína ErbB-2 cuando se usó ASODNs para inhibir el crecimiento estimulado por HRG.

Oligodeoxinucleótidos antisentido para el mRNA del receptor de factor de crecimiento semejante a la insulina tipo 1 (IGF-IR) inhiben la proliferación inducida por HRG en las células C4-HD.

Hemos demostrado previamente, mediante el uso de oligodeoxinucleótidos

antisentido para mRNA IGF-IR, que se requiere un IGF-IR funcional para evidenciar la proliferación inducida por MPA en las células HD (Elizalde et al., 1998). Por lo tanto, decidimos investigar si la HRG también requería la presencia de un receptor de IGF-I funcional para demostrar su actividad mitogénica. La Figura 7 muestra que el tratamiento de las células C4HD con ASODNs para IGF-IR dio como resultado una inhibición completa de la proliferación inducida por HRG de las células C4HD. Las células tratadas con ASODNs mostraron una disminución de 78% en la cantidad de IGF-IR según el análisis de Scatchard. La cantidad de receptores en las células epiteliales controles C4HD tratadas con SODNs fue de 48,6 +4,1 fmol/mg proteína, mientras que en las células tratadas con ASODNs fue de 10,5+1,1 fmol/mg proteína.

Discusión

En el presente estudio, hemos detectado la expresión HRG en líneas tumorales *in vivo* de un modelo de carcinogenesis mamaria inducido por MPA en ratones Balb/c (Molinolo et al., 1987; Lanari et al., 1989). El mensajero de HRG se confinó a tumores de origen ductal, ER y PR positivos, no encontrándose en tumores de histología lobulillar carentes de receptores hormonales esteroideos. La expresión de mRNA HRG fue estudiada por otros autores, en un número pequeño de carcinomas mamarios primarios humanos (Normanno et al., 1993, 1995) no encontrando correlaciones entre su expresión, el estado nodular y la presencia de EGF-R o ErbB-2 (Normanno et al., 1993, 1995). Algunos autores han descripto una asociación entre la expresión HRG y ausencia de metástasis en nódulos linfáticos en tumores mamarios humanos (Bacus et al., 1993). Se ha descripto también, que la síntesis de mRNA HRG estaba muy restringida a las líneas celulares de cáncer mamario (Normanno et al., 1993; Lupu y Lippmann, 1993) y no era afectada por 17 β -estradiol en las células MCF-7 (Normanno et al., 1993).

En nuestros estudios, hemos encontrado que el MPA indujo un regulación *in vivo* de los niveles de mRNA HRG en las líneas

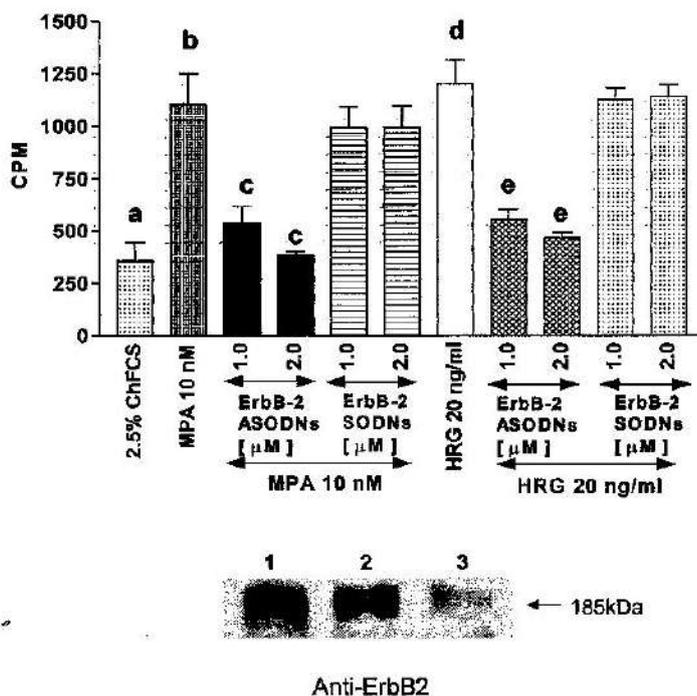


Fig. 6. Inhibición de la producción de HRG y de la proliferación inducida por MPA mediante la utilización de oligodeoxinucleótidos antisentido (ASDNs) del ErbB2-mRNA. **A**) Cultivos primarios de células epiteliales de tumores C4HD fueron incubados durante 48 horas en medio con 2,5% de suero fetal bovino suplementado con 10 nM MPA, 20ng/ml HRG, MPA o HRG + ASODNs o SODNs para ErbB2-mRNA. Los datos son promedio de cuatro experimentos, b vs a y c vs b, d vs a, e vs d ;p<0.001. **B**) Efecto del ASDNs sobre la síntesis proteica de ErbB2. Western blot de; línea 1: extractos de células creciendo en 10 nM MPA; línea 2: 10 nM MPA + 2μM SODN; línea 3: 10 nM MPA + 2μM ASDN. El análisis densitométrico de la banda de ErbB2 se expresa como porcentaje del control.

HD. Según nuestro conocimiento, este es el primer estudio que explora la regulación por progestágenos de la síntesis de HRG en cáncer mamario; no obstante Yang et al. (1995), demostraron que la expresión de HRG en la glándula mamaria del ratón está bajo estricto control hormonal. La HRG se expresa en las células mesénquimáticas adyacentes al epitelio ductal durante el desarrollo lóbulo-alveolar en la preñez. El mensajero de HRG no fue detectado durante el período prepube-ral y su expresión disminuyó abruptamente durante la lactancia y está ausente durante la involución glandular (Yang et al., 1995). Estos descubrimientos, como los nuestros, sugieren que la progesterona controla la síntesis de HRG. Sin embargo, en nuestro modelo tumoral mamario, la fuente de HRG es la célula epitelial maligna, que también expre-

sa los receptores de HRG ErbB-3 y ErbB-4 y el coreceptor ErbB-2. De esta forma, el cambio realizado de un rol parácrino del HRG en la glándula mamaria normal a un rol autócrino en el cáncer mamario, puede reflejar una subversión de los mecanismos normales de control del crecimiento, que da como resultado una ventaja proliferativa para las células tumorales.

La progresión a un fenotipo hormo-no-independiente de los tumores ductales estuvo acompañada por una expresión altamente constitutiva de HRG. Este descubrimiento concuerda con los resultados anteriores (Pietras et al., 1995) que demostraron que la transfección estable de las células MCF-7 con un gen completo de HRG que produce la sobreexpresión de HRG posibilitó que las células transfectadas MCF-7 crezcan en ratas atí-

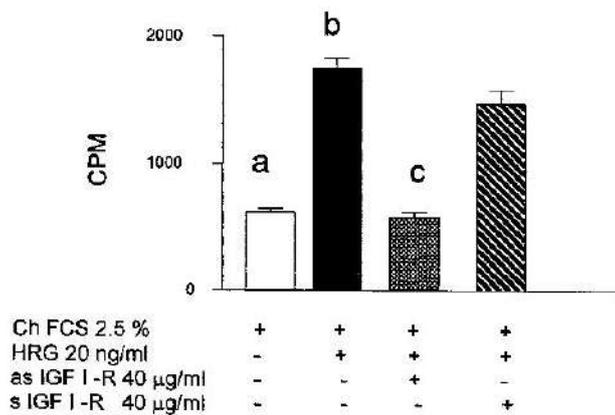


Fig. 7. Inhibición de la proliferación celular de las células C4HD, inducida por HRG, mediante oligonucleótidos antisentido para el mRNA del receptor de IGF-I. Cultivos primarios de células epiteliales C4HD fueron incubadas durante 48 horas en medio con 2,5% suero fetal bovino libre de esteroides suplementado con 20ng/ml HRG o 20ng/ml HRG + 40 ng ASODNs o SODNs para IGF-IR mRNA. Se determinó la incorporación de timidina tritiada como índice de síntesis de DNA. Los resultados son promedio de tres experimentos; b vs a; c vs b: $p < 0.001$.

micas, ovariectomizadas sin suplemento de estrógenos. En forma similar, el crecimiento estrógeno-independiente y la resistencia a antiestrógenos *in vitro* e *in vivo*, se observó cuando las células MCF-7 fueron transfectadas con el gen mencionado (Tang et al., 1996). Además se demostró que la transfección de células MCF-7 con HRG cDNA o el tratamiento de estas células con HRG provocó una disminución significativa en la expresión del receptor estrogénico (Pietras et al., 1995, Saceda et al. 1996). La exposición prolongada de las células MCF-7 a HRG también dio como resultado una disminución del contenido de PR (Pietras et al., 1995). Al respecto, es importante destacar que en nuestro modelo *in vivo*, la progresión hacia un fenotipo hormono-independiente asociada con una alta expresión constitutiva de HRG, no involucra ningún cambio en el número ni en la afinidad de los receptores para estradiol y progesterona.

Los estudios *in vitro* de los efectos del HRG exógeno sobre el crecimiento de cultivos

primarios de células epiteliales C4HD demostró que la HRG es capaz de inducir una respuesta proliferativa tan potente como el MPA en estas células. Además la HRG potenció los efectos estimulatorios de MPA. Aún debe dilucidarse si los efectos proliferativos de HRG y la potenciación del crecimiento inducido por MPA involucra la activación del receptor de progesterona, como se evidenció para el receptor de estrógeno (Pietras et al., 1995). La participación de la HRG como mediador del crecimiento inducido por MPA de las células C4HD fue demostrado mediante el uso de una estrategia antisentido para el mRNA HRG en la cual el bloqueo de HRG endógeno mediante ASODNs inhibió el crecimiento celular inducido por MPA.

Los efectos biológicos de HRG pueden atribuirse en parte a los complementos celulares de los receptores con actividad de quinasa tipo I (RTKs-I) disponibles para componer heterodímeros funcionales. En las células C4HD hemos encontrado altos niveles de ErbB-2 y ErbB-3 y muy bajos niveles de expresión de ErbB-4. Hemos demostrado previamente que estas células carecen de ErbB-1, (Lanari et al., 1989). El tratamiento con heregulina de células C4HD indujo fosforilación en tirosina a tanto de ErbB-2 como de ErbB-3. La incubación con MPA, que indujo una regulación de los niveles de HRG, también dio como resultado fosforilación en tirosina de ErbB-2 y ErbB-3. Estos resultados proporcionan clara evidencia del papel de la HRG como mediadora de los efectos proliferativos del MPA, porque la HRG producida en respuesta al MPA podría ser el ligando responsable de la fosforilación de ErbB-2 y ErbB-3.

Varios trabajos han establecido que ErbB-2 es un componente crítico en la mediación del crecimiento celular en cáncer mamario inducido por HRG. La estimulación por HRG del crecimiento celular de MCF-7 y T-47D fue inhibido mediante anticuerpos monoclonales anti-ErbB-2 (Lewis et al., 1996.). Un enfoque diferente basado en la retención intracelular de ErbB-2 usando un anticuerpo de cadena única contra ErbB-2 también demostró que la estimulación del crecimiento mediada por HRG disminuyó dramáticamente en células MCF-7 (Berlii et al.,

1995) y T-47D (Graus-Porta D. et al., 1995). Los resultados presentados que demuestran que el crecimiento inducido por HRG es suprimido por ASODNs ErbB-2 indican que en nuestro modelo ErbB-2 es esencial en la ruta de señalización de HRG. También hemos encontrado que la proliferación inducida por MPA es inhibida por ASODNs a ErbB-2, sosteniendo el papel de la HRG como mediadora del crecimiento inducido por MPA. De esta forma se puede concluir que el bloqueo de la respuesta al MPA mediante ASODNs ErbB-2 es el resultado de la inhibición de la formación de complejos de heterodímeros de ErbB-2, mas probablemente con ErbB-3 porque los niveles de expresión de ErbB-4 son extremadamente bajos, que actúan mediando la acción de HRG en las células C4HD.

Se ha demostrado previamente, en la línea celular epitelial mamaria humana MCF 10 A, que HRG actúa como un factor de crecimiento de especificidad dual capaz de conducir rutas de transducción de señales que normalmente requieren EGF y factor de crecimiento semejante a la insulina (IGF-I) (Ram et al., 1995). Una explicación posible para esta observación es que en las células MCF-10 A que expresan ErbB-2, ErbB-3 y EGF-R la estimulación por HRG da como resultado la activación de las rutas de transducción de señales normalmente activadas en forma separada mediante EGF e IGF-I. Esto puede tener lugar mediante la formación de heterodímeros entre los miembros de la familia ErbB que producen tanto señales semejantes a IGF-I como a EGF. Al respecto, se ha documentado que el ErbB-3 posee la capacidad única entre la familia de las quinasas ErbB de unirse y activar a la subunidad reguladora p85 de PI-3K (Carraway and Cantley, 1994; Fedi et al., 1994, Graus-Porta et al., 1997). La habilidad de ErbB-3 para asociarse con PI-3K confiere a este receptor la capacidad de compartir rutas de transducción de señales con IGFs, porque la activación del IGF-R tipo I da como resultado una fosforilación en tirosina de la proteína IRS-1, que a su vez se une a p85 y lo activa (Backer et al., 1993). La activación de PI-3K en células tumorales mamarias que surgen en ratones transgénicos con sobreexpresión de HRG ha sido estudiada por otros autores

(Amundadotir y Leder, 1998). Nuestro grupo ha demostrado recientemente al bloquear la expresión de receptores IGF tipo I usando oligodeoxinucleótidos antisentido, que un IGF-R funcional es esencial para la proliferación inducida por MPA de las células C4HD (Elizalde et al., 1998). Por lo tanto, en el presente trabajo hemos investigado si la HRG también requiere un IGF-R funcional tipo I para evidenciar su actividad mitogénica. Los resultados obtenidos bloqueando IGF-R tipo I y tratando las células C4HD con HRG demuestran por primera vez, según nuestro entender, que las células epiteliales mamarias malignas que sobreexpresan ErbB-2 y ErbB-3 y expresan bajos niveles de ErbB-4 no pueden responder a la HRG en ausencia de un receptor funcional para el factor IGF-I. Este resultado excluye la posibilidad de que en células con altos niveles ErbB-3 tales como C4HD, la HRG pueda, mediante la activación de ErbB-3, hacer surgir rutas de transducción de señales compartidas con IGF-R tipo I, evitando la necesidad de un IGF IR activado. En ese sentido, se ha demostrado que los fibroblastos del embrión de ratón que sobreexpresan EGF-R pero que carecen de IGF-R tipo I no responden a la transformación o mitogénesis inducida por EGF (Coppola et al., 1994). Nuestros resultados son coherentes con la hipótesis de que hay una interdependencia entre los receptores de los factores de crecimiento y que IGF-R tipo I es el final del proceso de la familia de receptores ErbB, según lo prevé el modelo de progresión de competencia de proliferación celular (Coppola et al., 1994). Además, recientes descubrimientos han indicado la existencia de una ruta mitogénica por IGF R tipo I que no involucra la cascada de quinasas MAP o la activación de PI-3K (Barone y Courtneidge, 1995; Sell et al., 1994; Lowe et al., 1997). Los resultados de Sell et al. (1994) han demostrado que esta vía no es compartida con receptores para PDGF y EGF.

En conclusión, nuestros resultados proporcionan evidencia de interacciones entre progestágenos y rutas de señalización de la HRG en tumores mamarios y demuestran que un receptor funcional para un IGF-I es esencial para evidenciar los efectos proliferativos de la heregulina en células tumorales mamarias.

Agradecimientos

Mi agradecimiento a la invaluable colaboración de la Dra. Patricia Elizalde, que junto a la Dra. Claudia Lanari y los participantes de sus respectivos grupos de trabajo, especialmente la Dra. María E. Balaña, han permitido que el modelo de carcinogénesis mamaria experimental desarrollado desde 1986 haya servido para caracterizar los eventos moleculares producidos por progestágenos y que inducen la proliferación celular.

Estos trabajos fueron realizados con la ayuda de subsidios para investigación del CONICET, ICGEB y la Fundación Roemmers.

Referencias

- AMUNDADOTTIR L.T. and LEDER P. (1998). *Oncogene*, 16, 737-746.
- BACKER J.M., MYERS M.G., SUN X.J., CHEN D.J., SCHOELSON S.E., MIVALPEIX M. and WHITE M.F. (1993). *J. Biol. Chem.*, 268, 8204-8212.
- BACUS S.S., GUDKOV A.V., ZELNICK C.R., CHIN D., STERN R., STANCOVSKI H., PELES E., BEN-BARUCH N., FARBSTAIN H., LUPU R., WEN D., SELA M. and YARDEN Y. (1993). *Cancer Res.*, 53, 5251-5261.
- BARONE M.V. and COURTNEIDGE S.A. (1995). *Nature*, 378, 509-512.
- BERLII R., GRAUS PORTA D., WOODS-COOK K., CHEN X., YARDEN Y. and HYNES N.E. (1995). *Mol. Cell. Biol.*, 15, 6496-6505.
- CARRAWAY K.L. and CANTLEY L.C. (1994). *Cell*, 78, 5-8.
- COPPOLA D., FERBERA., MASAHIKO M., SELL C., D'AMBROSIO C., RUBIN R. and BASERGA R. (1994). *Mol. Cell. Biol.*, 14, 4588-4595.
- CULOUSCOU J.M., PLOWMAN G.D., CARLTON G.W., GREEN J.M. and SHOYAB M. (1993). *J. Biol. Chem.*, 268, 18407-18410.
- DRAN G., LUTHY I.A., MOLINOLO A.A., MONTECCHIA F., CHARREAU E.H., DOSNE PASQUALINI C. and LANARI C. (1995). *Breast Cancer Res. Treat.*, 35, 173-186.
- ELIZALDE P.V., LANARI C., MOLINOLO A.A., GUERRA F.K., BALAÑA M.E., SIMIAN M., IRIBARREN A.M. and CHARREAU E.H. (1998). *J. Steroid Biochem. Mol. Biol.*, in press.
- FEDI P., PIERCE J., DI FIORE P.P. and KRAUS M. (1994). *Mol. Cell. Biol.*, 14, 492-500.
- GRAUS-PORTA D., BEERLI R.R. and HYNES N.E. (1995). *Mol. Cell. Biol.*, 15, 1182-1191.
- GRAUS-PORTA D., BEERLI R.R., DALY J.M. and HYNES N.E. (1997). *EMBO J.*, 16, 1647-1655.
- GRUNT T.W., SACEDA M., MARTIN M.B., LUPU R., DITTRICH E., KRUPITZA G., HARANT H., HUBER H. and DITTRICH C. (1995). *Int. J. Cancer*, 63, 560-567.
- GUERRA F.K., EIJAN A.M., PURICELLI L., ALONSO D.F., BAL DE KIER JOFFÉ E., KORNBLIHTT A.R., CHARREAU E.H. and ELIZALDE P.V. (1996). *Int. J. Cancer*, 65, 812-820.
- HOLMES W.E., SLIWKOWSKI M.X., AKITA R.W., HENZEL W.J., LEE J., PARK J.W., YANSURAD., ABADIN., RAAB H., LEWIS G.D., SHEPARD M., WOOD W.I., GOEDEL D.V. and VANDLEN R.L. (1992). *Science*, 256, 1205-1210.
- KRANE I.M. and LEDER P. (1996). *Oncogene*, 12, 1781-1788.
- LANARI C., KORDON E., MOLINOLO A.A., DOSNE PASQUALINI C. and CHARREAU E.H. (1989). *Int. J. Cancer*, 43, 845-850.
- LEWIS G.D., LOFGREN J.A., MCMURTREY A.E., NUIJENSA., FENDLY B.M., BAUER K.D. and SLIWKOWSKI M.X. (1996). *Cancer Res.*, 56, 1457-1465.
- LOWE W.L., FU R. and BANKO M. (1997). *Endocrinology*, 138, 2219-2226.
- LUPU R. and LIPPMAN M.E. (1993). *Breast Cancer Res. Treat.*, 27, 83-93.
- MARTE B.M., GRAUS-PORTA D., JESCHKE M., FABBRO D., HYNES N.E. and TAVERNA D. (1995a) *Oncogene*, 10, 167-175.
- MARTE B.B., JESCHKE M., GRAUS-PORTA D., TAVERNA D., HOFER P., GRONER B., YARDEN Y. and HYNES N. (1995b). *Mol. Endocrinol.*, 9, 14-23.
- MOLINOLO A.A., LANARI C., CHARREAU E.H., SAN JUAN N. and DOSNE PASQUALINI C. (1987). *J. Natl. Cancer Inst.*, 79, 1341-1350.
- NORMANNO N., KIM N., WEN D., SMITH K., HARRIS A.L., PLOWMAN G., COLLETTA G., CIARDELLO F. and SALOMON D. (1995). *Breast Cancer Res. Treat.*, 35, 293-297.
- NORMANNO N., QI C., GULLIK W.J., PERSICO M.G., YARDEN Y., WEN D., PLOWMAN G.D., KENNEY N., JOHNSON G.R., KIM N., BRANDT R., MARTINEZ-LACACI I., DICKSON R.B. and SALOMON D.S. (1993). *Int. J. Oncol.*, 2, 903-911.
- PELES E. and YARDEN Y. (1993). *BioEssays*, 15, 815-824.

- PELES E., BACUS S.S., KOSKI R.A., LU H.S., WEN D., ODGEN S.G., BEN LEVY R. and YARDEN Y. (1992). *Cell*, 69, 205-216.
- PIETRAS R.J., ARBOLEDA J., REESE D.M., WONGVIPAT N., PEGRAM M.D., RAMOS L., GORMAN C.M., PARKER M., SLIWKOWSKI M.X. and SLAMON D. (1995). *Oncogene*, 10, 2435-2446.
- PINKAS-KRAMARSKI R., ALROY I. and YARDEN Y. (1997). *J. Mam. Gland Biol. Neoplasia*, 2, 97-107.
- RAM T.G., KOKENY K.E., DILTS C.A. and ETHIER S.P. (1995). *J. Cell. Physiol.*, 163, 589-596.
- SACEDA M., GRUNT T.W., COLOMER R., LIPPMAN M.E., LUPU R. and MARTIN M.B. (1996). *Endocrinology*, 137, 4322-4330.
- SELL C., DUMENIL G., DEVEAUD C., MIURA M., COPPOLA D., DEANGELIS T., RUBIN R., EFSTRATIADIS A. and BASERGA R. (1994). *Mol. Cell. Biol.*, 14, 3604-3612.
- SEPP-LORENZINO L., EBERHARD I., MA Z., CHO C., SERVE H., LIU F., ROSEN N. and LUPU R. (1996). *Oncogene*, 12, 1679-1687.
- TANG C., PEREZ C., GRUNT T., WAIBEL C., CHO C. and LUPU R. (1996). *Cancer Res.*, 56: 3350-3358.
- WEN D., SUGGS V., KARUNAGARAN D., LIU R., CUPPLES L., LUO Y., JANSEN A.M., BEN BARUSH N., TROLINGER D.B., JACOBSON V.L., MENG T., LU H.S., HU S., CHANG D., YANIGAHARA D., KOSKI R.A. and YARDEN Y. (1994). *Mol. Cell. Biol.*, 14, 1909-1919.
- WEN D., PELES E., CUPPLES R., SUGGS S.V., BACUS S.S., LUO Y., TRAIL G., HU S., SILBINGER S.M., BEN-LEVY R., KOSKI R.A., LU H.S. and YARDEN Y. (1992). *Cell*, 69, 559-572.
- YANG Y., SPITZER E., MEYER D., SACHS M., NIEMANN C., HARTMANN G., WEIDNER K.M., BIRCHMEIER C. and BIRCHMEIER W. J. (1995). *J. Cell. Biol.*, 131, 215-226.

Manuscrito recibido en marzo de 1999.

PRESENTACIÓN DE LA DRA. MARIANA D. WEISSMANN COMO ACADÉMICA TITULAR

Daniel R. Bes

Es importante para la Academia incorporar hoy a la Dra. Mariana Weissmann. En primer lugar por sus muchas condiciones personales e intelectuales. Pero también porque llena un vacío en la temática cubierta hasta ahora por los físicos de la Academia: la de la física del sólido.

La iniciación a la investigación de Mariana tuvo lugar en el Departamento de Meteorología de la FCEyN. Su directora de tesis fue la Dra. Nora Cohan. Estudiaron temas básicos de la física del agua y del hielo. En esa época la posible propiedad nucleante en las nubes del IAg era un tema con consecuencias económicas directas, por lo menos en la zona de Mendoza. Cohan y Weissmann estudiaron la conductibilidad eléctrica en soluciones diluidas de IAg. De este tema -esencialmente un tema de química cuántica- salió su tesis doctoral, defendida en 1965.

En 1962 fue becada a CALTECH. Entre 1966 y 1967 fue profesor visitante en la University of Oregon y posteriormente investigador visitante en la Syracuse University (EE.UU.). A partir de 1968 dirigió investigaciones en la Universidad de Chile, no precisamente becada por el gobierno de la Revolución Argentina. Allí colaboró con V. Tomalchev, un discípulo de Bogolubov, en intentar trascender los cálculos tipo Hartree-Fock aplicando teoría de perturbaciones a lo Feynmann.

En 1972 fue nombrada en la Carrera del Investigador Científico del CONICET, en

la que revista en la categoría de Investigador Principal desde 1983. Prosiguió su colaboración con Cohan a partir de 1973 en el Departamento de Fisiología de la FCEyN y después de 1975 en la CNEA. Como frecuentemente ocurre volvieron al primer tema -el del agua y del hielo- con publicaciones sobre la estructura del electrón hidratado. Pero también atacaron otros campos, calculando la estructura de sólidos no periódicos, materiales con potenciales inconmensurables, aleaciones metálicas y semiconductores amorfos.

Durante una estadía en Grenoble (1977), Mariana comenzó a estudiar el problema de la dinámica molecular de clusters, para saber cómo es el proceso de la fusión y cuánto deja de valer la hipótesis ergódica. Prosiguió esos cálculos en Venezuela, como profesora en el Departamento de Física de la Universidad Simón Bolívar (1979-81).

Alrededor de 1987 se produjo el descubrimiento de los óxidos superconductores de alta temperatura crítica. Creo que, además de su capacidad, la fuerte componente química en la formación de Mariana facilitó los aportes originales que realizó en un tema en el cual el peso del papel de las publicaciones se mide en toneladas. Estos trabajos fueron realizados en colaboración con Hernán Bonadeo, Osvaldo Rodríguez y Rubén Weht.

Desde 1990, esta vez en colaboración con Ana María Llois, Mariana se interesó en el magnetismo de sistemas de baja dimensión, sobre el que nos va a hablar en el día de hoy.

Entre 1990-91 pasó un año sabático como Profesora Invitada en el Departamento de Física de la Materia Condensada, de la

Presentación realizada el 29 de agosto de 1997.

Universidad Autónoma de Madrid. También ha estado al frente de convenios de colaboración con la Universidad Católica de Chile, con la Universidad de Sao Paulo, con la Université Louis Pasteur (Estrasburgo) y con la Université de Marseille. Es Miembro Asociado Senior del ICTP de Trieste.

Setenta publicaciones en revistas internacionales de primer nivel contienen la producción científica de Mariana. Pero el testimonio más irrecusable de la misma quizás esté condensado en las cinco tesis de doctorado y en las ocho de licenciatura que Mariana

dirigió. En efecto, los jóvenes que se acercan (o no) a nosotros para hacer sus tesis son los jueces más severos de nuestras condiciones intelectuales y de la relevancia de nuestros trabajos, ya que en esta elección apuestan buena parte de su carrera futura.

Nuestra Academia no tiene espadas como símbolos para los ingresantes a la misma. Pero podemos estar seguros de que la deseable diversidad de criterios con que Mariana animará nuestras reuniones las suplirán con ventajas y por ello le doy doblemente la bienvenida.

MAGNETISMO EN SISTEMAS DE BAJA DIMENSIÓN

Mariana D. Weissmann

Departamento de Física, Comisión Nacional de Energía Atómica.
Av. del Libertador 8250, (1429) Buenos Aires, Argentina.

Resumen

En este trabajo se estudian algunos sistemas de baja dimensión, como por ejemplo superficies, multicapas, films delgados y cúmulos, con el fin de conocer sus propiedades electrónicas, el momento magnético y la resistencia eléctrica en presencia de un campo magnético. Se encuentra que materiales no magnéticos en volumen, como los metales de transición de la serie 4d, lo son en estructuras de baja dimensión. También se encuentra que la resistencia eléctrica, calculada con la ecuación semiclásica de Boltzmann, presenta el fenómeno de magnetorresistencia gigante. Por lo tanto se concluye que la estructura de bandas electrónicas determina comportamientos magnéticos novedosos en sistemas de baja dimensión formados por metales de transición.

Abstract

In this paper we study low dimensional systems, such as surfaces, multilayers, thin films and clusters, so as to obtain their electronic properties, magnetic moments and resistivity in a magnetic field. We find that materials which are not magnetic in bulk, as the 4d transition metals, become magnetic in low dimensional structures. We also find that the electrical resistivity, calculated in the semiclassical approximation with Boltzmann's equation, presents the giant magnetoresistance effect. We therefore conclude that the electronic band structure is responsible for the novel magnetic behaviour of low dimensional systems made of transition metals.

1. Introducción

El magnetismo es un tema con grandes contradicciones, si bien se conoce y se aplica desde hace siglos todavía hoy no se entien-

de del todo y sigue dando lugar a investigaciones de punta. Los antiguos chinos ya conocían la brújula hace 4000 años, se trata de una propiedad del óxido de hierro llamado magnetita. Esta fue introducida en Europa en el siglo XII y allí se comenzó el estudio de las líneas de fuerza tal como nos enseñaron en la escuela. Por otro lado, el magnetismo sigue siendo un tema de investigación de gran actualidad y sus orígenes están en lo más pro-

Conferencia pronunciada en su incorporación como Académica Titular, el 29 de agosto de 1997.

fundo de la mecánica cuántica.

Resulta curioso que habiendo tantas aplicaciones industriales importantísimas la comprensión profunda de este fenómeno sea todavía pobre y su estudio cuántico muy reciente. Entre las aplicaciones mencionemos que para la revolución industrial del siglo XIX fueron fundamentales los materiales magnéticos en los motores, que las primeras memorias de computadoras fueron ferritas, que las bases de datos son todas de cintas y discos magnéticos y que las tarjetas bancarias y de crédito son magnéticas.

Uno se pregunta porqué la investigación en materiales magnéticos comenzó después que la de semiconductores, típico tema de la física del estado sólido de los años 50 y 60. La respuesta está en las diferentes escalas o tamaños en que se manifiestan esos fenómenos físicos. El magnetismo, a nivel microscópico, depende del intercambio de electrones y las distancias involucradas son del orden de las distancias interatómicas, o sea de Angstroms. En cambio, la fenomenología interesante y novedosa de los semiconductores, apareció para distancias 10 veces mayores. Recién en los años 80 y 90 se pudo controlar experimentalmente el crecimiento de materiales a nivel de un átomo por vez, o de una monocapa atómica por vez, y así fue como se descubrieron nuevos y fascinantes fenómenos magnéticos. El conjunto de estos efectos, que deben ser estudiados, explicados y combinados con la electrónica tradicional para producir nuevos dispositivos se llama "magneto-electrónica".

En este trabajo estudiamos teóricamente diferentes sistemas caracterizados por la pequeñez de alguna dimensión, ya que eso da lugar a propiedades magnéticas interesantes, por ejemplo, films delgados, monocapas adsorbidas, multicapas, interfaces, superficies y cúmulos.

2. Algunas consideraciones sencillas sobre el magnetismo

En un átomo libre hay dos contribuciones al momento magnético, la intrínseca de cada electrón o spin y la asociada al momento angular de los electrones al moverse alrededor del núcleo. Ambas contribuciones

son de tamaños comparables y se suman según las reglas de Hund. Se pueden calcular exactamente con la mecánica cuántica para los átomos livianos y para los más pesados hay muy buenas aproximaciones. Por lo tanto, la formación de los momentos magnéticos atómicos a partir de la contribución individual de cada uno de sus electrones se entiende bien cuando el número de electrones involucrados es del orden de 100. El alineamiento, o sea, el hecho de que los átomos tengan un momento magnético total no nulo, se debe principalmente al principio de Pauli.

En los sólidos, aunque sean de baja dimensión, el número de electrones involucrados es muchísimo mayor y se debe recurrir al uso de modelos. Estos modelos no son únicos, siempre puede encontrarse otro modelo que explique los mismos resultados experimentales y por lo tanto sea igualmente válido. La única teoría subyacente es la mecánica cuántica.

Si uno piensa en un sólido como un conjunto de átomos, cada uno con su momento magnético, y admite la posibilidad de que los electrones salten de un átomo al vecino pero tengan tendencia a volver al sitio original, está describiendo el magnetismo de algunos sistemas reales que contienen tierras raras. Este se llama el modelo de magnetismo localizado, y lo describe cuánticamente el Hamiltoniano de Heisenberg.

El magnetismo de los metales es diferente, los electrones de valencia no están ligados a ningún átomo en particular sino que se comportan como un gas de electrones, y el modelo adecuado se llama de magnetismo itinerante. La única contribución al magnetismo en este caso proviene del spin, ya que los momentos orbitales no se suman sino que se anulan al promediarse. El ordenamiento espontáneo de los spines que da lugar al ferromagnetismo, por ejemplo en el hierro, se debe al principio de Pauli de la misma manera que la formación del momento magnético en los átomos aislados.

Los átomos de hierro tienen dos tipos de electrones: los internos, localizados, en capas completas y por lo tanto con todos los spines apareados, no contribuyen a las propiedades metálicas. Los electrones de valencia (3d y 4s) son los portadores de la corriente

y son ellos los que están polarizados magnéticamente, o sea que los hay con spin mayoritario y minoritario. Esto se muestra en la Figura 1, que compara la densidad de estados electrónicos del cobre, material no magnético con el mismo número de electrones de cada tipo de spin, con las densidades de estados del hierro para los dos spines, corrida una con respecto a la otra. Como los electrones que conducen la corriente son los que tienen la energía de Fermi (E_f), resulta que en el hierro habrá más de un tipo que del otro y a eso se llama "transporte polarizado en spin", uno de los temas de la nueva "magnetoeléctrica".

3. Cálculo de la estructura electrónica de sistemas magnéticos

Para el estudio de los metales es adecuada la aproximación de electrones independientes, cada uno moviéndose en un potencial promedio producido por los núcleos y los otros electrones. Los cálculos pueden hacerse de primeros principios (ab-initio) o parametrizados. Para los primeros existen varios códigos grandes de computación que circulan entre los diferentes laboratorios. La mayoría usan la aproximación local para la densidad de electrones cercana a cada núcleo y obtienen la energía total de un sistema cristalino en su estado fundamental, además de las densidades de carga para cada spin. Nosotros hemos usado uno de estos códigos [BSL1997] pero también hemos trabajado con métodos semiempíricos y códigos desarrollados por nuestro grupo [FLWK1994]. Técnicamente lo que hacemos en los casos magnéticos es resolver un Hamiltoniano tipo Hubbard en la aproximación de Hartree-Fock no restringida, que consiste en reemplazar el problema de muchos electrones por dos problemas de un electrón cada uno, que no son independientes porque el nivel de Fermi debe ser único. La solución autoconsistente se obtiene con un método iterativo. Los detalles del cálculo pueden verse en la bibliografía, pero conviene remarcar las aproximaciones fundamentales:

- Es suficiente conocer bien la estructura electrónica de los materiales en volumen para hacer cálculos en baja dimensión y para estudiar aleaciones de dos o más metales.

- Es necesario tener en cuenta la hibridación de los electrones d con los sp, no alcanza con considerar solamente los electrones d aunque sean ellos los responsables del magnetismo.

- Para estudiar superficies, films delgados y cúmulos hay que agrandar la base de orbitales atómicos con funciones centradas fuera del sistema, que permitan a los electrones derramarse fuera de las superficies.

- Los elementos no diagonales de la matriz hamiltoniana pueden considerarse independientes del spin.

Los elementos diagonales de la matriz hamiltoniana son los que incorporan los efectos de muchos cuerpos. Consideramos un término proporcional al momento magnético local y otro proporcional a la transferencia de carga local. Este último es particularmente importante en superficies y en aleaciones, ya que una primera diagonalización produce transferencias de carga exageradas entre átomos de distinto tipo. Los átomos de superficie, al tener menos vecinos, son a estos efectos como otra especie química.

4. Ejemplos

a) Monocapa en el vacío

Este es un ejemplo muy simple, que nos permite explicar cómo se interpretan los resultados de los cálculos [FLWK]. En lugar de una red tridimensional, como por ejemplo sería el hierro bcc, elegimos una red bidimensional y le calculamos el momento magnético del estado fundamental para saber si aumenta o disminuye con respecto al de volumen. Encontramos que siempre aumenta, cualquiera sea el metal de transición o la superficie considerada, ya que la falta de vecinos hace que las densidades de estados se angosten y que el corrimiento resulte entonces mayor en proporción al ancho de banda (Figura 1). La cantidad de electrones que se derrama fuera de la monocapa es grande y ellos provienen de los orbitales sp. Tenerla en cuenta es indispensable para que los resultados coincidan con los de otros métodos teóricos y con los experimentos. La ocupación de los orbitales d, en cambio, casi no se modifica con respecto a

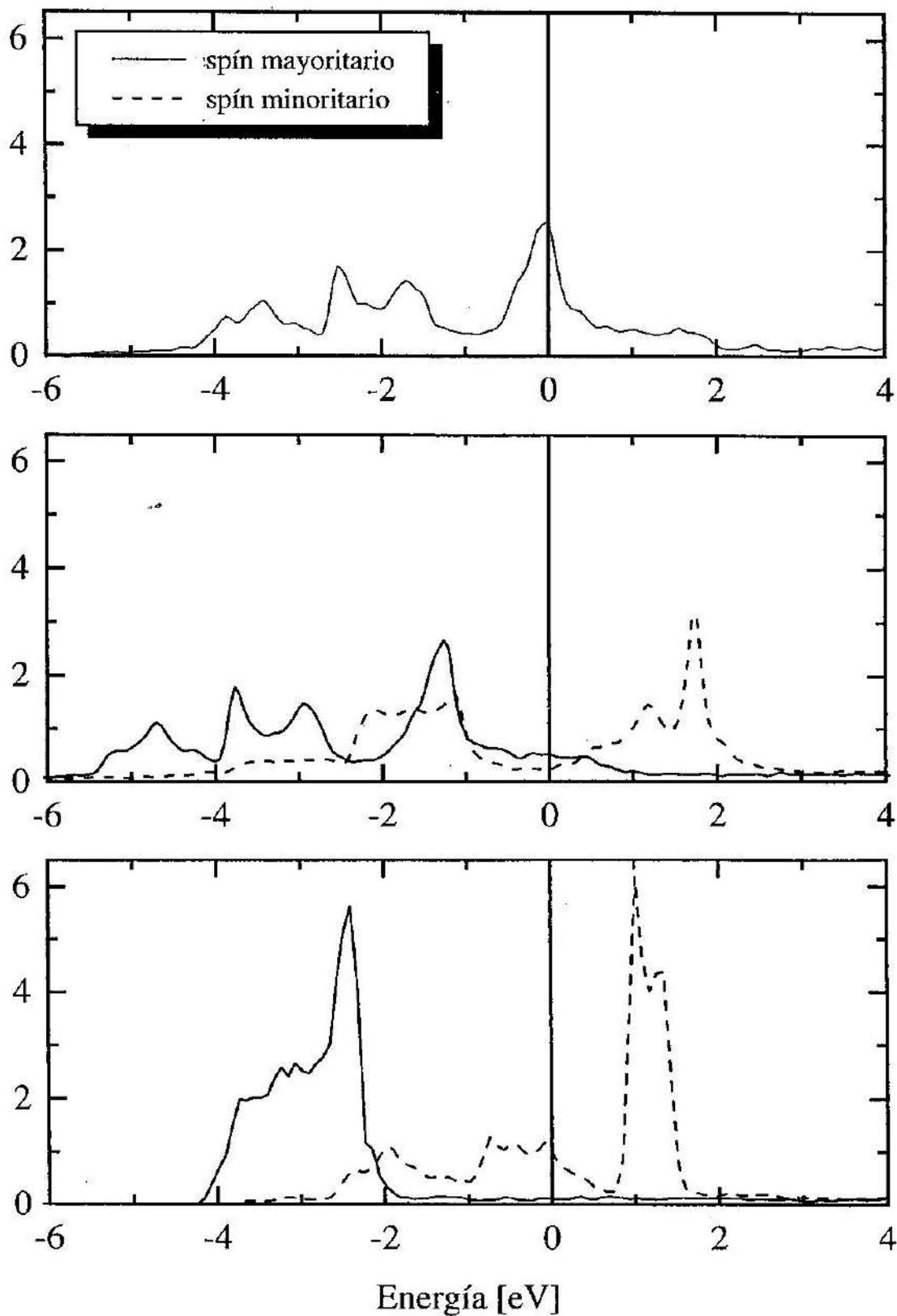


Fig. 1: Densidades de estados electrónicos para los siguientes casos: - La figura superior es para el cobre, estructura fcc, no magnético. El cero de energías representa el nivel de Fermi, límite entre los estados ocupados y vacíos. - La figura central es para el hierro, estructura bcc, con momento magnético 2.2 magnetones de Bohr. - La figura inferior es para la monocapa de hierro en el vacío. El momento magnético es de 3.2 magnetones de Bohr.

la del volumen.

Para los metales de la fila siguiente al hierro en la tabla periódica, los que tienen electrones 4d, también encontramos magnetismo en las monocapas (sistemas de dos dimensiones) aunque ellos no son magnéticos en volumen (o en tres dimensiones). Estos cálculos tan simplificados pueden, sin embargo, relacionarse con experimentos muy recientes y complicados. En Phys. Rev. Lett. 74 pag. 3467 (1995) se comunica que una monocapa de rutenio (metal 4d) apoyada sobre grafito, a estos efectos un material inerte, tiene los spines polarizados y orientados según el plano de la monocapa.

b) *Monocapas de metales 4d sobre la superficie de Fe(001)*

Experimentalmente se encontró que tanto Ru como Rh y Pd adquieren un momento magnético cuando se depositan sobre Fe. La pregunta que nos formulamos es cuánto de este efecto se debe a la interacción con el Fe y cuanto a la baja dimensionalidad [RLW1996].

Con este objetivo calculamos la estructura electrónica de films de 5 capas de Fe con monocapas epitaxiales de todos los metales 4d a cada lado. Encontramos que los primeros (Mo y Tc) se acoplan antiferromagnéticamente con el Fe mientras que Ru, Rh y Pd lo hacen ferromagnéticamente. El Rh es el que tiene mayor momento magnético. Comparando con los mismos cálculos hechos sobre Ag en lugar de Fe, donde también aparece magnetismo en los 4d, se puede ver que ambos efectos coexisten. Las bandas son más anchas cuando se depositan sobre Fe, o sea que existe una fuerte interacción, pero también existe el efecto de la bidimensionalidad. La Figura 2 muestra las densidades de estados locales, en los metales 4d y en el Fe más cercano a ellos.

Otro tema interesante de este ejemplo es estudiar la simetría de los orbitales que más contribuyen al momento magnético, ya que a través de la interacción spin-orbita ellos van a determinar la dirección del vector momento magnético. Los ingenieros que diseñan cintas magnéticas para guardar información buscan especialmente aquellos sistemas don-

de el momento magnético se alinee perpendicular a la superficie. Con este tipo de cálculos, introduciendo también la interacción spin-orbita esperamos poder predecir esas raras situaciones.

c) *Aleaciones magnéticas bidimensionales*

Cuando se deposita Mn sobre Cu o Ni se forma una estructura $c(2 \times 2)$ que debajo de cierta temperatura se ordena. Como los átomos de Mn tienen un momento magnético grande uno se pregunta si se trata o no de magnetismo itinerante [FLWKD1995].

Para estudiar este problema calculamos films ordenados como los del ejemplo anterior, 5 capas de Ni con depósitos epitaxiales según las dos situaciones experimentales: una monocapa de Mn con concentración 50% y la aleación bidimensional de Mn y Ni (Figura 3). En ambos casos encontramos que existe una solución ferromagnética y otra antiferromagnética casi degeneradas. El efecto de la baja dimensionalidad debe ser importante ya que en volumen la aleación ordenada de NiMn no es magnética. También, si la monocapa de Mn depositada sobre el sustrato de Ni cubre más del 50% de la superficie el momento magnético de la misma rápidamente tiende a cero.

La Figura 4 muestra las densidades de estados locales en dos casos, uno ferromagnético y el otro antiferromagnético. Se pueden observar los efectos opuestos de la hibridación, que ensancha las bandas de energía, y de la baja dimensionalidad, que las angosta.

d) *Cúmulos de átomos magnéticos en el vacío*

Se ha medido el momento magnético de cúmulos, por ejemplo de 5 a 700 átomos de Ni, y el momento magnético por átomo resulta mayor que el del mismo material en volumen. Este experimento se hizo mediante espectroscopía de masas y deflexión tipo Stern-Gerlach, Phys. Rev. Lett. 76 pag. 1441 (1996). Al aumentar el tamaño de los cúmulos el momento magnético por átomo va decreciendo hasta el valor de volumen pero no lo hace en forma continua. Esas oscilaciones

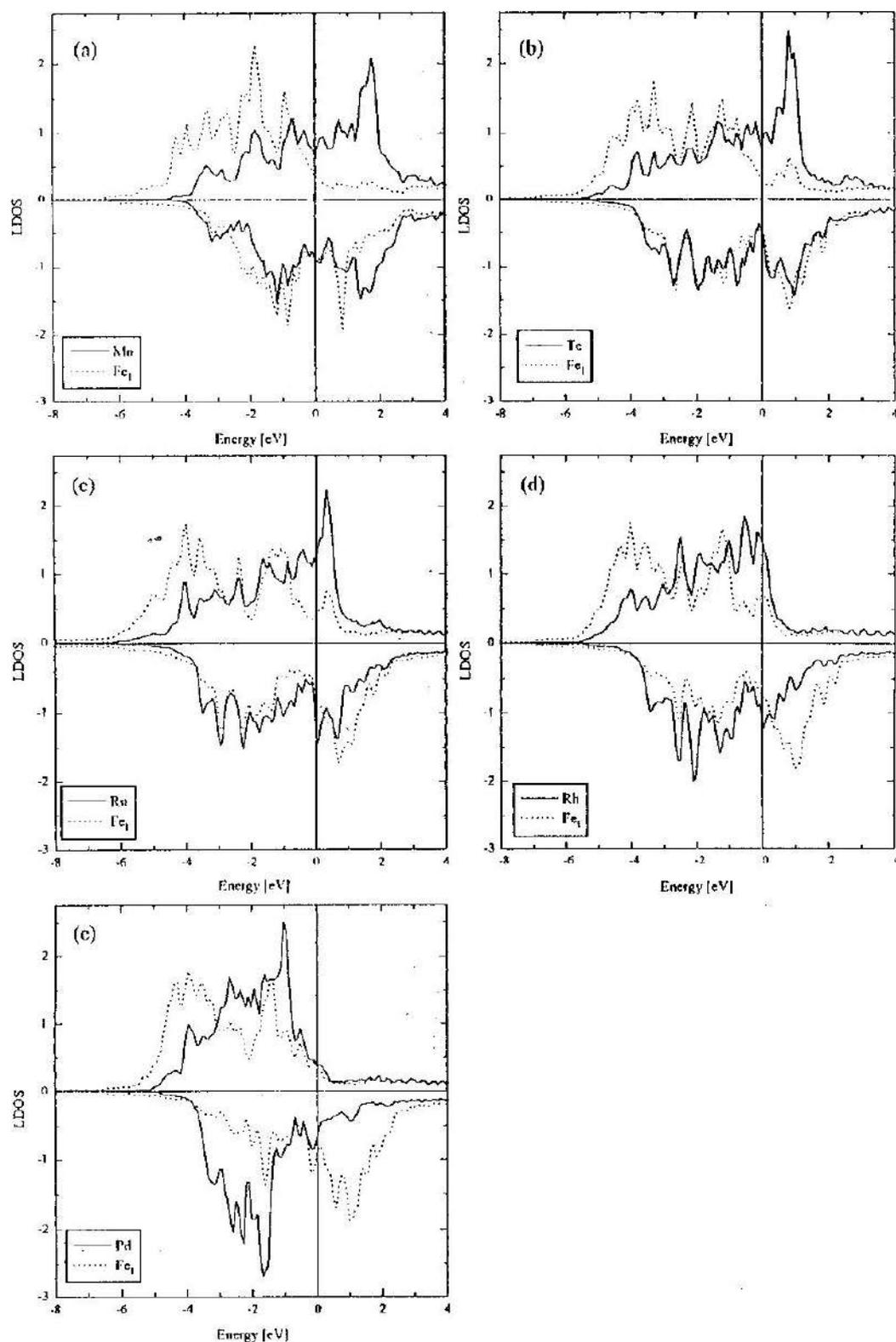


Fig. 2: Densidades locales de estados electrónicos para monocapas de metales 4d apoyados sobre un film de hierro (001). El cero de energías indica el nivel de Fermi, los spines mayoritarios se representan como valores positivos y los minoritarios como negativos. El acoplamiento ferro o antiferromagnético puede verse por los desplazamientos relativos de las curvas del metal 4d y del hierro. Los valores correspondientes del momento magnético son: Mo -0.23, Tc -0.21, Ru 0.06, Rh 0.53, Pd 0.23 y los de la primera capa de Fe, en contacto con los 4d, aumentan monótonamente 1.50, 1.68, 1.89, 2.25, 2.69.

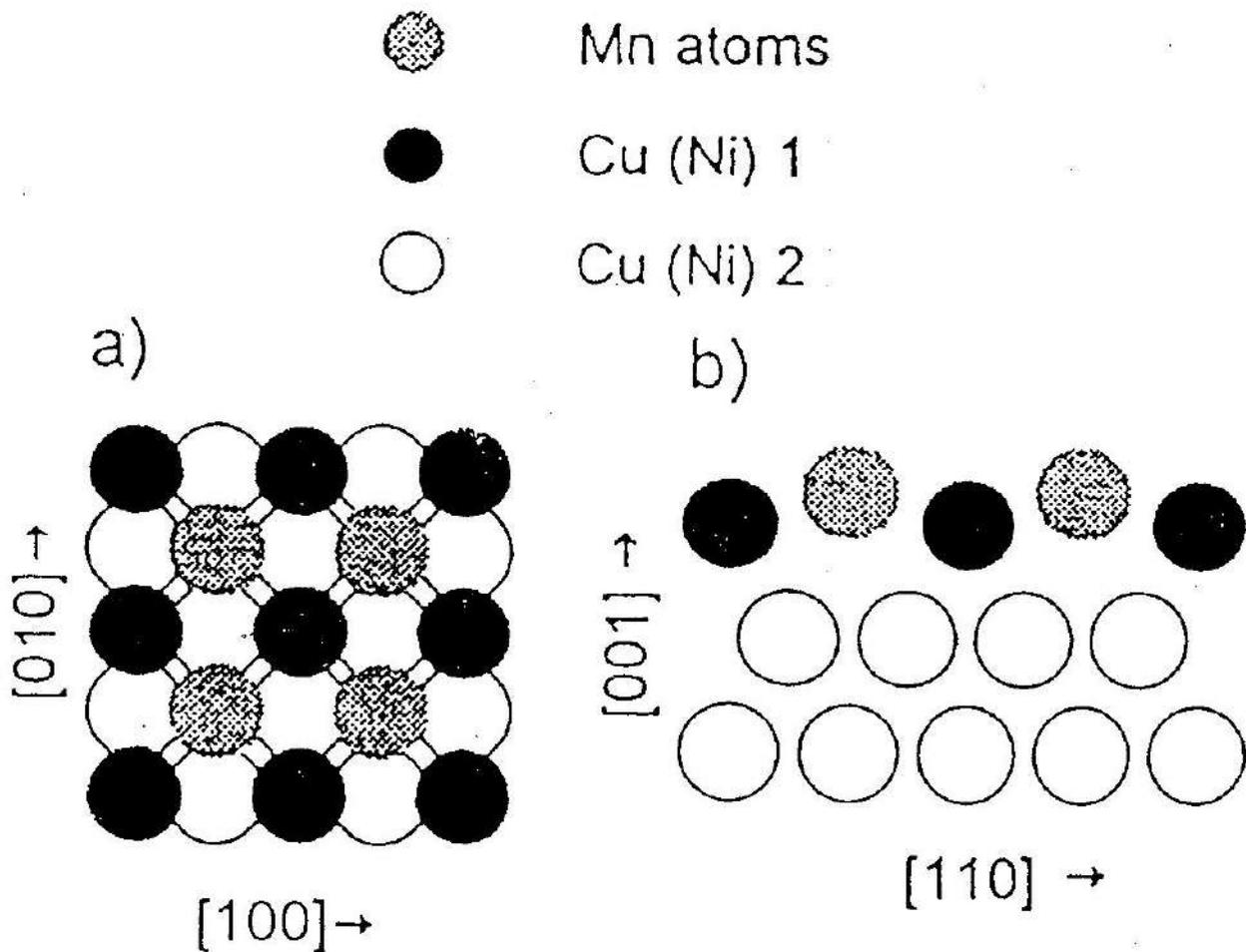


Fig. 3: Modelo estructural de la aleación superficial $c(2 \times 2)$. (a) vista desde arriba, (b) vista lateral.

las hemos podido reproducir con nuestros cálculos [GPLW1997], comprobando que es la forma en que los electrones se derraman fuera del cúmulo lo que las determina.

En la Figura 5 se comparan los resultados de los cálculos con los valores experimentales.

5. Magnetoresistencia gigante

Los ejemplos anteriores estudiaban el estado fundamental de los sistemas considerados, donde el magnetismo aparece o aumenta por efecto de la baja dimensionalidad. Este nuevo ejemplo se refiere a una propiedad de transporte que es característica de los sistemas de baja dimensión.

En 1988 se descubrió en la Universidad de París que la resistencia eléctrica de multicapas de Fe y Cr cambiaba muchísimo en presencia de un campo magnético (Figura 6). A ese fenómeno se lo llamó magnetoresistencia gigante y el primer trabajo, que ha sido citado miles de veces Phys. Rev. Lett. 61 pag. 2472 (1988) tiene como primer autor al físico argentino Dr. M. Baibich. Para explicar esto se suponen dos corrientes independientes, una de spin mayoritario y otra de spin minoritario. En el estado fundamental el sistema tendría los spines desordenados y por ese motivo la resistencia sería grande, ya que los electrones no encontrarían estados del mismo spin para pasar de un material a otro. Al aplicar el campo magnético todos los spines se alinean

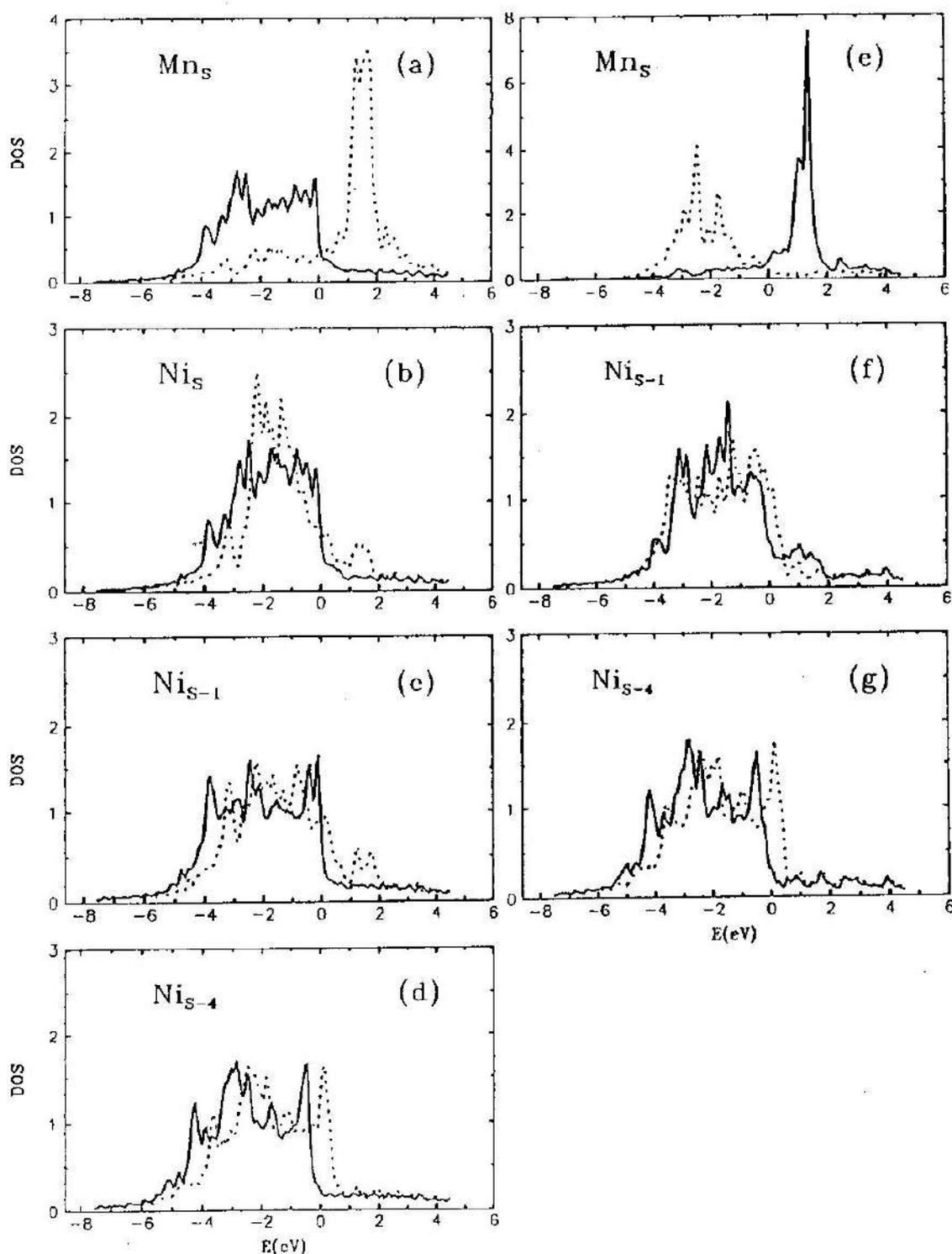


Fig. 4: Densidades locales de estados electrónicos para aleaciones bidimensionales de Mn apoyadas sobre Ni(001). El cero de energías indica el nivel de Fermi, los spins mayoritarios se representan con línea llena y los minoritarios con línea punteada. Los casos (a)-(d) son para una aleación bidimensional NiMn ferromagnéticamente acoplada con el Ni del sustrato. Los casos (e)-(g) son para un depósito de Mn de concentración 50%, acoplado antiferromagnéticamente con el Ni del sustrato. Los átomos de Ni directamente debajo del átomo de Mn son bien diferentes en los dos ejemplos, figuras (b) y (f), con momentos magnéticos de 0.4 y 0.1 magnetones de Bohr respectivamente. Los átomos de Mn de las figuras (a) y (e) tienen momentos magnéticos de 3.6 y -4.1 magnetones de Bohr.

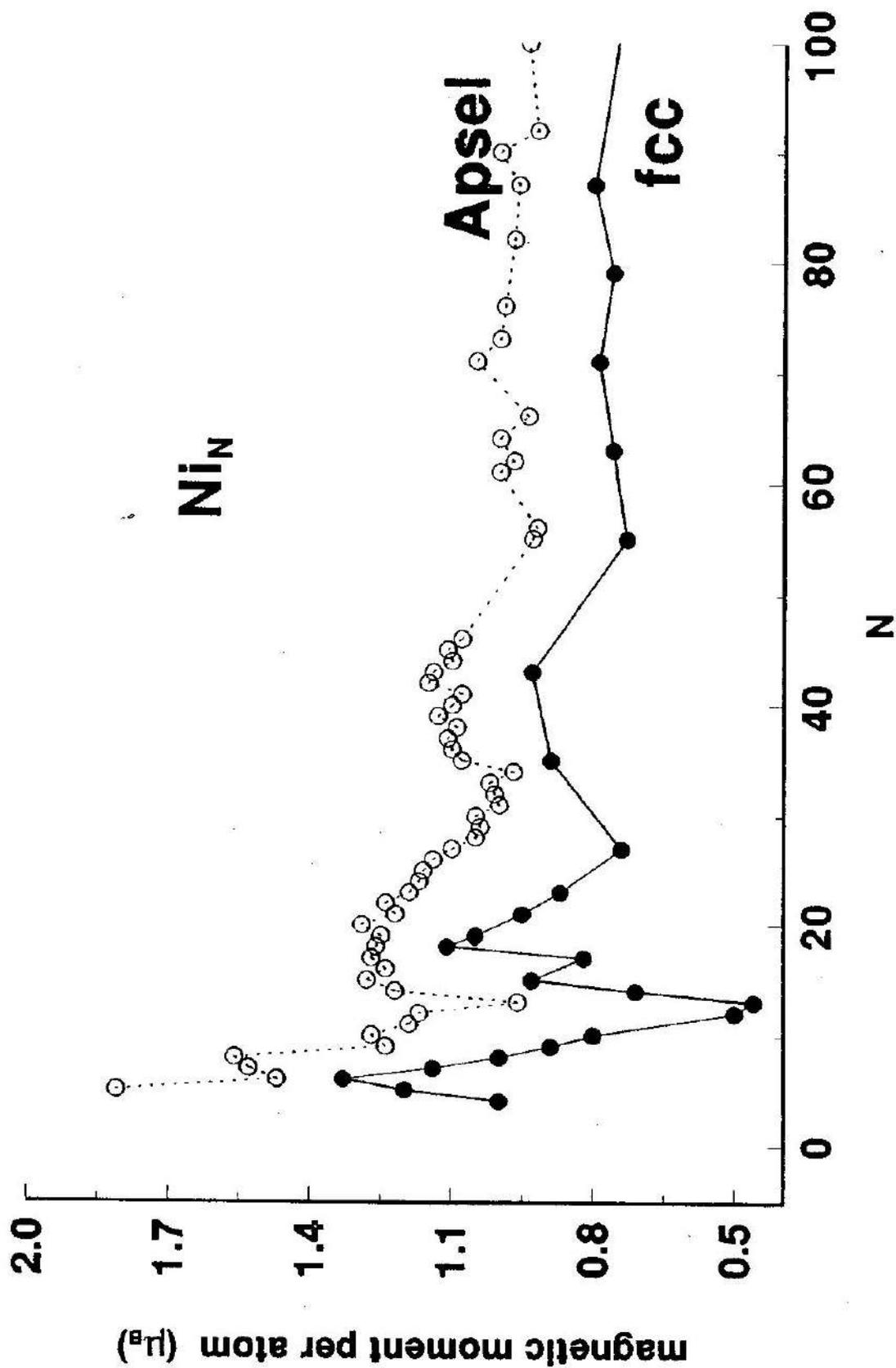


Fig. 5: Momento magnético por átomo para cúmulos de Ni en el vacío. La curva indicada con Apsei se refiere al resultado experimental de Phys. Rev. Lett. 76, 1441, (1996), y la indicada con fcc a nuestros cálculos, cuando los cúmulos son parte de una estructura fcc perfecta.

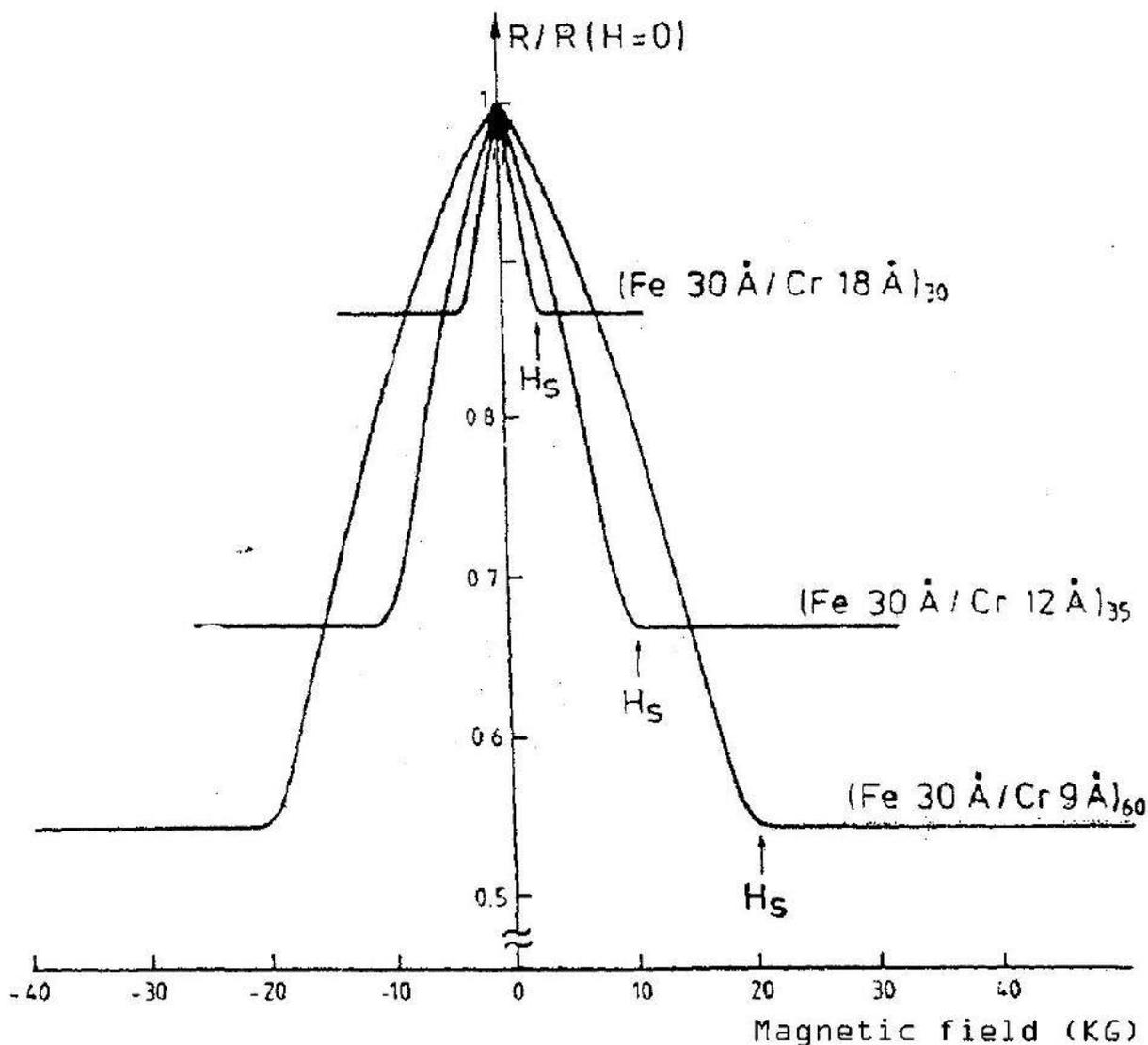


Fig. 6: Resistencia eléctrica de superredes de Fe y Cr en función del campo magnético aplicado.

rían, los electrones encontrarían estados del mismo spin en el otro material con lo cual la resistencia disminuiría.

Nos preguntamos cuánto de este efecto se debe a la estructura electrónica y cuánto influyen las imperfecciones de las interfaces. Para estudiar este problema, en lugar de comenzar con las multicapas de Fe y Cr buscamos un ejemplo más simple [GLW]. Existe un material natural, la aleación RhFe, que se parece a una multicapa pero en lugar de varias capas atómicas de cada material tiene

una sola monocapa de cada uno (Figura 7). Eso implica que la celda unidad en los cálculos tiene 2 o tal vez 4 átomos únicamente. Es una estructura tipo ClCs, donde cada Fe está rodeado de 8 Rh y cada Rh de 8 Fe. Si uno lo mira según la dirección (001) ve capas de puro Fe y de puro Rh alternadas. El estado fundamental es antiferromagnético y los Rh no tienen momento magnético, pero al aplicar un campo magnético los Fe se alinean y el Rh adquiere un momento magnético bastante grande, como 1 magneton de bohr frente a 2.5

Estructuras magnéticas de la aleación RhFe.

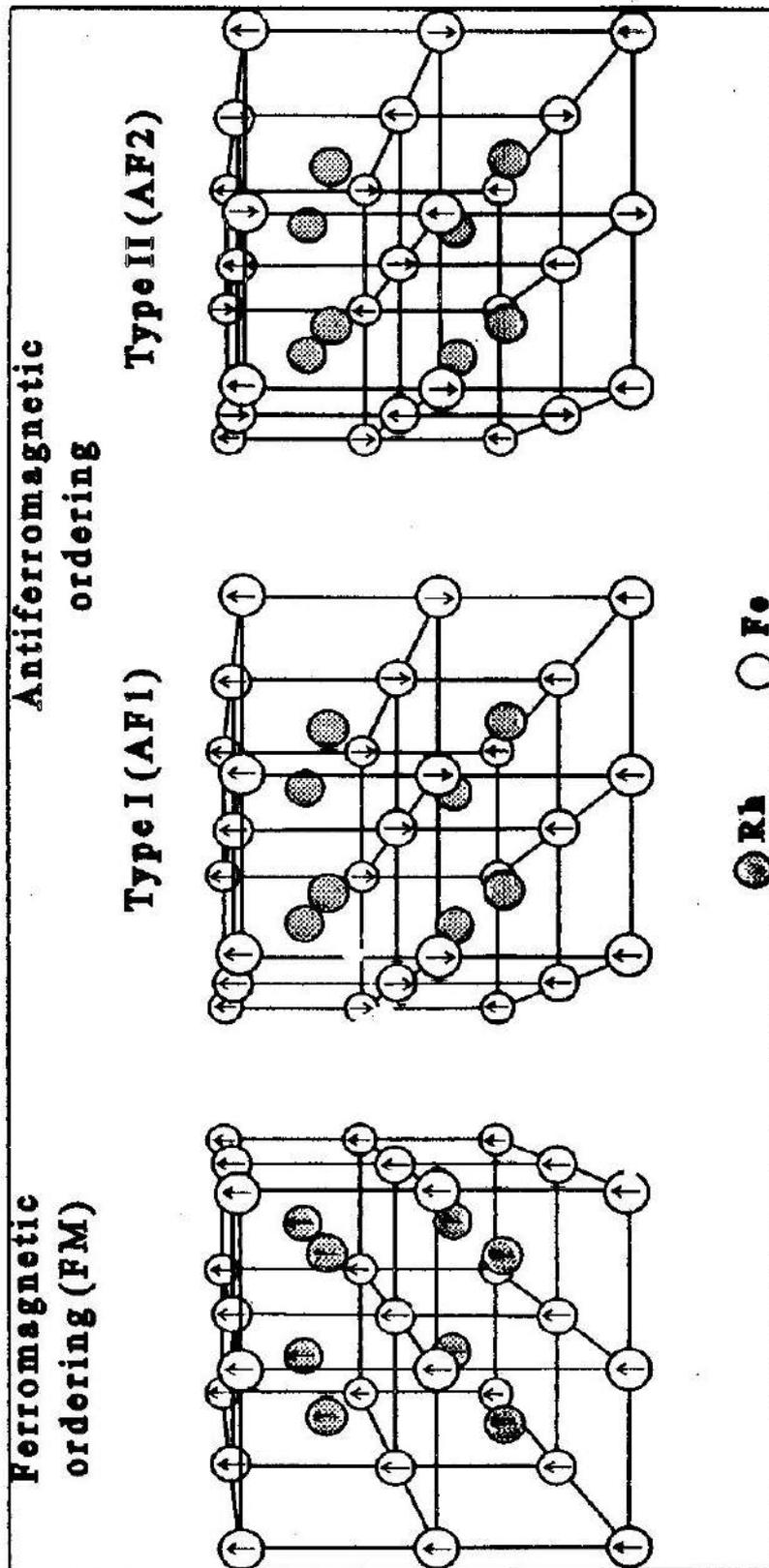


Fig. 7: Estructuras magnéticas de la aleación RhFe.

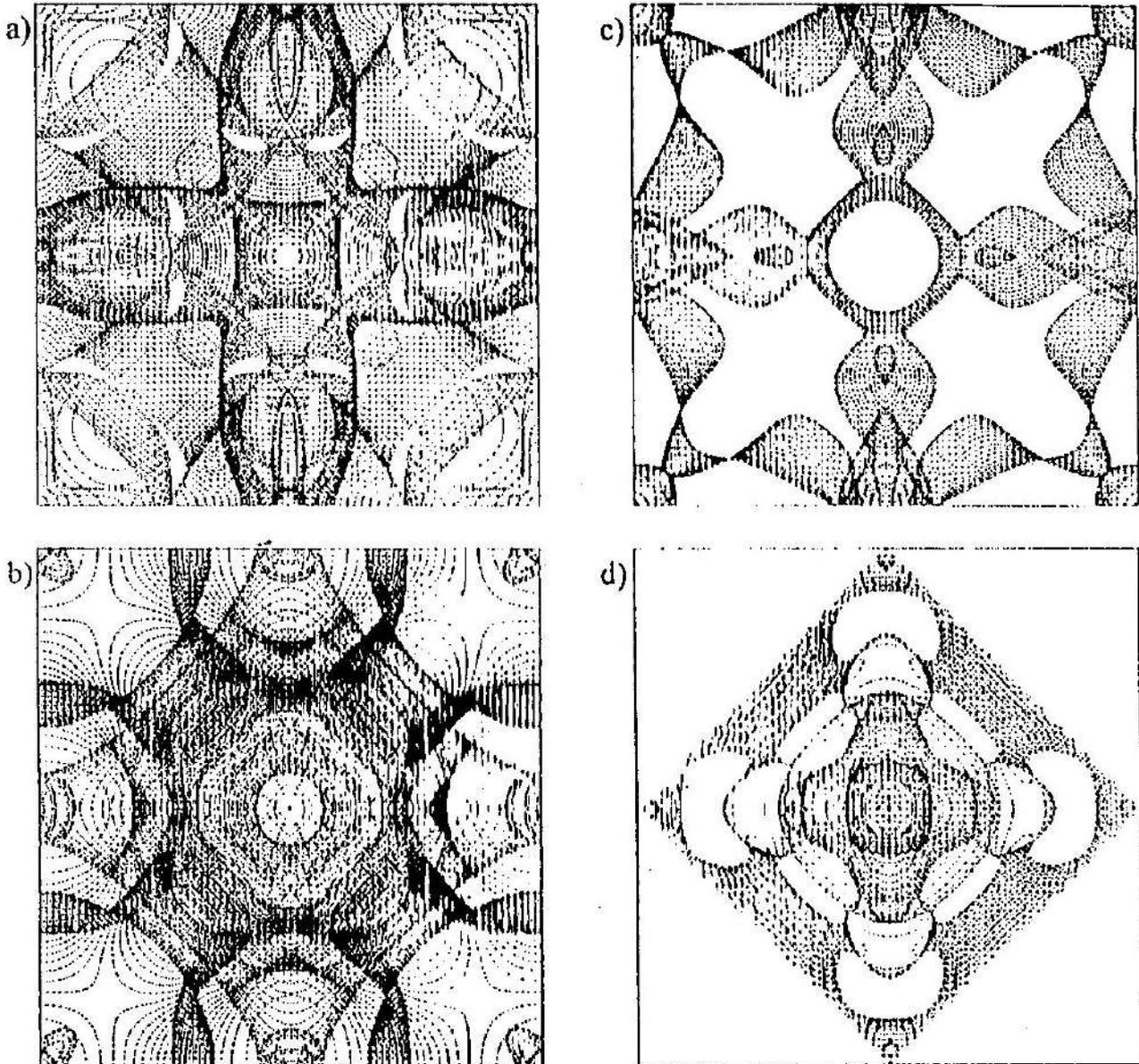


Fig. 8: Proyección de la superficie de Fermi del sistema RhFe en el plano normal a la superficie (001). (a) Spin mayoritario del caso ferromagnético, (b) Spin minoritario del caso ferromagnético, (c) Caso antiferromagnético I, (d) Caso antiferromagnético II. Es muy evidente el menor número de estados con energía E_f , cruces de la superficie de Fermi con el plano del papel, en los casos antiferromagnéticos, lo que resulta en una menor conductividad eléctrica o en una mayor resistencia.

del Fe.

Calculamos la estructura electrónica de estos sistemas, que tienen energías totales casi degeneradas, y luego la conductividad de cada uno. Para esto usamos la aproximación semiclasica (ecuación de Boltzmann), con la hipótesis de tiempo de relajación constante. Las integrales sobre la complicada super-

ficie de Fermi se evalúan con una grilla numérica tridimensional y por eso mismo se necesita un número muy grande de puntos k (del orden de 50000 en la zona de Brillouin reducida). La Figura 8 muestra la proyección de las superficies de Fermi calculadas.

La conductividad calculada para el caso antiferromagnético II resulta solo el 14%

de la del sistema ferromagnético, dando lugar por eso a una magnetorresistencia gigante debida únicamente a la estructura de bandas, ya que en este caso no hay interfaces a considerar. Repitiendo estos cálculos para sistemas de multicapas artificiales se pueden predecir sus propiedades y colaborar así en el diseño de nuevos materiales.

6. Conclusiones

Como puede verse de estos ejemplos, la baja dimensionalidad produce nuevos materiales magnéticos partiendo de elementos que no son magnéticos en volumen, como los metales de transición de la serie 4d. También aparecen nuevos fenómenos de transporte, como la magnetorresistencia gigante, que están siendo utilizados en modernos dispositivos de bases de datos.

Agradecimientos

Este trabajo ha contado con apoyo económico de CONICET a través de subsidios, becas de estudiantes, miembros de la Carre-

ra del Investigador Científico, y convenio con el CNRS (Francia).

Referencias

- [BSL1997] P. BLAHA, K. SCHWARTZ Y J. LUITZ. Wien97, Vienna University of Technology, Vienna, 1997.
- [FLWK1994] G. FABRICIUS, A.M. LLOIS, M. WEISSMANN Y A. KHAN. Phys. Rev. B 49, 2121 (1994).
- [RLW1996] R. GOMEZ ABAL, A.M. LLOIS Y M. WEISSMANN. J. Phys.: Condens. Matter 8, 6607 (1996).
- [FLWKD1995] G. FABRICIUS, A.M. LLOIS, M. WEISSMANN, A. KHAN Y H. DREYSEE. Surface Science 331-333, 1377 (1995).
- [GPLW1997] J. GUEVARA, F. PARISI, A.M. LLOIS Y M. WEISSMANN. Phys. Rev. B 55, 13283 (1997).
- [GLW1996] R. GOMEZ ABAL, A.M. LLOIS Y M. WEISSMANN. Phys. Rev. B 53, R8844 (1996).

Manuscrito recibido en febrero de 1999.

PRESENTACIÓN DEL DR. PETAR ALAUPOVIC COMO ACADÉMICO CORRESPONDIENTE EN OKLAHOMA CITY, OKLAHOMA, ESTADOS UNIDOS

Rodolfo R. Brenner

Tengo el gran honor de presentar al Dr. Petar Alaupovic, Profesor de Investigación Bioquímica de la Escuela de Medicina de la Universidad de Oklahoma, Estados Unidos, que ha sido designado Miembro Correspondiente de esta Academia.

El Dr. Alaupovic no es norteamericano de origen, sino checo dado que nació en la hermosa Praga el 3 de agosto de 1923. Realizó sus primeros estudios en Zagreb, Yugoslavia, y en 1948 recibió el título de Ingeniero Químico en el Departamento de Química de la Facultad de Ciencias Técnicas de la Universidad de Zagreb. En 1956 terminó su Doctorado en el mismo lugar.

Los primeros pasos profesionales los realizó en Praga y luego en Zagreb. En Praga en el Laboratorio de Investigación Farmacéutica de 1948 a 1949, y en Zagreb primero de 1949 a 1950 en el Laboratorio Orgánico del Instituto de Investigación Industrial, luego de 1951 a 1954 como Assistant Professor del Instituto para Alimentación Animal de la Facultad de Agronomía y por último de 1954 a 1957 como Assistant Professor del Instituto de Bioquímica de la Facultad de Medicina.

Luego de esta etapa europea, comenzó la etapa norteamericana realizando estudios posdoctorales en el Departamento de Ciencias Animales de la Universidad de Illinois, Urbana, de 1957 a 1960. Durante este período fue nombrado Investigador Asociado del mismo departamento.

Presentación realizada el 24 de octubre de 1997.

Después de este pequeño interregno pasó a Oklahoma donde realizó sus más importantes investigaciones. Ocupó diferentes cargos en la Fundación de Investigación Médica de Oklahoma tales como el de Bioquímico de la Sección Cardiovascular (1960-1962) y luego Director Asistente de dicha sección (1962-1972) y más tarde miembro de la Fundación de 1967 al presente.

Al mismo tiempo fue primero Assistant Professor de Investigación Bioquímica de la Escuela de Medicina de la Universidad de Oklahoma (1960-1963), luego de 1963 a 1967 Profesor Asociado y por último, de 1967 hasta el presente Profesor. Además tuvo cargos directivos en diversos laboratorios de lipoproteínas de la Fundación de Investigación Médica de Oklahoma desde 1972 hasta el presente.

Es miembro de varias sociedades científicas americanas y ha sido miembro y revisor de un número grande de comités científicos y programas de investigación desde 1966 hasta 1995.

Ha recibido diversos honores por su actividad científica tales como el de doctor honorario de la Universidad de Lille, Francia, la medalla "Albert Calmette" del Instituto Pasteur de Lille y la medalla de la Ciudad de Lille, las dos en 1988.

En 1990 recibió la designación de Científico Distinguido de la Fundación de Investigación Médica de Oklahoma. Luego recibió varias distinciones en la Argentina: en 1993 el Diploma de Honorario de la Universidad Nacional de La Plata, en 1994 el grado de Doctor Honorario de la Universidad de Buenos Aires y en 1995 Consultor Honorario

del Ministerio de Salud de la Provincia de Buenos Aires.

En su carrera ha contribuido a la formación de numerosos becarios: 72 posdoctorales y 20 tesis.

Ha pronunciado 99 conferencias en diversos países del mundo, preferentemente sobre su tema predilecto: las lipoproteínas. De ellas pronunció en los últimos años 24 en la Argentina, en diversas ciudades tales como Buenos Aires, La Plata, Rosario, Río Cuarto, Campana, Córdoba, etc.

Ha publicado hasta el momento 258 trabajos científicos referidos principalmente a estudios sobre las lipoproteínas.

Por otra parte ha presentado en diversos congresos 272 trabajos sobre los mismos temas.

Sus primeros trabajos científicos se refirieron a estudios sobre las endotoxinas bacterianas. Estas endotoxinas son antígenos somáticos o complejos existentes en las capas externas de las paredes celulares de las bacterias gram-negativas.

El Dr. Alaupovic estudió la estructura de los lípidos, polisacáridos y proteínas de endotoxinas de *Serratia marcescens*. Estos estudios permitieron identificar la parte activa que resultó ser el lípido. Específicamente los ácidos grasos esterificados a glucosamina. Estos provocaban shock y muerte del animal inyectado.

Otra serie de estudios se refirieron a los componentes estructurales de las membranas de eritrocitos humanos. El esfuerzo mayor fue realizado para identificar y caracterizar las enzimas proteicas de la membrana.

Pero indudablemente el tema que más le ha interesado y al que ha dedicado la mayor parte de su vida y que le a dado fama internacional es el referente a las lipoproteínas plasmáticas preferentemente humanas.

Las lipoproteínas plasmáticas son complejos de lípidos y proteínas que tienen la función de transportar lípidos en el organismo y que se las ha relacionado principalmente con las enfermedades cardiovasculares. Durante mucho tiempo y aun ahora se agrupan estas lipoproteínas según su densidad de flotación en la centrifuga en lipoproteínas de muy baja densidad (VLDL), lipoproteínas de baja densidad (LDL) y lipoproteínas de alta

densidad (HDL). También se las ha clasificado electroforéticamente.

La aplicación de técnicas inmunológicas ha permitido reconocer y aun aislar las proteínas constituyentes de estas lipoproteínas que se denominan apolipoproteínas. Estas apolipoproteínas se las identifica con las letras mayúsculas del abecedario A, B, C, etc.

Estas técnicas inmunológicas permitieron demostrar la heterogeneidad proteica de las diferentes clases de lipoproteínas separadas por densidad. Estas lipoproteínas estaban formadas por varias partículas de lipoproteínas discretas formadas por las diversas apolipoproteínas y caracterizadas por ellas.

Refiriéndose a ellas el Dr. Alaupovic las define como familias primarias de lipoproteínas o lipoproteínas simples.

Gran parte de su tiempo lo dedicó a estudiar estas lipoproteínas simples, su detección y cuantificación. Su grupo fue el primero en desarrollar electroinmunoensayos para el estudio de las apolipoproteínas AI, AII, B, CI, CII, CIII, D, E y F y las LP-AI, LP-AII, LP-B, etc.

No se conformó con reconocer su estructura y modificar radicalmente el concepto que se tenía hasta el momento de las lipoproteínas sino también estudió su metabolismo.

Sobre este tema se ocupó de estudiar sus receptores hepáticos, de la formación de las familias de lipoproteínas A y B y desarrollar un modelo para determinar el potencial aterogénico de las familias de lipoproteínas conteniendo A y B, etc.

Por otra parte publicó muchos trabajos relativos a la patofisiología de las lipoproteínas plasmáticas. En este estudio deslindó la responsabilidad específica de diversas lipoproteínas simples en los problemas coronarios, perisféricos y carotídeos.

No quiero seguir extendiéndome sobre los muy importantes aportes del Dr. Alaupovic al conocimiento de las lipoproteínas que tienen una importancia internacional y dejar que él nos exponga personalmente sobre el tema: "Significado metabólico y clínico de las familias de lipoproteínas plasmáticas definidas por la composición de las apolipoproteínas".

present view of the chemical nature of plasma lipoproteins can be traced to several historically important experimental findings beginning almost a century ago with the pioneering investigation of Nerking [1] who demonstrated that complete extraction of plasma lipids by diethyl ether could only be achieved after prior proteolytic degradation of plasma proteins. This important observation led to Nerking's postulate [1] that plasma lipids are chemically bound to proteins rendering such lipid-protein associations soluble in water. Despite additional evidence provided by a number of investigators that plasma lipids are associated with proteins [2], the concept of lipid-protein complexes still remained elusive due to unsuccessful attempts to isolate reproducibly such complexes in intact forms. It had taken almost thirty years before Nerking's original suggestion that plasma lipids are chemically bound to proteins was substantiated by Macheboeuf [3,4] who first isolated from horse plasma a lipid-protein complex of constant composition. This lipoprotein called "cénapse acidoprecipitable" contained 59.1% protein, 22.7% lecithin and 17.9% cholesterol esters, and its chemical composition remained constant even after nine consecutive solubilizations in water and precipitations at pH 3.8. The lipoprotein was characterized by a single sedimenting boundary on ultracentrifugation and as a single band with α -globulin mobility in free electrophoresis [5]. The finding that the protein moiety was different from albumin and other known globulins augmented the significance of Macheboeuf's accomplishment, because it demonstrated that plasma lipids were bound in certain constant and reproducible proportions to a *specific* plasma protein. By introducing the constancy of composition and lipid-binding specificity of proteins as the main criteria for defining lipid-protein complexes, Macheboeuf and his associates established that plasma lipoproteins constitute a distinct macromolecular system of conjugated proteins, and provided a rational basis for further studies on physical, chemical and metabolic properties of soluble plasma lipoproteins.

The next important advance in the lipoprotein field occurred in the early 1940's when Blix et al. [6] established that the ma-

ior part of plasma lipids migrated in the electric field with α_1 - and β -globulin mobilities. This finding implied that plasma lipids exist as two major lipoproteins each of which is characterized by a specific protein moiety. Due to their characteristic mobilities in free electrophoresis, these two lipoproteins were designated as α_1 - and β -lipoproteins. Cohn et al. [7] were first to isolate preparatively α_1 - and β -lipoproteins by fractionation of human plasma in ethanol-water mixtures at low temperature and low ionic strength, and to demonstrate that these two lipoproteins differed in solubility properties, molecular size, shape, lipid/protein composition and electrophoretic behavior. The significance of this achievement was in providing a reproducible preparative procedure for the isolation of plasma lipoproteins and in formulating the first classification system of these macromolecular complexes utilizing electrophoretic properties as the main criterion. The more recent application of zonal electrophoresis to plasma lipoproteins disclosed the occurrence of lipid-stained bands at the origin and α_1 -, β - and pre- β - positions [8].

Due to the presence of lipids, lipoproteins have relatively low densities in comparison with simple, unconjugated proteins. This unique physical property of lipoproteins has been utilized both for the development of a novel isolation procedure and as a major criterion for classifying plasma lipoproteins. This new developmental phase was initiated by Pederson [9] who succeeded in isolating by ultracentrifugal flotation in a medium of high solvent density a plasma lipid-protein complex ("x-protein") of relatively low density and β -globulin electrophoretic mobility. Based on this important finding, Gofman and his associates [10] developed a preparative procedure for ultracentrifugal fractionation of lipoproteins in salt solutions of successively increased densities. They observed that lipoproteins represent a wide spectrum of particle sizes and densities characterized by regions of minimal and maximal concentrations along a density gradient ranging from 0.92 to 1.21 g/mL. By utilizing the points of minimal lipoprotein concentrations at approximately 0.94, 1.006 and 1.063 g/mL as demarcation boundaries, lipoproteins were divided into four major li-

METABOLIC AND CLINICAL SIGNIFICANCE OF PLASMA LIPOPROTEIN FAMILIES DEFINED BY APOLIPOPROTEIN COMPOSITION

Petar Alaupovic

Lipid and Lipoprotein Laboratory, Oklahoma Medical Research Foundation,
Oklahoma City, Oklahoma, 73104, U.S.A.

Abstract

The chemical, immunologic and metabolic heterogeneity of operationally defined lipoprotein density classes has necessitated the introduction of an alternative approach to their definition and classification. The discovery and characterization of a number of specific lipid-binding proteins (apolipoproteins) led to the recognition of their role as lipoprotein constituents essential for the structural stability and metabolic and functional properties of plasma lipoproteins. Furthermore, as chemically unique constituents, apolipoproteins (apo) were also found to be the most suitable markers for identifying, differentiating and classifying plasma lipoproteins. The utilization of apolipoproteins as unique chemical markers has established that both low density and high density lipoproteins consist of discrete lipoprotein families of similar density properties but different and specific apolipoprotein composition: the low density lipoproteins ($d < 1.063$ g/mL) were found to consist of five major apoB-containing lipoprotein families and the high density lipoproteins ($d > 1.063$ g/mL) of three major apoA-containing lipoproteins. All apoA- and apoB-containing lipoproteins are polydisperse systems of particles heterogeneous with respect to density, size and lipid/protein ratios by homogeneous with respect to qualitative apolipoprotein composition. Lipoprotein families also function as distinct metabolic entities interconnected in their roles as carriers of triglycerides and cholesterol. It appears that apoA-containing lipoprotein families differ in their antiatherogenic, and apoB-containing lipoprotein families in their relative atherogenic potentials. Dyslipoproteinemias are characterized by specific lipoprotein family profiles, the concentrations of which may be determined by newly developed immunologic assays. Measurement of lipoprotein family profiles offers a new means for selecting appropriate therapies targeted, in individual subjects, at decreasing undesirable and/or increasing beneficial lipoprotein families.

Introduction

Soluble plasma lipoproteins recognized as a unique class of conjugated proteins

form a polydisperse system of macromolecular complexes consisting of neutral lipids and phospholipids noncovalently bound to specific globular proteins called apolipoproteins. This

Conferencia pronunciada en su incorporación como Académico Correspondiente en Oklahoma City, Oklahoma, Estados Unidos, el 24 de octubre de 1997.

poprotein density classes designated as chylomicrons ($d < 0.94$ g/mL), very low density lipoproteins (VLDL, $d = 0.94 - 1.006$ g/mL), low density lipoproteins (LDL, $d = 1.006 - 1.063$ g/mL), and high density lipoproteins (HDL, $d = 1.063 - 1.21$ g/mL) [10]. Macromolecular distribution studies showed that each of the major lipoprotein density classes represents a polydisperse system of particles heterogeneous with respect to size, density and lipid-protein composition [11]. The relatively high degree of this heterogeneity, reflected in the spreading of electrophoretic bands and ultracentrifugal boundaries, prompted a further subdivision of VLDL [12,13], LDL [14,15] and HDL [16,17] into several density subclasses. The use of density property as a criterion for separating, characterizing and classifying plasma lipoproteins has had a great impact on the conceptualization of the chemical nature and metabolism of plasma lipoproteins [18,19]. In contrast to the simple electrophoretic classification of plasma lipoproteins recognizing two or three major lipoprotein classes, ultracentrifugal methodology revealed a marked heterogeneity of electrophoretically identified lipoprotein bands. Although it has been assumed that VLDL, LDL and HDL could be related to electrophoretic bands in the pre- β -, β - and α_1 - positions, distribution studies have shown that each of the major lipoprotein density classes and corresponding electrophoretic bands consist of a great variety of individual lipoprotein particles that differ from one another in size and density. Determination of lipid and protein composition of several narrow density segments of each of the major lipoprotein density classes showed that differences in densities and sizes are due to changing proportions of neutral lipids and phospholipids and changing lipid/protein ratios of individual lipoprotein particles [11-16,20-26]. In the meantime, results of N-terminal amino acid [27,28] and immunochemical [29,30] analyses indicated the existence of two proteins, one of which was considered to be characteristic of HDL or α_1 -lipoproteins and the other of VLDL and LDL or pre- β - and β -lipoproteins. By the end of the 1950's, plasma lipoproteins could be defined as a macromolecular system of polydisperse lipid-protein complexes of noncovalently

bound neutral lipids, phospholipids and two specific proteins (α -protein and β -protein) forming discontinuous populations of particles heterogeneous with respect to size, density, electric charge and lipid/protein composition [18]. This definition of lipoproteins was based conceptually both on electrophoretic mobility and density as operational criteria. The popularity of these operational classification systems was enhanced by clinical studies which related derangements of lipid transport to particular lipoprotein density classes or electrophoretic patterns [10,23,31-34]. However, despite compositional heterogeneity, major lipoprotein density classes have been accepted as the fundamental chemical and metabolic entities of lipid transport system. Some of the main reasons for the acceptance of this conceptual view included the emphasis on lipids as important chemical determinants of the polydispersity [11,23] of lipoproteins and as potentially injurious agents in the genesis and development of atherosclerosis [31,33,35,36], the availability of ultracentrifugal methodology for the preparative isolation of lipoproteins [37], and the already developed procedures for quantitative determination of neutral lipids [38,39] and phospholipids [40]. This view of plasma lipoproteins was further strengthened by the disclosure of a metabolic relationship between major lipoprotein density classes [10,23,41].

The operational classification of lipoproteins based on density properties contributed significantly to our knowledge of the lipid composition of lipoproteins in health and disease, but ignored the role of protein moieties (apolipoproteins) as the most probable determinants of the structural stability and functional specificity of plasma lipoproteins. To some extent this situation had been created by the notion from electrophoretic characterization of lipoproteins that plasma lipids were only associated with two proteins, i.e., α_1 - and β -protein. Although it had generally been accepted that HDL and LDL each contain a distinct apolipoprotein, the N-terminal amino acid analysis of chylomicrons and VLDL indicated a possible presence of as many as four different apolipoproteins [28,42,43]. Several investigators provided immunochemical evidence for the protein heterogeneity of all ma-

major lipoprotein density classes [30,44-46] suggesting, in concert with studies on the N-terminal amino acids, that lipoproteins may contain more than two specific proteins. On the other hand, biochemical characterization of genetic disorders of lipid transport demonstrated impressively the essential role of apolipoproteins in the formation of lipoprotein density classes [19,34]. Disorders such as Tangier disease and abetalipoproteinemia were characterized primarily by the virtual absence of an apolipoprotein and only secondarily by the complete absence or low concentration of a corresponding density class. These findings stimulated a considerable interest in the chemistry and metabolism of protein moieties and led in the 1960's and 1970's to discovery of several previously unrecognized apolipoproteins.

The concept of lipoprotein families defined by apolipoprotein composition

The sequence of events leading to the discovery of apolipoproteins has been previously described in detail [19,47] and will only briefly be presented in this article. Chemical and immunochemical studies clearly established that α_1 -protein was the characteristic protein moiety of HDL and β -protein that of LDL. It was also demonstrated, on the basis of N-terminal amino acid analysis, that β -protein was also one of the protein constituents of VLDL. In 1964, Gustafson et al. [48] established that partial delipidization of VLDL resulted in the separation of three phospholipid-protein residues which were characterized by aspartic acid, glutamic acid and serine and threonine, respectively, as N-terminal amino acids. The protein moiety of the first phospholipid-protein residue was identified as α_1 -protein, the second as β -protein and the third as a new protein referred to as apoC [49]. Brown et al. [50,51] confirmed the occurrence of apoC and demonstrated that it consists of three nonidentical peptides, two of which were characterized by threonine and the third one by serine as N-terminals. Furthermore, the N-serine polypeptide was shown to exist in three isomeric forms differing with respect to the number of terminal neuraminic acid residues. At approximately the same time,

Shore and Shore [52] established that α_1 -protein consists of two nonidentical polypeptides, one of which was characterized by aspartic acid and the other by a blocked N-terminus.

The discovery of apolipoproteins necessitated the introduction of a nomenclature that would adequately and unambiguously label the already known apolipoproteins and those which might be discovered in the future. For this reason, we introduced the so-called ABC nomenclature [18,47] in which apolipoproteins are designated by capital letters, their constitutive polypeptides by Roman numerals, and the polymorphic forms by Arabic numbers. Thus, α_1 -protein was renamed apoA, β -protein was called apoB and the third apolipoprotein discovered in VLDL was designated apoC. The nonidentical polypeptides of apoA were designated apoA-I and apoA-II and those of apoC were named apoC-I, apoC-II and apoC-III. The isoforms of apoC-III were named apoC-III-0, apoC-III-1 and apoC-III-2.

The continuing search for additional apolipoproteins resulted in the discovery of a minor apolipoprotein referred to initially as "thin line" polypeptide [53]. This apolipoprotein characterized by a relatively high carbohydrate content and occurring mainly, but not exclusively, in HDL was called apoD [54,55]. Three groups of investigators reported independently [56-58] the discovery of an apolipoprotein rich in arginine and present mainly in VLDL and HDL. This minor apolipoprotein was named apoE. Two minor apolipoproteins were identified in HDL. One of these apolipoproteins [59], characterized by a relatively low isoelectric point ($pI = 3.7$) was designated apoF, and the other, glucosamine-containing polypeptide, was called apoG [60]. An apolipoprotein, first discovered in rat HDL [61], was named A-IV presumably because it was assumed that all apolipoproteins identified in HDL ought to be considered as nonidentical polypeptides of apoA. Although this designation was incorrect according to the rules of ABC nomenclature, it was retained because of its universal acceptance. A homologous protein was also identified in humans, both in triglyceride-rich lipoproteins and in HDL [62]. Schultze et al. [63] identified a plasma glycoprotein, named β_2 -glycoprotein I,

that was later taught to play an unspecified role in VLDL metabolism [64]. Since this glycoprotein was associated with lipoproteins in all major density classes, had a high affinity for lipids and played a possible role in lipoprotein metabolism [65], it was considered to satisfy the criteria for an apolipoprotein and was named apoH. The acute-phase protein serum amyloid A also referred to as SAA polypeptides was found to occur in low concentrations even in plasma lipoproteins of asymptomatic subjects [66,67]. Because of strong binding of SAA polypeptides to lipids, formation of lipoprotein particles in the presence or absence of apoA-I, and capacity to displace apoA-I and apoA-II from HDL, the SAA polypeptides are now referred to as apoI [47,68]. It remains to be seen whether designation apoI will eventually replace SAA, which is a more traditional one than apoI. The most recently identified lipid-binding protein was also found to occur in its lipoprotein form in HDL and VLDL [69,70]. This apolipoprotein, named apoJ, is a glycoprotein consisting of two disulfide-linked subunits designated apoJa and apoJb or, according to ABC nomenclature, apoJ-I and apoJ-II. The apolipoprotein nature of apoJ was established by the isolation from HDL of its corresponding lipoprotein by immunoaffinity chromatography on an immunosorbent with antibodies to apoJ; the isolated lipoprotein contained apoJ and apoA-I as its protein constituents. ApoJ turned out to be identical to previously discovered clusterin, human plasma complement inhibitor (SP 40/40), and testosterone-repressed prostate message-2 protein (TRPM-2) [71].

Since mid-1960's, studies on the protein moieties of lipoproteins revealed the existence of at least fifteen apolipoproteins with a variety of polymorphic forms and genetic variants, and several truncated forms of apoB. The amino acid sequences of all apolipoproteins, with the exception of apoG, have been determined and the corresponding genes have been isolated, sequenced and localized on chromosomes. The detail accounts of these accomplishments have been described in several reviews and publications [71-75]. Structural studies [76] have identified lipid-binding domains of most of the apolipoproteins and

indirectly provided evidence for their capacity to maintain lipids in water-soluble forms. In addition to their structural role, apolipoproteins, especially apolipoproteins A-I, A-II, B, C-I, C-II, C-III, D and E, have also been shown to play crucial roles in the metabolism of lipoproteins such as secretion, activation of lipolytic enzymes, retardation of premature removal and recognition of binding or removal sites on hepatic and extrahepatic cellular surfaces [77-80]. Due to the growing awareness of the importance of apolipoproteins for structural and metabolic properties of lipoproteins, it was necessary to develop procedures for their quantitative determination. Because of the complexity of plasma lipoproteins, the reliable analytic methodology had to be based on specific and sensitive immunologic procedures. Various immunoassays have been described and successfully applied to measurement of most apolipoproteins, with the possible exception of apoG [81]. The quantitative determination of apolipoproteins has already been shown to be more useful than measurements of lipids for diagnostic purposes and chemical characterization of lipoprotein particles [82,83].

The spectacular advances in the chemistry and metabolism of apolipoproteins influenced markedly the conceptualization and classification of plasma lipoproteins. One of the obvious questions was how to reconcile the growing number of apolipoproteins with only two major electrophoretic bands or four major lipoprotein density classes. Specifically, how are apolipoproteins distributed along the entire density spectrum and how are they localized on individual lipoprotein particles within each of the major lipoprotein density classes. Answers to these questions were made possible through the introduction and use of qualitative and quantitative immunologic techniques [47]. Results of these studies have demonstrated that apoA-I and apoB are the major apolipoproteins [82-84] distributed monomodally along the lipoprotein density spectrum with the former encompassing the HDL density range and the latter the VLDL and LDL density ranges; however, these two apolipoproteins were found to overlap slightly within a density segment of approximately 1.050 - 1.125 g/mL [84]. All other apolipro-

teins were shown to occur in significantly lower concentrations than apolipoproteins A-I and B [82-84]. The apoC polypeptides and apoE display a bimodal distribution along the density spectrum with peak concentrations in VLDL and HDL [84]. Characteristically, all other apolipoproteins are distributed mainly within the HDL and VHDL ranges, although small amounts of these apolipoproteins may also be detected in VLDL and LDL [64,67,85]. These findings indicated a marked apolipoprotein heterogeneity of major lipoprotein density classes contributed mainly by minor apolipoproteins. Further immunologic analyses showed that subfractions of each of the major lipoprotein density classes had a different apolipoprotein composition excluding the possibility of an equal distribution of apolipoproteins on individual lipoprotein particles of any given density class. This uneven distribution of apolipoproteins on individual lipoprotein particle suggested the possible presence within VLDL, LDL and HDL of several types of lipoproteins of similar density properties but different apolipoprotein composition [15,18,47, 86-88]. Indeed, in a number of studies discrete lipoprotein particles characterized by specific composition of apolipoproteins were isolated from whole plasma or lipoprotein density classes by sequential immunoprecipitation [88-90] or immunoaffinity chromatography [47,69,87,91-99]. Additional evidence for the lipoprotein heterogeneity of major lipoprotein density classes was provided by kinetic studies which showed differences in kinetic parameters between subfractions of the same density class [100-104]. Taken together, these findings showed clearly that lipoprotein density classes are heterogeneous with respect to physical-chemical properties, lipid-protein composition, kinetic parameters and the content and composition of apolipoprotein-defined lipoprotein particles. Although the identification of discrete lipoprotein particles added another dimension to the complexity of plasma lipoproteins, it also disclosed apolipoproteins as chemically unique markers for differentiating and characterizing distinct families of lipoprotein particles.

To account for the chemical and metabolic heterogeneity of major lipoprotein density classes, we have introduced an alterna-

tive system for the classification of plasma lipoproteins by taking advantage of the chemical uniqueness of apolipoproteins as a differentiating criterion [18,47]. According to this classification system, plasma lipoproteins are viewed as a mixture of discrete lipoprotein families, each of which is characterized by a unique qualitative apolipoprotein composition. Lipoprotein families which contain a single apolipoprotein are called *simple lipoprotein families* and those which contain two or more apolipoproteins are referred to as *complex lipoprotein families*. All simple and complex lipoprotein families are polydisperse systems of particles which differ from one another in density, size and lipid-protein composition but are characterized by the same qualitative apolipoprotein composition. Polydispersity of lipoproteins is due to the capacity of apolipoproteins to bind varying amounts of neutral lipids and phospholipids which, in turn, are the main determinants of density and size of corresponding lipoproteins. The magnitude of polydispersity and the distribution of each lipoprotein family along the density gradient depend on the concentrations of lipids to be transported and processes for their degradation and removal [47].

There are two major classes of lipoprotein families, one of which is characterized by apoA (apoA-I + apoA-II) and the other by apoB as characteristic apolipoproteins. The apoA-containing lipoproteins occur mainly in HDL and apoB-containing lipoproteins in VLDL and LDL. The third lipoprotein class consist of minor lipoprotein families characterized by apolipoproteins A-IV, C, D, E, F, G, H, I and J; minor lipoprotein families such as LpE, Lp-A-IV, LpF, LpI and LpJ occur in HDL and VHDL [47].

The fractionation of apoA-containing lipoproteins by sequential immunoaffinity chromatography [105] has revealed the occurrence of three lipoprotein families including lipoprotein A-I (Lp-A-I), lipoprotein A-I:A-II (Lp-A-I:A-II) and lipoprotein A-II (Lp-A-II). The fractionation of apoB-containing lipoprotein families [105] showed that this class of lipoproteins consists of five distinct families including lipoprotein B (Lp-B), lipoprotein B:E (Lp-B:E), lipoprotein B:C (Lp-B:C), lipoprotein B:C:E (Lp-B:C:E) and lipoprotein A-II:B:C:D:E

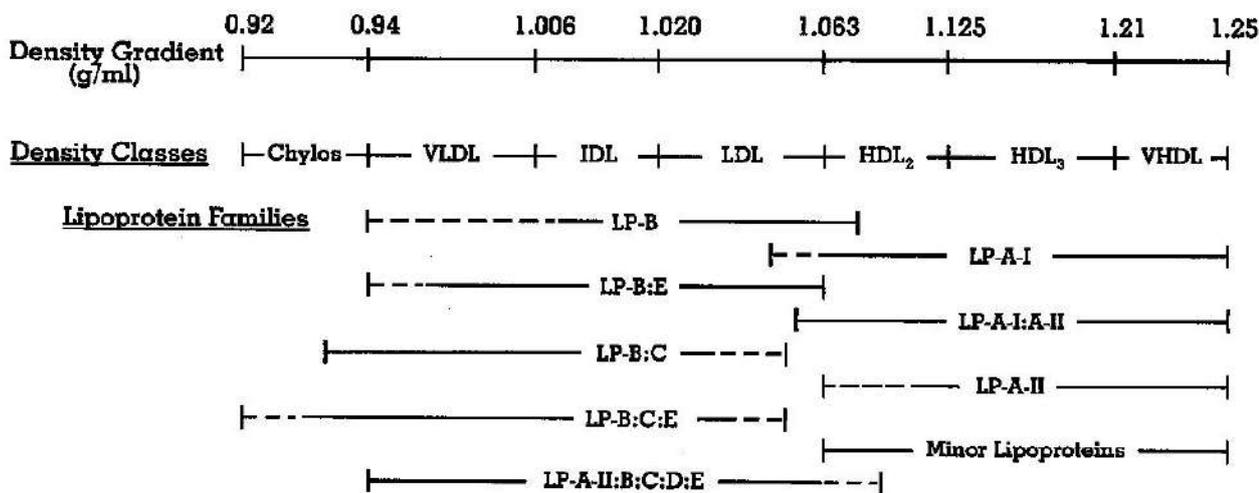


Fig. 1: The relationship of apoA-I- and apoB-containing lipoprotein families to major lipoprotein density classes. The lines under lipoprotein families designate the approximate density boundaries with solid lines depicting the actual and with broken lines the possible localization of each lipoprotein family. Abbreviations: Chylos = chylomicrons, VLDL = very low density lipoproteins, IDL = intermediate density lipoproteins, LDL = low density lipoproteins, HDL₂ = high density lipoprotein subfraction with $d = 1.063 - 1.125$ g/mL, HDL₃ = high density lipoprotein subfraction with $d = 1.125 - 1.21$ g/mL, VHDL = very high density lipoproteins, L = lipoprotein.

(Lp-A-II:B:C:D:E) [Figure 1]. As shown in Figure 1, apoA-containing lipoprotein families and minor lipoprotein families overlap within the HDL density range, and apoB-containing lipoprotein families within the VLDL, IDL and LDL density regions. The line under each lipoprotein family indicates their actual and potential distribution along the density gradient; as stated before, the magnitude of the distribution of lipoprotein families within each density segment will depend on their rates of secretion and degradation. Figure 1 also illustrates clearly why the overlap of polydisperse lipoprotein families is the cause of heterogeneity of lipoprotein density classes regardless of whether they encompass wide or narrow density segments.

The lipid composition of all three major apoA-containing lipoproteins is characterized by high percentages of phospholipids (60 - 80%) and varying cholesterol ester/free cholesterol ratios and triglycerides. Approximately 20 - 25% of these lipoprotein families contain minor apolipoproteins as integral protein constituents [106].

The lipid composition of Lp-B par-

ticles is characterized by cholesterol esters as the main neutral lipid constituent regardless of their density properties [47]. On the other hand, Lp-B:E, Lp-B:C, Lp-B:C:E and Lp-A-II:B:C:D:E families contain triglycerides as the most characteristic neutral lipid; however, with increasing densities of these complex lipoprotein families, the relative content of triglycerides decreases and that of cholesterol esters increases [47]. The apolipoprotein composition of complex apoB-containing lipoproteins also changes with increasing densities; the relative content of apoB increases and those of apoC polypeptides and apoE decrease [47].

Metabolism of lipoprotein families

Lipoprotein families characterized by specific apolipoprotein composition also have distinct metabolic properties [47,106]. The turnover rate of apoA-I in Lp-A-I has been found to be faster than that of apoA-I in Lp-A-I:A-II [107]. The *in vivo* metabolic studies have shown that LpE, LpE:A-I and LpE:A-I:A-II particles isolated from HDL are catab-

olized more rapidly than Lp-A-I and Lp-A-I:A-II suggesting that the presence of apoE changes markedly the metabolic pathways of lipoprotein families within the HDL density region [108]. It appears that Lp-A-I, but not Lp-A-I:A-II, promotes sterol efflux from cultured human fibroblasts [109] or mouse adipocytes [110]. Lp-A-I particles bind to various cell membranes with greater affinity than Lp-A-I:A-II particles [111] and may play a role as carriers of lecithin:cholesterol acyltransferase (LCAT) and cholesterol ester transfer protein (CETP) in the esterification and transfer of cholesterol in plasma [112,113]. On the other hand, Lp-A-I:A-II particles may be more efficient than Lp-A-I as acceptors or donors of apoC polypeptides and apoE during the lipolytic degradation or formation of triglyceride-rich lipoproteins [84,114].

Differences in metabolic properties have also been found among apoB-containing lipoprotein families. Lp-B:E particles bind to LDL receptors with greater affinity than Lp-B particles [115,116]. However, the binding to LDL receptors of Lp-B:C and Lp-B:C:E particles with E2/E2 phenotype was found to be negligible suggesting that, in contrast to Lp-B and Lp-B:E, these lipoprotein families have little or no effect on the regulation of 3-hydroxy-3-methylglutaryl-coenzyme A (HMG-CoA) reductase activity [116,117]. Conversely, Lp-B:C particles have a greater affinity for human THP1 macrophages than Lp-B or Lp-A-II:B:C:D:E particles and their uptake seems to be mediated by an unsaturable mechanism [118]. Lipoprotein lipase was shown to have a greater affinity for Lp-B:C:E than Lp-B:C or Lp-A-II:B:C:D:E as a triglyceride-rich substrate [96].

There is still a scarcity of information on the formation of lipoprotein families. Using HepG2 cells as a hepatic model, we have shown that Lp-A-I and Lp-A-I:A-II particles are secreted into the medium in approximately equal amounts [119]. Cheung et al. [120] have confirmed this finding and showed that both lipoprotein families consist of discoidal and spherical particles. Lp-A-I particles with apolipoproteins A-IV, apoC polypeptides and apoH are probably formed in the intestine [64].

The apoB-containing lipoproteins se-

creted into the HepG2 cell medium were identified as Lp-B and Lp-B:E particles [94]. The contents of apoC polypeptides were too small to be detectable. The size distribution of both lipoprotein families was similar to that of plasma LDL. However, in contrast to plasma LDL, both lipoprotein families contained high percent contents of triglycerides (56 - 80%) and low percentages of cholesterol esters (15 - 22%). These findings suggest that Lp-B and Lp-B:E may be the precursors for the extracellular formation of complex Lp-B:C, Lp-B:C:E and Lp-A-II:B:C:D:E particles, the three main vehicles for transporting triglycerides in the plasma compartment [47,106]; the acquisition of apoC polypeptides may possibly occur in the space of Disse with Lp-A-I and especially Lp-A-I:A-II particles serving as donors of apoC polypeptides. The lipolytic degradation of complex triglyceride-rich lipoproteins, Lp-B:C, Lp-B:C:E and Lp-A-II:B:C:D:E results in the formation of Lp-B particles as the finite remnants of this conversion process and dissociation of apoC polypeptide, apoE and some other minor apolipoproteins which are transferred and bound to Lp-A-I and Lp-A-I:A-II particles [121]. However, the mechanism and regulating factors responsible for the intracellular assembly and extracellular modification of lipoprotein families remains an important and fruitful area for future exploration.

Clinical significance of lipoprotein families

The function of lipoproteins is to transfer exogenous and endogenous triglycerides and cholesterol from their sites of absorption or formation to their sites of storage and utilization. This function is carried out by triglyceride-rich lipoproteins of intestinal and hepatic origin through a series of enzymic conversion reactions resulting in the release of triglyceride fatty acids and generation of cholesterol-rich remnant lipoproteins. Under normal conditions, the input and output of triglyceride-rich lipoproteins are balanced with little or no change in their plasma levels. However, an increased influx and/or decreased efflux of triglyceride-rich lipoproteins from the plasma compartment have been

identified as main pathophysiologic mechanisms leading to hypertriglyceridemia [122]. The increased formation and/or decreased removal of cholesterol-rich remnant lipoproteins result in hypercholesterolemia which may or may not accompany typically hypertriglyceridemic states [122]. Deranged lipid transport processes are of great clinical significance, because they are considered as one of the main factors responsible for the genesis and development of atherosclerosis [10,33,35,123,124]. Dyslipoproteinemias seem to be characterized by specific concentration profiles of apoA- and apoB-containing lipoprotein families. The apoA-containing lipoprotein families can be quantified by several immunologic procedures including immunoprecipitation [125], immunoaffinity chromatography [126,127], enzyme-linked differential-antibody immunosorbent assay [128], and differential electroimmunoassay [129]. In normolipidemic subjects, Lp-A-I, but not Lp-A-I:A-II, levels are significantly higher in women than men [47]. It has been estimated that 35 - 40% of plasma apoA-I is present in Lp-A-I and 55 - 60% in Lp-A-I:A-II [47]. The Lp-A-II particles account for 5 - 15% and Lp-A-I:A-II particles for 85 - 95% of total apoA-II not associated with apoB [97]. Although there are relatively few data available on the levels of apoA-containing lipoprotein families in dyslipoproteinemias, it appears that the levels of Lp-A-I and Lp-A-I:A-II particles in hypercholesterolemia are similar to those of normolipidemic subjects [130,131], but are reduced to varying degrees in both primary and secondary hypertriglyceridemia and combined hyperlipidemia [132-134].

An accurate measurement of apoB-containing lipoprotein families may only be achieved by sequential immunoprecipitation or immunoaffinity chromatography [47,82,135]. There are, however, simpler procedures developed for the measurement of different groups rather than individual apoB-containing lipoprotein families. These procedures are based on the differential-antibody immunoassay developed originally by Koren et al., [128]. One of these assays is designed to measure apoB-containing lipoprotein families which also have apoC-III as a protein constituent [130,135]; these assays provide data on the

levels of Lp-B + Lp-B:E and on the levels of Lp-B:C, Lp-B:C:E and Lp-A-II:B:C:D:E (these three lipoprotein families are referred to as Lp-B_{complex} or Lp-B_e particles). The other assay [130] is designed to measure lipoprotein families which contain apoE and apoB as protein components (Lp-B:E + Lp-B:C:E and Lp-A-II:B:C:D:E). The determination of apoB-containing lipoprotein families by various aforementioned assays has demonstrated that five major lipoprotein families occur in normolipidemic, hypercholesterolemic and hypertriglyceridemic subjects, albeit in different concentrations [47,82,130,131,136,137]. The Lp-B is the main apoB-containing lipoprotein family in normolipidemic subjects and 90 - 95% of total Lp-B particles are present in the LDL density range; however, Lp-B particles may also occur in VLDL and IDL [82]. Men have higher levels of Lp-B than women [82]. Hypercholesterolemic patients have high levels of Lp-B particles in LDL in comparison with normolipidemic subjects. However, they also have relatively high levels of lipoprotein families which contain apoB and apoE as apolipoprotein constituents [82]. In contrast, hypertriglyceridemic states are characterized by relatively high levels of Lp-B:C, Lp-B:C:E and Lp-A-II:B:C:D:E families and normal or slightly elevated concentrations of Lp-B [82,136]. These results suggest that the differences between normal and dyslipoproteinemic states result mainly from quantitative rather than qualitative composition and distribution of apoA- and apoB-containing lipoprotein families.

Apolipoprotein B is generally considered to be a marker of atherogenic and apoA-I a marker of nonatherogenic lipoproteins. The recognition that individual apoA- and apoB-containing lipoprotein families have distinct apolipoprotein composition and metabolic properties has raised the question as to whether or not lipoprotein families may also possess different nonatherogenic or atherogenic potentials. Although the entire HDL class has been thought to be nonatherogenic, results of recent studies have suggested that there may be differences in the antiatherogenic properties between two major apoA-containing lipoprotein families. The finding that the concentration of Lp-A-I, but not Lp-A-I:A-

II, particles was significantly lower in normolipidemic subjects with angiographically documented coronary artery disease than in subjects without coronary artery disease has suggested that the "protective" capacity of Lp-A-I may be greater than that of Lp-A-I:A-II [138]. Although there were reports suggesting no significant difference in the antiatherogenic potentials of Lp-A-I and Lp-A-I:A-II [139-141], a case-control study of lipoprotein particles in two populations (Northern Ireland and France) at contrasting risk for coronary artery disease has shown that a high risk profile characterized by low levels of Lp-A-I was more frequent in the population of Northern Ireland than France [142]. The results of a recent study on a subset of the Monitored Atherosclerosis Regression Study [143] provided additional evidence for the potentially protective role of Lp-A-I. Further studies are needed to show unequivocally the clinical significance of Lp-A-I particles.

There are two separate issues regarding the atherogenic character of apoB-containing lipoprotein families. The first one pertains to the question as to whether all or only some of the apoB-containing lipoprotein families are atherogenic. If, indeed, all apoB-containing particles are atherogenic, then the second issue relates to the possible differences in relative atherogenic potentials of individual apoB-containing lipoproteins. It has generally been accepted that cholesterol-rich apoB-containing lipoproteins of decreasing size and increasing densities (corresponding to LDL or Lp-B particles) may have the greatest atherogenic potential. However, several metabolic [144-146] and clinical [147-152] studies have provided evidence that partially delipidized triglyceride-rich lipoproteins (small VLDL and IDL) may be as atherogenic as the cholesterol-rich LDL or Lp-B particles. The results of the MARS trial [143] have demonstrated that, in the presence of significantly reduced Lp-B particles, increased concentrations of intact or partially delipidized triglyceride-rich particles such as Lp-B:C, Lp-B:C:E and Lp-A-II:B:C:D:E (Lp-B_{complex}) contribute significantly to the progression of atherosclerotic lesions. It appears that, among the complex apoB-containing lipoprotein families, partially delipidized Lp-B:C and Lp-A-II:B:C:D:E par-

ticles may be more atherogenic than Lp-B:C:E and Lp-B:E particles. Due to a low affinity for the LDL receptors [116,117] or a relatively low substrate affinity for lipoprotein lipase [96], the residence times in the circulation of the former lipoprotein families may be longer than those of the latter ones. Furthermore, our preliminary results suggest that rates of neutral lipid and apoB accumulation in human THP1 macrophages are higher for Lp-B:C than Lp-A-II:B:C:D:E or Lp-B [118]. These results suggest that, with the possible exception of intact chylomicrons and large VLDL [153], all apoB-containing lipoprotein families are potentially atherogenic, and that Lp-B:C particles may have the highest relative atherogenic capacity. This latter suggestion has been further supported by a recently completed ancillary Cholesterol and Recurrent Events (CARE) study showing that statistically most powerful predictors of the recurrent cardiovascular events in patients with previous myocardial infarction are VLDL particles that contain apoB and apoC-III as protein constituents [154].

Atmeh et al. [155] first showed that lipid-lowering drugs may affect the levels of plasma lipoprotein families in a specific manner. These authors have established that probucol decreases and nicotinic acid increases the concentration of Lp-A-I particles with little or no effects on the levels of Lp-A-I:A-II particles. Cholestyramine [130] and simvastatin [131] were shown to exert a similar effect on Lp-A-I particles in patients with hypercholesterolemia. In contrast, fenofibrate administration lowered significantly the levels of Lp-A-I and raised the levels of Lp-A-I:A-II [131]. Statins and fibrates are two main groups of hypolipidemic drugs affecting the levels of apoB-containing lipoprotein families. Whereas statins are drugs of choice for lowering cholesterol-rich Lp-B particles [135, 143], fibrates are more effective than statins in reducing complex triglyceride-rich apoB-containing lipoprotein families such as Lp-B:C and Lp-B:C:E particles [131,156,157].

What are the advantages of lipoprotein family concept in comparison with the concept of operationally defined lipoproteins? By emphasizing apolipoproteins as the main determinants of structural and functional

properties of lipoproteins, the lipoprotein family concept provides an open-ended framework capable of incorporating the existing or any new information about the apolipoprotein-defined lipoproteins and their metabolic interactions into an integrated view of lipid transport processes. Dissecting of operationally defined lipoprotein density classes or electrophoretic bands by a combination of chemical and immunologic techniques showed that apolipoprotein-defined lipoproteins are the fundamental structural, metabolic and functional entities of plasma lipoprotein system. According to this view, normal and defective lipid transport processes ought to be regarded, measured and evaluated in terms of lipoprotein families rather than individual lipid or apolipoprotein constituents. Differences in the chemical, metabolic and pathophysiologic properties between distinct apoA- or apoB-containing lipoprotein families reside in intact lipid-protein assemblies and not in an isolated constituent of corresponding lipid or protein moieties. When taken in conjunction with recent findings that hypolipidemic drugs and dietary measures may have selective effects on the levels of individual lipoprotein families, the measurement of apoA- and apoB-containing lipoprotein families may become a useful means not only for identifying patients with increased risk for coronary artery disease and its clinical consequences but also for selecting specific therapies targeted at decreasing the levels of potentially harmful and/or increasing the levels of beneficial lipoprotein families.

Acknowledgments

The author thanks Ms. Kathy Hampton for her excellent assistance in manuscript preparation and Ms. Peggy L. Anderson for her skillful preparation of the figure.

References

- [1] NERKING J. (1901). "Ueber Fetteiweissverbindungen". *Pflügers Arch Ges Physiol*, 85, pp. 330-344.
- [2] THEORELL A.H.T. (1930). "Studien über die Plasmalipoide des Blutes". *Biochem Z*, 223, pp. 1-99.
- [3] MACHEBOEUF M. (1929). "Recherches sur les phosphoaminolipides et les stérides du sérum et du plasma sanguins. I. Entrainement des phospholipides, des stérols and the stérides par les deverse fractions au cours du fractionnement des protéides du serum". *Bull Soc Chim Biol*, 11, pp. 268-293.
- [4] MACHEBOEUF M. (1929). "Recherches sur les phosphoaminolipides et les stérides du sérum et du plasma sanguins. II. Etude physico-chimique de la fraction protéidique la plus riche en phospholipides et en stérides". *Bull Soc Chem Biol*, 11, pp. 485-503.
- [5] MACHEBOEUF M., REBEYROTTE P. (1949). "Studies on lipo-protein cenapses of horse serum". *Discuss Faraday Soc*, 6, pp. 62-70.
- [6] BLIX G., TISELIUS A., SVENSSON H. (1941). "Lipids and polysaccharides in electrophoretically separated blood serum proteins". *J Biol Chem*, 137, pp. 485-494.
- [7] COHN E.J., STRONG L.E., HUGHES W.L. JR, MULFORD D.J., ASHWORTH J.N., MELIN N., TAYLOR H.L. (1946). "Preparation and properties of serum and plasma proteins: IV. System for separation into fractions of protein and lipoprotein components of biological tissues and fluids". *J Am Chem Soc*, 68, pp. 459-475.
- [8] KUNKEL H.G., SLATER R.J. (1952). "Lipoprotein patterns of serum obtained by zone electrophoresis". *J Clin Invest*, 31, pp. 677-684.
- [9] PEDERSON K.O. (1947). "On a low-density lipoprotein appearing in normal human plasma". *J Phys Chem*, 51, pp. 156-163.
- [10] GOFMAN J.W., DELALLA O., GLAZIER F., FREEMAN N.K., LINDGREN F.T., NICHOLS A.V., STRISOWER B., TAMPLIN A.R. (1954). "The serum lipoprotein transport system in health, metabolic disorders, atherosclerosis, and coronary heart disease". *Plasma*, 2, pp. 413-484.
- [11] EWING A.M., FREEMAN N.K., LINDGREN F.T. (1965). "The analysis of human serum lipoprotein distributions". *Adv Lipid Res*, 3, pp. 25-61.
- [12] LINDGREN F.T., NICHOLS A.V., UPHAM F.T., WILLS R.D. (1962). "Subfractionation of the S_{20-10}^5 lipoproteins in a swinging bucket rotor". *J Phys Chem*, 66, pp. 2007-2011.
- [13] GUSTAFSON A., ALAUPOVIC P., FURMAN R.H. (1965). "Studies of the composition and structure of serum lipoproteins:

- isolation, purification, and characterization of very low density lipoproteins of human serum". *Biochemistry*, 4, pp. 596-605.
- [14] ONCLEY J.L., WALTON K.W., CORNWELL D.G. (1957). "A rapid method for the bulk isolation of β -lipoproteins from human plasma". *J Am Chem Soc*, 79, pp. 466-471.
- [15] LEE D.M., ALAUPOVIC P. (1970). "Studies of the composition and structure of plasma lipoproteins. Isolation, composition, and immunochemical characterization of low density lipoprotein subfractions of human plasma". *Biochemistry*, 9, pp. 2244-2252.
- [16] HAVEL R.J., EDER H.A., BRADGON J.H. (1955). "The distribution and chemical composition of ultracentrifugally separated lipoproteins in human serum". *J Clin Invest*, 34, pp. 1345-1353.
- [17] ANDERSON D.W., NICHOLS A.V., PAN S.S., LINDGREN F.T. (1978). "High density lipoprotein distribution. Resolution and determination of three major components in a normal population sample". *Atherosclerosis*, 29, pp. 161-179.
- [18] ALAUPOVIC P. (1972). "Conceptual development of the classification systems of plasma lipoproteins". *Protides Biol Fluids Proc Colloq*, 19, pp. 9-19.
- [19] FREDRICKSON D.S. (1993). "Phenotyping. On reaching base camp (1950-1975)". *Circulation* 87(Suppl III), pp. III-1-III-15.
- [20] LOSSOW W.J., LINDGREN F.T., MURCHIO J.C., STEVENS G.R., JENSEN L.C. (1969). "Particle size and protein content of six fractions of the $S_{p>20}$ plasma lipoproteins isolated by density gradient centrifugation". *J Lipid Res*, 10, pp. 68-76.
- [21] PATSCH W., PATSCH J.R., KOSTNER G.M., SAILER S., BRAUNSTEINER H. (1978). "Isolation of subfractions of human very low density lipoproteins by zonal ultracentrifugation". *J Biol Chem*, 253, pp. 4911-4915.
- [22] KUCHINSKIENE Z., CARLSON L.A. (1982). "Composition, concentration, and size of low density lipoproteins and of subfractions of very low density lipoproteins from serum of normal men and women". *J Lipid Res*, 23, pp. 762-769.
- [23] NICHOLS A.V. (1967). "Human serum lipoproteins and their interrelationships". *Adv Biol Med Phys*, 11, pp. 109-158.
- [24] PATSCH W., SCHONFELD G., GOTTO A.M. JR, PATSCH J.R. (1980). "Characterization of human high density lipoproteins by zonal ultracentrifugation". *J. Biol Chem*, 255, pp. 3178-3185.
- [25] SHEN M.S., KRAUSS R.M., LINDGREN F.T., FORTE T.M. (1981). "Heterogeneity of serum low density lipoproteins in normal human subjects". *J Lipid Res*, 22, pp. 236-244.
- [26] CHAPMAN M.J., LAPLAUD P.M., LUC G., FORGEZ P., BRUCKERT E., GOULINET S., LAGRANGE D. (1988). "Further resolution of the low density lipoprotein spectrum in normal human plasma: physicochemical characteristics of discrete subspecies separated by density gradient ultracentrifugation". *J Lipid Res*, 29, pp. 442-458.
- [27] AVIGAN J., REDFIELD R., STEINBERG D. (1956). "N-terminal residues of serum lipoproteins". *Biochim Biophys Acta*, 20, pp. 557-558.
- [28] SHORE B. (1957). "C- and N-terminal amino acids of human serum lipoproteins". *Arch Biochem Biophys*, 71, pp. 1-10.
- [29] LEVINE L., KAUFFMAN D.L., BROWN R.K. (1955). "The antigenic similarity of human low density lipoproteins". *J Exper Med*, 102, pp. 105-118.
- [30] ALADJEM F., LIEBERMAN M., GOFMAN J.W. (1957). "Immunochemical studies on human plasma lipoproteins". *J Exper Med*, 105, pp. 49-67.
- [31] JONES H.B., GOFMAN J.W., LINDGREN F.T., LYON T.P., GRAHAM D.M., STRISOWER B., NICHOLS A.V. (1951). "Lipoproteins and atherosclerosis". *Am J Med*, 11, pp. 358-380.
- [32] RUSS E.A., EDER H.A., BARR D.P. (1951). "Protein-lipid relationships in human plasma. I. In normal individuals". *Am J Med*, 11, pp. 468-479.
- [33] BARR D.P., RUSS E.M., EDER H.A. (1951). "Protein-lipid relationships in human plasma. II. In atherosclerosis and related conditions". *Am J Med*, 11, pp. 480-493.
- [34] FREDRICKSON D.S., LEVY R.I., LEES R.S. (1967). "Fat transport in lipoproteins. An integrated approach to mechanisms and disorders". *N Engl J Med*, 276, pp. 32-44, 94-103, 148-156, 215-226, 273-281.
- [35] ANITSCHKOW N., CHALATOW S. (1913). "Über experimentelle Cholesterinsteatose und ihre Bedeutung für die Entstehung einiger pathologischer Prozesse". *Zentralbl Allg Pathol Pathol Anat*, 24, pp. 1-9.
- [36] THANNHAUSER S.J. *Lipidoses: Diseases of the Intracellular Lipid Metabolism*, 3rd edition. New York: Grune & Stratton 1958.
- [37] DELALLA O.F., GOFMAN J.W. (1954) "Ultracentrifugal analysis of serum lipoproteins". *Methods Biochem Anal*, 1, pp. 459-

- 478.
- [38] SPERRY W.M., WEBB M. (1950). "Revision of the Schoenheimer-Sperry method for cholesterol determination". *J Biol Chem*, 187, pp. 97-106.
- [39] VAN HANDEL E., ZILVERSMIT D.B. (1957). "Micromethod for the direct determination of serum triglycerides". *J Lab Clin Med*, 50, pp. 152-157.
- [40] FISKE C.H., SUBBAROW Y. (1925). "Colorimetric determination of lipid phosphorus". *J Biol Chem*, 66, pp. 375-381.
- [41] GITLIN D., CORNWELL D.G., NAKASATO D., ONCLEY J.L., HUGHES W.L. JR, JANEWAY C.A. (1958). "Studies on the metabolism of plasma proteins in the nephrotic syndrome. II. The lipoproteins". *J Clin Invest*, 37, pp. 172-184.
- [42] Rodbell M. (1958). "N-terminal amino acid and lipid composition of lipoproteins from chyle and plasma". *Science* 127, 701-702.
- [43] RODBELL M., FREDRICKSON D.S. (1959). "The nature of the proteins associated with dog and human chylomicrons". *J Biol Chem*, 234, pp. 562-571.
- [44] GITLIN D. (1953). "The immunochemical heterogeneity of human plasma β -lipoproteins". *Science*, 117, pp. 591-593.
- [45] BRINER W.W., RIDDLE J.W. AND CORWELL D.G. (1959). "Studies on the immunochemistry of human low density lipoproteins utilizing an hemaagglutination technique". *J Exp Med*, 110, pp. 113-122.
- [46] AYRAULT-JARRIER M., LÉVY G., POLONOVSKI J. (1963). "Étude des α -lipoprotéines sériques humaines par immunoélectrophorèse". *Bull Soc Chim Biol*, 45, pp. 703-713.
- [47] ALAUPOVIC P. (1991). "Apolipoprotein composition as the basis for classifying plasma lipoproteins. Characterization of ApoA- and ApoB-containing lipoprotein families". *Prog Lipid Res*, 20, pp. 105-138.
- [48] GUSTAFSON A., ALAUPOVIC P., FURMAN R.H. (1964). "Studies of the composition and structure of serum lipoproteins: physical-chemical characterization of phospholipid-protein residues obtained from very-low-density human serum lipoproteins". *Biochim Biophys Acta*, 84, pp. 767-769.
- [49] GUSTAFSON A., ALAUPOVIC P., FURMAN R.H. (1966). "Studies of the composition and structure of serum lipoproteins. Separation and characterization of phospholipid-protein residues obtained by partial delipidization of very low density lipoproteins of human serum". *Biochemistry*, 5, pp. 632-640.
- [50] BROWN W.V., LEVY R.I., FREDRICKSON D.S. (1969). "Studies of the proteins in human plasma very low density lipoproteins". *J Biol Chem*, 244, pp. 5687-5694.
- [51] BROWN W.V., LEVY R.I., FREDRICKSON D.S. (1970). "Further characterization of apolipoproteins from the human plasma very low density lipoproteins". *J Biol Chem*, 245, pp. 6588-6594.
- [52] SHORE V., SHORE B. (1968). "Some physical and chemical studies on two polypeptide components of high-density lipoproteins of human serum". *Biochemistry*, 7, pp. 3396-3406.
- [53] ALAUPOVIC P., SANBAR S.S., FURMAN R.H., SULLIVAN M.L., WALRAVEN S.L. (1966). "Studies of the composition and structure of serum lipoproteins. Isolation and characterization of very high density lipoproteins of human serum". *Biochemistry*, 5, pp. 4044-4053.
- [54] MCCONATHY W.J., ALAUPOVIC P. (1973) "Isolation and partial characterization of apolipoprotein D: a new protein moiety of the human plasma lipoprotein system". *FEBS Lett*, 37, pp. 178-182.
- [55] MCCONATHY W.J., ALAUPOVIC P. (1976). "Studies on the isolation and partial characterization of apolipoprotein D and lipoprotein D of human plasma". *Biochemistry*, 15, pp. 515-520.
- [56] SHORE V.G., SHORE B. (1973). "Heterogeneity of human plasma very low density lipoproteins. Separation of species differing in protein components". *Biochemistry*, 12, pp. 502-507.
- [57] SHELBORNE F.A., QUARFORDT S.H. (1974). "A new apoprotein of human plasma very low density lipoproteins". *J Biol Chem*, 249, pp. 1428-1433.
- [58] UTERMANN G. (1975). "Isolation and partial characterization of an arginine-rich apolipoprotein from human plasma very low-density lipoproteins: apolipoprotein E". *Hoppe-Seylers Z Physiol Chem*, 356, pp. 1113-1121.
- [59] OLOFSSON S.O., MCCONATHY W.J., ALAUPOVIC P. (1978). "Isolation and partial characterization of a new acid apolipoprotein (apolipoprotein F) from high density lipoproteins of human plasma". *Biochemistry*, 17, pp. 1032-1036.
- [60] AYRAULT-JARRIER M., ALIX F., POLONOVSKI J. (1978). "Une nouvelle protéine des lipoprotéines du sérum humain: isolement et caractérisation partielle d'une apolipoprotéine G".

- Biochimie*, 60, pp. 65-70.
- [61] SWANEY J.B., REESE H., EDER H.A. (1974). "Polypeptide composition of rat high density lipoprotein: characterization by SDS-gel electrophoresis". *Biochem Biophys Res Commun*, 59, pp. 513-519.
- [62] UTERMANN G., BEISIEGEL U. (1979). "An apolipoprotein homolog of rat apolipoprotein A-IV in human plasma. Isolation and partial characterisation". *Eur J Biochem*, 93, pp. 601-608.
- [63] SCHULTZE H.E., HEID K., HAUPT H. (1961). "Über ein bisher unbekanntes niedermoleculares β_2 globulin des Humanserums". *Naturwissenschaften*, 148, pp. 719.
- [64] POLZ E., KOSTNER G. (1979). "The binding of β_2 -glucoprotein-I to human serum lipoproteins. Distribution among density fractions". *FEBS Lett*, 102, pp. 183-186.
- [65] NAKAYA T., SCHAEFER E.J., BREWER H.G. JR. (1980). "Activation of human post heparin lipoprotein lipase by apolipoprotein H (β_2 -glycoprotein I)". *Biochem Biophys Res Commun*, 95, pp. 1168-1172.
- [66] BENDITT E.P., ERIKSEN N. (1977). "Amyloid protein SAA is associated with high density lipoproteins from human serum". *Proc Natl Acad Sci USA*, 74, pp. 4025-4028.
- [67] MALLE E., STEINMETZ A., RAYNES J.G. (1993). "Serum Amyloid-A (SAA) - an acute phase protein and apolipoprotein". *Atherosclerosis*, 102, pp. 131-146.
- [68] MALMENDIER C.L., CHRISTOPHE J., AMERYCKX J.P. (1979). "Separation and partial characterization of new apolipoprotein from human plasma high density lipoproteins". *Clin Chim Acta*, 99, pp. 167-176.
- [69] DESILVA H.V., STUART W.D., DUVIC C.R., WETTERAU J.R., RAY M.J., FERGUSON D.G., ALBERS H.W., SMITH W.R., HARMONY J.A.K. (1990). "A 70-kDa apolipoprotein designated apoJ is a marker for subclasses of human plasma high density lipoproteins". *J Biol Chem*, 265, pp. 13240-13247.
- [70] DESILVA H.V., STUART W.D., PARK J.B., MAO S.J.T., GIL C.M., WETTERAU J.R., BUSCH S.J., HARMONY J.A.K. (1990). "Purification and characterization of apolipoprotein J". *J Biol Chem*, 265, pp. 14292-14297.
- [71] JORDAN-STARCK T.C., WITTE D.P., ARONOW B.J., HARMONY J.A.K. (1992). "Apolipoprotein J: a membrane policeman?" *Curr Opin Lipidol*, 3, pp. 75-85.
- [72] ROSSENEU M., VANLOO B., LINS L., DE PAUW M., RUYSSCHAERT J.M., BRASSEUR R. In: Rosseneu M, editor. (1992). *Structure and Function of Apolipoproteins*. Boca Raton: CRC press Inc. 159-183.
- [73] DAY J.R., ALBERS J.J., GILBERT T.L., WHITMORE T.E., MCCONATHY W.J., WOLFBAUER G. (1994). "Purification and molecular cloning of human apolipoprotein F". *Biochem Biophys Res Commun*, 203, pp. 1146-1151.
- [74] LI W.H., TANIMURA M., LUO C.C., DATTA S., CHAN L. (1998). "The apolipoprotein multigene family: biosynthesis, structure, structure-function relationships, and evolution". *J Lipid Res*, 29, pp. 245-271.
- [75] MEHDI H., NUNN M., STEEL D.M., WHITEHEAD A.S., PEREZ M., WALKER L., PEEPLES M.E. (1991). "Nucleotide sequence and expression of the human gene encoding apolipoprotein H (β_2 -glycoprotein I)". *Gene*, 108, pp. 293-298.
- [76] POWNALL H.J., GOTTO A.M. JR. (1992). "Human plasma apolipoproteins in biology and medicine". In: Rosseneu M, editor. *Structure and Function of Apolipoproteins*. Boca Raton: CRC Press INC. pp. 1-32.
- [77] BRAUN M.S., GOLDSTEIN J.L. (1984). "A receptor-mediated pathway for cholesterol homeostasis". *Science*, 232, pp. 34-47.
- [78] DOLPHIN P.J. (1985). "Lipoprotein metabolism and the role of apolipoproteins as metabolic programmers". *Can J Biochem*, 63, pp. 850-869.
- [79] BEISIEGEL U. (1992). "Apolipoproteins as ligands for lipoprotein receptors". In: Rosseneu M., editor. *Structure and Function of Apolipoproteins*. Boca Raton: CRC press Inc. pp. 269-294.
- [80] GINSBERG H.N., LE N.A., GOLDBERG I.J., GIBSON J.C., RUBINSTEIN A., WANG-IVERSON P., NORUM R., BROWN W.V. (1986). "Apolipoprotein B metabolism in subjects with deficiency of apolipoprotein CIII and AI: evidence that apolipoprotein CIII inhibits catabolism of triglyceride-rich lipoproteins by lipoprotein lipase in vivo". *J Clin Invest*, 78, pp. 1287-1295.
- [81] (1996). "Plasma Lipoproteins, Part C, Quantitation". Bradley W.A., Gianturco S.H., Segrest J.P., editors. *Methods in Enzymology*. San Diego, Academic press pp. 263.
- [82] ALAUPOVIC P., MCCONATHY W.J., FESMIRE J., TAVELLA M., BARD J.M. (1988). "Profiles of apolipoproteins and apolipoprotein B-containing lipoprotein particles in dyslipoproteinemias". *Clin Chem*, 34, pp. B13-B27.

- [83] BACHORIK P.S., KWITEROVICH P.O. JR. (1988). "Apolipoprotein measurements in clinical biochemistry and their utility vis-a-vis conventional assays". *Clin Chem Acta*, 178, pp. 1-34.
- [84] ALAUPOVIC P. (1981). "David Rubenstein Memorial Lecture: the biochemical and clinical significance of the interrelationship between very low density and high density lipoproteins". *Can J Biochem*, 59, pp. 565-579.
- [85] BISGAIER C.L., SACHDEV O.P., MEGNA L., GLICKMAN R.M. (1985). "Distribution of apolipoprotein A-IV in human plasma". *J Lipid Res*, 26, pp. 11-25.
- [86] ALAUPOVIC P., LEE D.M., MCCONATHY W.J. (1972). "Studies on the composition and structure of plasma lipoproteins. Distribution of lipoprotein families in major density classes of normal human plasma lipoproteins". *Biochim Biophys Acta*, 260, pp. 689-707.
- [87] KOSTNER G., ALAUPOVIC P. (1972). "Studies of the composition and structure of plasma lipoproteins. Separation and quantification of the lipoprotein families occurring in the high density lipoproteins of human plasma". *Biochemistry*, 11, pp. 3419-3428.
- [88] LEE D.M., ALAUPOVIC P. (1974). "Physicochemical properties of low-density lipoproteins of normal human plasma. Evidence for the occurrence of lipoprotein B in associated and free forms". *Biochem J*, 137, pp. 155-167.
- [89] ALBERS J.J., ALADJEM F. (1971). "Precipitation of ¹²⁵I-labeled lipoproteins with specific polypeptide antisera. Evidence for two populations with differing polypeptide composition in human high density lipoproteins". *Biochemistry*, 10, pp. 3436-3442.
- [90] ALAUPOVIC P., TAVELLA M., FESMIRE J. (1987). "Separation and identification of apoB-containing lipoprotein particles in normolipidemic subjects and patients with hyperlipoproteinemias". *Adv Exp Med Biol*, 210, pp. 7-14.
- [91] KOSTNER G., HOLASEK A. (1970). "Isolation of human serum low-density lipoproteins with the aid of an immune-specific adsorber". *Lipids*, 5, pp. 501-504.
- [92] CHEUNG M.C., ALBERS J.J. (1984). "Characterization of lipoprotein particles isolated by immunoaffinity chromatography. Particles containing A-I and A-II and particles containing A-I but no A-II". *J Biol Chem*, 259, pp. 12201-12209.
- [93] CASTRO G.R., FIELDING C.J. (1984). "Evidence for the distribution of apolipoprotein E between lipoprotein classes in human normocholesterolemic plasma and for the origin of unassociated apolipoprotein E (LpE)". *J Lipid Res*, 25, pp. 58-67.
- [94] DASHTI N., ALAUPOVIC P., KNIGHT-GIBSON C., KOREN E. (1987). "Identification and partial characterization of discrete apolipoprotein B-containing lipoprotein particles produced by human hepatoma cell line HepG2". *Biochemistry*, 26, pp. 4837-4846.
- [95] BARD J.M., CANDELIER L., AGNANI G., CLAVEY V., TORPIER G., STEINMETZ A., FRUCHART J.C. (1991). "Isolation and characterization of human Lp-B lipoprotein containing apolipoprotein B as the sole apolipoprotein". *Biochim Biophys Acta*, 1082, pp. 170-176.
- [96] ALAUPOVIC P., KNIGHT-GIBSON C., WANG C.S., DOWNS D., KOREN E., BREWER H.B. JR, GREGG R.E. (1991). "Isolation and characterization of an apoA-II-containing lipoprotein (LP-A-II:B complex) from plasma very low density lipoproteins of patients with Tangier disease and type V hyperlipoproteinemia". *J Lipid Res*, 32, pp. 9-19.
- [97] BEKAERT E.D., ALAUPOVIC P., KNIGHT-GIBSON C., NORUM R.A., LAUX M.J., AYRAULT JARRIER M. (1992). "Isolation and partial characterization of lipoprotein-A-II (Lp-A-II) particles of human plasma". *Biochim Biophys Acta*, 1126, pp. 105-113.
- [98] DUVERGER N., GHALIM N., AILHAUD G., STEINMETZ A., FRUCHART J.C., CASTRO G. (1993). "Characterization of apoA-IV-containing lipoprotein particles isolated from human plasma and interstitial fluid". *Arterioscler Thromb*, 13, pp. 126-132.
- [99] CAMPOS E., JÄCKLE S., CHEN G.C., HAVEL R.J. (1996). "Isolation and characterization of two distinct species of human very low density lipoproteins lacking apolipoprotein E". *J Lipid Res*, 37, 1897-1906.
- [100] STREJA D., KALLAI M.A., STEINER G. (1997). "The metabolic heterogeneity of human very low density lipoprotein triglyceride". *Metabolism*, 26, pp. 1333-1344.
- [101] NESTEL P., BILLINGTON T., TADA N., NUGENT P., FIDGE N. (1983). "Heterogeneity of very-low-density lipoprotein metabolism in hyperlipidemic subjects". *Metabolism*, 32, pp. 810-817.
- [102] HUFF M.W., TELFORD D.E. (1984). "Characterization and metabolic fate of two very-low-density lipoprotein subfractions separated by heparin-sepharose chromatogra-

- phy". *Biochim Biophys Acta*, 796, pp. 251-261.
- [103] YAMADA N., SHAMES D.M., STOUDEMIRE J.B., HAVEL R.J. (1986). "Metabolism of lipoproteins containing apolipoprotein B-100 in blood plasma of rabbits: heterogeneity related to the presence of apolipoprotein E". *Proc Natl Acad Sci USA*, 83, pp. 3479-3483.
- [104] DEMANT T., SHEPHERD J., PACKARD C.J. (1988). "Very low density lipoprotein apolipoprotein B metabolism in humans". *Klin Wochenschr*, 66, pp. 703-712.
- [105] ALAUPOVIC P., KOREN E. (1991). "Immunoaffinity chromatography of plasma lipoproteins". In: Perkins EG, editor. *Analyses of Fats, Oils and Lipoproteins*, pp. 599-622.
- [106] ALAUPOVIC P. (1996). "The significance of apolipoproteins for structure, function and classification of plasma lipoproteins". In: Bradley W.A., Gianturco S.H., Segrest J.P., editors. *Methods in Enzymology. Plasma Lipoproteins, Part C, Quantitation*. 263th ed. San Diego: Academic Press, Inc. pp. 32-60.
- [107] RADER D.J., CASTRO G., ZECH L.A., FRUCHART J.C., BREWER H.B. JR. (1991). "In vivo metabolism of apolipoprotein AI in high density lipoprotein particles LpAI and LpAI:AI". *J Lipid Res*, 32, pp. 1849-1859.
- [108] HANNUKSELA M.L., MEYN S.M., TALLEY G.D., NAZIH H., BADER G., SHAMBUREK R.D., ALAUPOVIC P., BREWER H.B. JR. (1997). "The in vivo metabolism of apolipoprotein E-containing high density lipoproteins". *Circulation*, 96(Suppl I), pp. I-723.
- [109] FIELDING C.J., FIELDING P.E. (1981). "Evidence for a lipoprotein carrier in human plasma catalyzing sterol efflux from cultured fibroblasts and its relationship to lecithin:cholesterol acyltransferase". *Proc Natl Acad Sci USA*, 78, pp. 3911-3914.
- [110] BARKIA A., PUCHOIS P., GHALIM N., TORPIER G., BARBARAS R., AILHAUD G., FRUCHART J.C. (1991). "Differential role of apolipoprotein A1-containing particles in cholesterol efflux from adipose cells". *Atherosclerosis*, 87, pp. 135-146.
- [111] KILSDONK E.P.C., VAN GENT T., VAN TOLA. (1990). "Characterization of human high-density lipoprotein subclasses LP-A-I and LP-A-I/A-II and binding to HepG2 cells". *Biochim Biophys Acta*, 1045, pp. 205-212.
- [112] CHEUNG M.C., WOLF A.C., LUM K.D., TOLLEFSON J.H., ALBERS J.J. (1986). "Distribution and localization of lecithin: cholesterol acyltransferase and cholesteryl ester transfer activity in A-I-containing lipoproteins". *J Lipid Res*, 27, pp. 1135-1144.
- [113] FRANCONI O.L., GURAKAR A., FIELDING C. (1989). "Distribution and functions of lecithin - cholesterol acyltransferase and cholesteryl ester transfer protein in plasma lipoproteins - evidence for a functional unit containing these activities together with apolipoprotein-A-I and apolipoprotein-D that catalyzes the esterification and transfer of cell-derived cholesterol". *J Biol Chem*, 264. Pp. 7066-7072.
- [114] JAMES, R.W., POMETTA, D. (1994). "Postprandial lipemia differentially influences high density lipoprotein subpopulations LpAI and LpAI,AI". *J Lipid Res*, 35, pp. 1583-1591.
- [115] KOREN E., ALAUPOVIC P., LEE D.M., DASHTI N., KLOER H.U., WEN G. (1987). "Selective isolation of human plasma low-density lipoprotein particles containing apolipoproteins B and E by use of a monoclonal antibody to apolipoprotein B". *Biochemistry*, 26, pp. 2734-2740.
- [116] AGNANI G., BARD J.M., CANDELIER L., DELATTRE S., FRUCHART J.C., CLAVEY V. (1991). "Interaction of LpB, LpB:E, LpB:C-III, and LpB:C-III:E lipoproteins with the low density lipoprotein receptor of HeLa cells". *Arterioscler Thromb*, 11, pp. 1021-1029.
- [117] CLAVEY V., LESTAVEL-DELATTRE S., COPIN C., BARD J.M., FRUCHART J.C. (1995). "Modulation of lipoprotein B binding to LDL receptor by exogenous lipids and apolipoproteins CI, CII, CIII and E". *Arterioscler Thromb Vasc Biol*, 15, pp. 963-971.
- [118] KOREN E., KOSCEC M., CORDER C., KNIGHT-GIBSON C., LEE D.M., ALAUPOVIC P. (1994). "Differential atherogenicity of complex apo B-containing lipoprotein particles". *Atherosclerosis*, 109, pp. 217-218.
- [119] DASHTI N., KOREN E., ALAUPOVIC P. (1989). "Identification and partial characterization of discrete apolipoprotein A-containing lipoprotein particles secreted by human hepatoma cell line HepG2". *Biochem Biophys Res Commun*, 163, pp. 574-580.
- [120] CHEUNG M.C., LUM K.D., BROUILLETTE C.G., BISGAIER C.L. (1989). "Characterization of ApoA-I-Containing Lipoprotein Subpopulations Secreted by HepG2-Cells". *J Lipid Res*, 30, pp. 1429-1436.

- [121] ALAUPOVIC P., WANG C.S., MCCONATHY W.J., WEISER D., DOWNS D. (1986). "Lipolytic degradation of human very low density lipoproteins by human milk lipoprotein lipase: the identification of lipoprotein B as the main lipoprotein degradation product". *Arch Biochem Biophys*, 244, pp. 226-237.
- [122] GRUNDY S.M. (1984). "Pathogenesis of hyperlipoproteinemia". *J Lipid Res*, 25, pp. 1611-1618.
- [123] THANNHAUSER S.J., MAGENDANTZ H. (1938). "The different clinical groups of xanthomatous diseases: a clinical physiological study of 22 cases". *Ann Intern Med*, 11, pp. 1662-1746.
- [124] STEINBERG D., WITZTUM J.L. (1990). "Lipoproteins and atherogenesis. Current concepts". *JAMA*, 264, pp. 3047-3052.
- [125] MÄRZ W., TROMMLITZ M., GROSS W. (1988). "Differential turbidimetric assay for subpopulations of lipoproteins containing apolipoprotein A-I". *Clin Chem Clin Biochem*, 26, pp. 573-578.
- [126] OHTA T., HATTORI S., NISHIYAMA S., MATSUDA I. (1988). "Studies on the lipid and apolipoprotein compositions of two species of apoA-I-containing lipoproteins in normolipidemic males and females". *J Lipid Res*, 29, pp. 721-728.
- [127] BEKAERTE D., ALAUPOVIC P., KNIGHT-GIBSON C., BLACKETT P., AYRAULT-JARRIER M. (1991). "Composition of plasma ApoA-I-containing lipoprotein particles in children and adults". *Pediatr Res*, 29, pp. 315-321.
- [128] KOREN E., PUCHOIS P., ALAUPOVIC P., FESMIRE J., KANDOUSSI A., FRUCHART J.C. (1987). "Quantification of two different types of apolipoprotein A-I containing lipoprotein particles in plasma by enzyme-linked differential-antibody immunosorbent assay". *Clin Chem*, 33, pp. 38-43.
- [129] PARRA H.J., MEZDOUR H., GHALIM N., BARD J.M., FRUCHART J.C. (1990). "Differential electroimmunoassay of human LpA-I lipoprotein particles on ready-to-use plates". *Clin Chem*, 36, pp. 1431-1435.
- [130] BARD J.M., PARRA H.J., DOUSTE-BLAZY P., FRUCHART J.C. (1990). "Effect of pravastatin, an HMG CoA reductase inhibitor, and cholestyramine, a bile acid sequestrant, on lipoprotein particles defined by their apolipoprotein composition". *Metabolism*, 39, pp. 269-273.
- [131] BARD J.M., PARRA H.J., CAMARE R., LUC G., ZIEGLER O., DACHET C., BRUCKERT E., DOUSTE-BLAZY P., DROUIN P., JACOTOT B., DEGENNES J.L., KELLER U., FRUCHART J.C. (1992). "A multicenter comparison of the effects of simvastatin and fenofibrate therapy in severe primary hypercholesterolemia, with particular emphasis on lipoproteins defined by their apolipoprotein composition". *Metabolism*, 41, pp. 498-503.
- [132] OHTA T., HATTORI S., NISHIYAMA S., HIGASHI A., MATSUDA I. (1989). "Quantitative and qualitative changes of apolipoprotein AI-containing lipoproteins in patients on continuous ambulatory peritoneal dialysis". *Metabolism*, 38, pp. 843-849.
- [133] CACHERA C., KANDOUSSI A., EQUAGOO K., FRUCHART J.C., TACQUET A. (1990). "Evaluation of apolipoprotein A-I containing particles in chronic renal failure patients undergoing hemodialysis". *Am J Nephrol*, 10, pp. 171-172.
- [134] SYVÄNNE M., KAHRI J., VIRTANEN K.S., TASKINEN M.R. (1995). "HDLs containing apolipoproteins A-I and A-II (LpA-I:A-II) as markers of coronary artery disease in men with non-insulin-dependent diabetes mellitus". *Circulation*, 92, pp. 364-370.
- [135] ALAUPOVIC P., HODIS H.N., KNIGHT-GIBSON C., MACK W.J., LABREE L., CASHIN-HEMPHILL L., CORDER C.N., KRAMSCH D.M., BLANKENHORN D.H. (1994). "Effects of lovastatin on apoA- and apoB-containing lipoprotein families in a subpopulation of patients participating in the Monitored Atherosclerosis Regression Study (MARS)". *Arterioscler Thromb*, 14, pp. 1906-1914.
- [136] ALAUPOVIC P., BARD J.M., TAVELLA M., SHAFER D. (1992). "Identification of apoB-containing lipoprotein families in NIDDM". *Diabetes*, 41(Suppl 2), pp. 18-25.
- [137] ALAUPOVIC P., HEINONEN T., SHURZINSKE L., BLACK D.M. (1997). "Effect of a new HMG-CoA reductase inhibitor, Atorvastatin, on lipids, apolipoproteins and lipoprotein particles in patients with elevated serum cholesterol and triglyceride levels". *Atherosclerosis*, 133, pp. 123-133.
- [138] PUCHOIS P., KANDOUSSI A., FIEVET P., FOURRIER J.L., BERTRAND M., KOREN E., FRUCHART J.C. (1987). "Apolipoprotein A-I containing lipoproteins in coronary artery disease". *Atherosclerosis*, 68, pp. 35-40.
- [139] COSTE-BUREL M., MAINARD F., CHIVOT L., AUGET J.L., MADECY Y. (1990). "Study of lipoprotein particles LpAI and LpAI:AI in patients before coronary bypass

- surgery". *Clin Chem*, 36, pp. 1889-1891.
- [140] CHEUNG M.C., BROWN B.G., WOLF A.C., ALBERS J.J. (1991). "Altered particle size distribution of apolipoprotein A-I-containing lipoproteins in subjects with coronary artery disease". *J Lipid Res*, 32, pp. 383-394.
- [141] MONTALI A., VEGA G.L., GRUNDY S.M. (1994). "Concentrations of apolipoprotein A-I-containing particles in patients with hypoalphalipoproteinemia". *Arterioscler Thromb*, 14, pp. 511-517.
- [142] PARRA H.J., ARVEILER D., EVANS A.E., CAMBOU J.P., AMOUYEL P., BINGHAM A., MCMASTER D., SCHAFFER P., DOUSTE-BLAZY P., LUC G., RICHARD J.L., DUCIMETIÈRE P., FRUCHART J.C., CAMBIEN F. (1992). "A case control study of lipoprotein particles in 2 populations at contrasting risk for coronary heart disease - The ECTIM Study". *Arterioscler Thromb*, 12, pp. 701-707.
- [143] ALAUPOVIC P., MACK W.J., KNIGHT-GIBSON C., HODIS H.N. (1997). "The role of triglyceride-rich lipoprotein families in the progression of atherosclerotic lesions as determined by sequential coronary angiography from a controlled clinical trial". *Arterioscler Thromb Vasc Biol*, 17, pp. 715-722.
- [144] ZILVERSMIT D.B. (1979). "Atherogenesis: A postprandial phenomenon". *Circulation*, 60, pp. 473-485.
- [145] HAMSTEN A. (1990). "Hypertriglyceridaemia, triglyceride-rich lipoproteins and coronary heart disease". *Bailliere Clin Endocrinol Met*, 4, pp. 895-922.
- [146] NAKAJIMA K., SAITO T., TAMURA A., SUZUKI M., NAKANO T., ADACHI M., TANAKA A., TADA N., NAKAMURA H., CAMPOS E., HAVEL R.J. (1993). "Cholesterol in remnant-like lipoproteins in human serum using monoclonal anti apo B-100 and anti apo A-I immunoaffinity mixed gels". *Clin Chim Acta*, 223, pp. 53-71.
- [147] TATAMI R., MABUCHI H., UEDA K., UEDA R., HABAT, KAMETANI T., ITO S., KOIZUMI J., OHTA M., MIYAMOTO S., NAKAYAMA A., KANAYA H., OIWAKE H., GENDA A., TAKEDA R. (1981). "Intermediate-density lipoprotein and cholesterol-rich very low density lipoprotein in angiographically determined coronary artery disease". *Circulation*, 64, pp. 1174-1184.
- [148] SIMONS L.A., DWYER T., SIMONS J., BERNSTEIN L., MOCK P., POONIA N.S., BALASUBRAMANIAM S., BARON D., BRANSON J., MORGAN J., ROY P. (1987). "Chylomicrons and chylomicron remnants in coronary artery disease: a case-control study". *Atherosclerosis*, 65, pp. 181-189.
- [149] Assmann G., Schulte H. (1992). "The importance of triglycerides - results from the prospective cardiovascular Münster (PRO-CAM) study". *Eur J Epidemiol*, 8, pp. 99-103.
- [150] PHILLIPS N.R., WATERS D., HAVEL R.J. (1993). "Plasma lipoproteins and progression of coronary artery disease evaluated by angiography and clinical events". *Circulation*, 88, pp. 2762-2770.
- [151] DE FAIRE V., ERICSSON C.G., GRIP L., NILSSON J., SVANE B., HAMSTEN A. (1997). "Retardation of coronary atherosclerosis: The Bezafibrate Coronary Atherosclerosis Intervention Trial (BECAIT) and other angiographic trials". *Cardiovasc Drugs Ther*, 11, pp. 2257-2263.
- [152] HODIS H.N., MACK W.J., DUNN M., LIU C.R., SELZER R.H., KRAUSS R.M. (1997). "Intermediate-density lipoproteins and progression of carotid arterial wall intima-medial thickness". *Circulation*, 95, pp. 2022-2026.
- [153] NORDESTGAARD B.G., TYBJÆRG-HANSEN A. (1992). "IDL, VLDL, chylomicrons and atherosclerosis". *Eur J Epidemiol*, 8, pp. 92-98.
- [154] SACKS F.M., ALAUPOVIC P., MOYE L.A., COLE T.G., STAMPFER M.J., PFEFFER M.A., BRAUNWALD E. (1998). "New lipoprotein predictors of recurrent coronary events: VLDL particle concentration, VLDL lipid content, and apolipoproteins CIII and E". *Circulation*, 98, pp. I-791.
- [155] ATMEH R.F., SHEPHERD J., PACKARD C.J. (1983). "Subpopulations of apolipoprotein A-I in human high-density lipoproteins. Their metabolic profiles and response to drug therapy". *Biochim Biophys Acta*, 751, pp. 175-188.
- [156] LUSSIER-CACAN S., BARD J.M., BOULET L., NESTRUCKA.C., GROTHE A.M., FRUCHART J.C., DAVIGNON J. (1989). "Lipoprotein composition changes induced by fenofibrate in dysbetalipoproteinemia type-III". *Atherosclerosis*, 78, pp. 167-182.
- [157] CORDER C., TAVELLA M., ALAUPOVIC P. (1987). "Effect of gemfibrozil on discrete ApoB-containing lipoproteins in patients with type V hyperlipoproteinemia". *Arterioscler*, 7, pp. 515a.

Manuscrito recibido en febrero de 1999.

III

ENTREGA DE LOS PREMIOS "ACADEMIA NACIONAL DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES" y "ERNESTO E. GALLONI"

-AÑO 1997-

Premio "ALBERTO GONZÁLEZ DOMÍNGUEZ" en Matemática
al DR. GUSTAVO CORACH

Premio "ENRIQUE GAVIOLA" en Física Experimental
al DR. JULIÁN G.R. SERENI

Premio "EGBERTO F. TAGLE" en Ingeniería Vial
al ING. JORGE M. LOCKHART

Premio "LUIS M. MACHADO" en Mecánica Computacional
al DR. SERGIO R. IDELSOHN

Premio "JOSÉ S. GANDOLFO" en Ingeniería Hidráulica
a la ING. NORA E. POUEY y al ING. JULIO CÉSAR DE LIO

Premio "PEDRO J. CARRIQUIRIBORDE" en Química Organometálica
a la DRA. NORMA E. SBARBATI DE NUDELMAN

Premio "ARTURO BURKART" en Botánica
al ING. AGR. ANTONIO KRAPOVICKAS

Premio "VICTORIO ANGELELLI" en Geología Económica
al DR. ISIDORO B.A. SCHALAMUK

Premio "ERNESTO E. GALLONI" -instituido por la familia Galloni-
en Físicomatemática
al DR. BERNARDO G. MINDLIN

SOBRE LA GEOMETRÍA DEL CONJUNTO DE OPERADORES POSITIVOS EN ESPACIOS DE HILBERT

Gustavo Corach

Instituto Argentino de Matemática - CONICET. Departamento de Matemática, FCEyN-UBA.

Resumen

En un espacio de Hilbert \mathcal{H} se estudia la estructura geométrica del conjunto $\mathbf{GL}(\mathcal{H})^+$ de todos los operadores lineales acotados inversibles que son positivos. Se describen, en particular, las geodésicas de $\mathbf{GL}(\mathcal{H})^+$. Relaciones con varias áreas de la matemática y la física se describen con algún detalle.

Abstract

Given a Hilbert space \mathcal{H} the set $\mathbf{GL}(\mathcal{H})^+$ of all positive invertible bounded linear operators on \mathcal{H} is studied from a differential geometrical view point. Particular attention is paid to the study of the geodesics of $\mathbf{GL}(\mathcal{H})^+$. The relationship with another parts of mathematics and physics are discussed.

Introducción

En lo que sigue, \mathcal{H} denota un espacio de Hilbert sobre el cuerpo \mathcal{C} de los números complejos, $\mathbf{L}(\mathcal{H})$ es el álgebra de los operadores lineales acotados sobre \mathcal{H} y $\mathbf{L}(\mathcal{H})_h$ es el subespacio (real) constituido por los operadores *autoadjuntos* (también llamados *hermitianos* o *simétricos*):

$$\mathbf{L}(\mathcal{H})_h = \{S \in \mathbf{L}(\mathcal{H}) : S^* = S\}$$

donde para cada $T \in \mathbf{L}(\mathcal{H})$ el adjunto T^* está definido por la relación

$$\langle Tx, y \rangle = \langle x, T^*y \rangle \quad (x, y) \in \mathcal{H}$$

siendo $\langle \cdot, \cdot \rangle$ el producto interno de \mathcal{H} .

Consideramos también el conjunto

$$\mathbf{L}(\mathcal{H})^+ = \{S \in \mathbf{L}(\mathcal{H})_h : \langle Sx, x \rangle \geq 0 \quad \forall x \in \mathcal{H}\}.$$

Denotamos por $\mathbf{GL}(\mathcal{H})$ al grupo de operadores inversibles en $\mathbf{L}(\mathcal{H})$ (o sea el grupo de unidades del álgebra $\mathbf{L}(\mathcal{H})$) y $\mathbf{GL}(\mathcal{H})^+ = \mathbf{GL}(\mathcal{H}) \cap \mathbf{L}(\mathcal{H})^+$. También consideramos $\mathbf{GL}(\mathcal{H})_h = \mathbf{L}(\mathcal{H})_h \cap \mathbf{GL}(\mathcal{H})$ y el subgrupo \mathcal{U} de $\mathbf{GL}(\mathcal{H})$ constituido por los operadores *unitarios* de $\mathbf{L}(\mathcal{H})$:

$$\mathcal{U} = \{U \in \mathbf{L}(\mathcal{H}) : U^* U = U U^* = 1\}.$$

Acto realizado con motivo de la entrega del premio "Alberto González Domínguez" en Matemática, el 21 de noviembre de 1997.

Este trabajo es una reseña del estudio del espacio $\mathbf{GL}(\mathcal{H})^+$ y de partes de $\mathbf{L}(\mathcal{H})^+$, reali-

zado por el autor en colaboración con Esteban Andruchow, Alejandra Maestriperi, Mario Milman, Horacio Porta, Lázaro Recht y Demetrio Stojanoff.

Además del posible interés intrínseco que tiene este tema, existen indudablemente nexos con geometría de espacios de Finsler, teorías de interpolación, análisis matricial, estadística, mecánica cuántica, ecuaciones diferenciales, etc., que de alguna manera justifican esta reseña.

Los contenidos del trabajo son los siguientes. La sección 1 es una descripción de $\mathbf{GL}(\mathcal{H})^+$ como variedad diferenciable y como espacio homogéneo de $\mathbf{GL}(\mathcal{H})$. En la sección 2 exhibimos a $\mathbf{GL}(\mathcal{H})^+$ como base de un fibrado principal con una conexión natural y determinamos explícitamente las geodésicas de esta conexión. En la sección 3 estudiamos la descomposición polar de operadores inversibles, que en la sección 5 se utilizará para definir diversos fibrados sobre \mathcal{U} , con fibra difeomorfa a $\mathbf{GL}(\mathcal{H})^+$. En la sección 4 introducimos una métrica de Finsler en $\mathbf{GL}(\mathcal{H})^+$ que permite medir longitudes de curvas. Con esta métrica las curvas geodésicas de la sección 2 resultan ser curvas minimales. Más aún, veremos que con esta métrica $\mathbf{GL}(\mathcal{H})^+$ verifica propiedades que, en el caso de variedades Riemannianas, caracterizan a las variedades con curvatura no positiva. En la sección 5 estudiamos $\mathbf{GL}(\mathcal{H})^+$ como componente conexa de $\mathbf{GL}(\mathcal{H})_h$ y como fibra de una función asociada a la descomposición polar. En la sección 6 estudiamos a $\mathbf{L}(\mathcal{H})^+$ como cono convexo, lo que permite en particular partir a $\mathbf{L}(\mathcal{H})^+$ en una serie de subconjuntos, llamados *componentes de Thompson* cada uno de los cuales resulta ser una variedad (uno de estos componentes es, en realidad, $\mathbf{GL}(\mathcal{H})^+$) y todo lo estudiado sobre $\mathbf{GL}(\mathcal{H})^+$ puede reproducirse en cada componente.

La sección 7 contiene, junto con las referencias bibliográficas, una serie de comentarios sobre los resultados anteriores y sus nexos con diversas áreas de matemática y física.

1. $\mathbf{GL}(\mathcal{H})^+$ como variedad diferenciable

Es un hecho bien conocido que $\mathbf{GL}(\mathcal{H})$ es un subconjunto abierto de $\mathbf{GL}(\mathcal{H})$. De esto resulta que $\mathbf{GL}(\mathcal{H})_h = \mathbf{GL}(\mathcal{H}) \cap \mathbf{L}(\mathcal{H})_h$ es abierto en el espacio de Banach (real) $\mathbf{L}(\mathcal{H})_h$. Asimismo se puede probar que $\mathbf{GL}(\mathcal{H})^+$ es un subconjunto abierto de $\mathbf{GL}(\mathcal{H})_h$. De esta manera, $\mathbf{GL}(\mathcal{H})^+$ resulta ser una variedad diferenciable, subvariedad abierta de $\mathbf{L}(\mathcal{H})_h$ y para todo $A \in \mathbf{GL}(\mathcal{H})^+$ el espacio tangente $(T\mathbf{GL}(\mathcal{H})^+)_A$ se identifica con $\mathbf{L}(\mathcal{H})_h$.

Consideremos ahora la acción de $\mathbf{GL}(\mathcal{H})$ sobre $\mathbf{GL}(\mathcal{H})^+$ definida por

$$L : \mathbf{GL}(\mathcal{H}) \times \mathbf{GL}(\mathcal{H})^+ \rightarrow \mathbf{GL}(\mathcal{H})^+$$

$$L(V, A) = L_V A = V A V^*.$$

Esta acción determina para cada $A \in \mathbf{GL}(\mathcal{H})^+$ una función diferenciable

$$\pi_A : \mathbf{GL}(\mathcal{H}) \rightarrow \mathbf{GL}(\mathcal{H})^+$$

$$\pi_A(V) = V A V^*$$

con las siguientes propiedades, de fácil verificación:

1) π_A es suryectiva;
 2) π_A es abierta (si $U \subset \mathbf{GL}(\mathcal{H})$ es abierto entonces $\{V A V^* : V \in U\}$ es abierto en $\mathbf{GL}(\mathcal{H})^+$);

3) π_A admite secciones locales diferenciables (para cada $B = \pi_A(V)$ existen un abierto W en $\mathbf{GL}(\mathcal{H})^+$ y una función diferenciable $s : W \rightarrow \mathbf{GL}(\mathcal{H})$ tales que $\pi_A(s(B)) = B$ para todo $B \in W$).

Estas propiedades convierten a $\mathbf{GL}(\mathcal{H})^+$ en un espacio homogéneo de $\mathbf{GL}(\mathcal{H})$, a fortiori muestran que cada π_A es un fibrado principal.

2. Conexión y geodésicas

A partir de ahora estudiaremos exclusivamente el caso $A = 1$, es decir la función $\pi : \mathbf{GL}(\mathcal{H}) \rightarrow \mathbf{GL}(\mathcal{H})^+$ $\pi(W) = W W^*$.

Obsérvese que $\mathcal{U} = \{U \in \mathbf{GL}(\mathcal{H}) : U^* = U^{-1}\}$, coincide con $\pi^{-1}(1)$ o sea con el grupo de isotropía de π .

La función $\pi : \mathbf{GL}(\mathcal{H}) \rightarrow \mathbf{GL}(\mathcal{H})^+$ es evidentemente diferenciable y su diferencial en I es la función lineal $(T\pi)_1 X = X + X^*$. Así, $\mathbf{L}(\mathcal{H})_h$ es un suplemento algebraico del núcleo de $(T\pi)_1$, que consiste del espacio de operadores antihermitianos.

Más aún, dado $W \in \mathbf{GL}(\mathcal{H})$

$$(T\pi)_W X = XW^* + WX^*$$

y entonces, si definimos

$$\mathbf{V}_W = \{X : XW^* + WX^* = 0\}$$

y $\mathbf{H}_W = \mathbf{WL}(\mathcal{H})_h$, obtenemos:

1) $\mathbf{L}(\mathcal{H}) = \mathbf{H}_W \oplus \mathbf{V}_W$ si $W \in \mathbf{GL}(\mathcal{H})$;

2) $U\mathbf{H}_1 U^* = \mathbf{H}_U$ si $U \in \mathcal{U}$;

3) $\mathbf{H}_W U = \mathbf{H}_{WU}$ si $U \in \mathcal{U}$, $W \in \mathbf{GL}(\mathcal{H})$.

A una distribución $W \rightarrow \mathbf{H}_W$ de este tipo en geometría diferencial se la llama una *conexión* cuando es diferenciable, o sea cuando la función que le asigna a cada W la proyección $\Phi_W : \mathbf{L}(\mathcal{H}) \rightarrow \mathbf{L}(\mathcal{H})$ con núcleo \mathbf{V}_W e imagen \mathbf{H}_W es diferenciable. En nuestro caso,

$$\Phi_W(X) = \frac{1}{2}(X + WX^*W^{-1}) \quad (X \in \mathbf{L}(\mathcal{H}))$$

que depende diferenciablemente de W .

A los vectores de \mathbf{H}_W se los denomina *horizontales*.

En todo fibrado localmente trivial

$$p : E \rightarrow B$$

cada curva diferenciable $\gamma : [0, 1] \rightarrow B$ admite un levantamiento, esto es existe una curva diferenciable $\Gamma : [0, 1] \rightarrow E$ tal que $p[\Gamma(t)] = \gamma(t)$ ($t \in [0, 1]$). Si el fibrado tiene definida una conexión existe un levantamiento (esencialmente único) que es *horizontal* en el sentido de que $\dot{\Gamma}(t) = \frac{d}{dt} \Gamma(t) \in \mathbf{H}_{\gamma(t)}$ ($t \in [0, 1]$).

En nuestro caso, existe una ecuación diferencial lineal, a saber

$$\dot{\Gamma} = \frac{1}{2} \dot{\Upsilon}^{-1} \Gamma, \quad \Gamma(0) = W$$

cuya única solución es el levantamiento horizontal de γ que comienza en W (demostraciones de este hecho se encuentran en [19], y [12]).

Si $\gamma : [0, 1] \rightarrow \mathbf{GL}(\mathcal{H})^+$ es una curva diferenciable y $\Gamma : [0, 1] \rightarrow \mathbf{GL}(\mathcal{H})^+$ es un levantamiento diferenciable de γ entonces Γ es horizontal si y sólo si $\dot{\Gamma}^*$ es hermitiano. En efecto, Γ es un levantamiento

si y sólo si $\gamma = \Gamma\Gamma^*$. En tal caso $\dot{\Gamma} = \frac{1}{2} \dot{\Upsilon}^{-1} \Gamma$

se convierte en $\dot{\Gamma}^* = \dot{\Gamma}^*$ o sea que $\dot{\Gamma}^*$ es hermitiano. Recíprocamente si

$\dot{\Gamma}^* = \dot{\Gamma}^*$ y $\gamma = \Gamma\Gamma^*$ entonces $\dot{\Gamma}\Gamma^{-1} = \frac{1}{2} \dot{\Upsilon}^{-1}$

de donde Γ es el único levantamiento horizontal de γ .

Esta ecuación diferencial se denomina la *ecuación de transporte* de la conexión y permite definir derivadas covariantes de campos tangentes a lo largo de una curva γ en $\mathbf{GL}(\mathcal{H})^+$: si γ es una curva diferenciable en $\mathbf{GL}(\mathcal{H})^+$ y X es un campo tangente a lo largo de γ , de modo que $X(t) \in (T\mathbf{GL}(\mathcal{H})^+)_{\gamma(t)}$ la *derivada covariante* de X es

$$\frac{DX}{dt} = \dot{X} - \frac{1}{2} (X\dot{\Upsilon}^{-1}\dot{\Upsilon} + \dot{\Upsilon}^{-1}X)$$

$$= \Gamma(t) \frac{d}{dt} \left(\left(TL_{\Gamma(t)^{-1}} \right)_{\gamma(t)} X(t) \right) \Gamma(t)^*$$

Un campo X es *paralelo* si $\frac{Dx}{dt} = 0$.

Una curva γ es una *geodésica* de la conexión si $\dot{\gamma}$ es un campo paralelo, es decir si $\ddot{\gamma} = \dot{\Upsilon}^{-1}\dot{\dot{\gamma}}$.

Es fácil probar que la conexión es invariante por la acción, es decir que si γ es

una geodésica entonces $W\gamma W^*$ es también una geodésica.

Las geodésicas con origen 1 tienen la forma

$$\gamma(t) = e^{tZ}, \quad Z \in \mathbf{L}(\mathcal{H})_h = (\mathbf{TGL}(\mathcal{H})^+)_1$$

donde $Z = \dot{\gamma}(0)$. En general, la única geodésica γ con origen A tal que $\dot{\gamma}(0) = X \in (\mathbf{TGL}(\mathcal{H})^+)_A$ es

$$\gamma(t) = A^{1/2} e^{tA^{-1/2}XA^{-1/2}} A^{1/2}.$$

Este hecho permite determinar explícitamente la función exponencial de $\mathbf{GL}(\mathcal{H})^+$ como espacio homogéneo:

$$\exp_A : (\mathbf{TGL}(\mathcal{H})^+)_A \rightarrow \mathbf{GL}(\mathcal{H})^+$$

está dado por $\exp_A X = A^{1/2} e^{A^{-1/2}XA^{-1/2}} A^{1/2}$.

Esta función es, en este caso, un difeomorfismo cuya función inversa está determinada por

$$\log_A W = A^{1/2} \log(A^{-1/2}WA^{-1/2}) A^{1/2}.$$

Otra característica de $\mathbf{GL}(\mathcal{H})^+$ es que dos puntos cualesquiera A, B determinan una única geodésica con esos extremos, a saber

$$\gamma_{A,B}(t) = A^{1/2}(A^{-1/2}BA^{-1/2})^t A^{1/2}, \quad (t \in [0, 1]),$$

3. Descomposición polar

Recordemos que todo $W \in \mathbf{GL}(\mathcal{H})$ se puede escribir de manera única como producto de un operador positivo y de un operador unitario. Explícitamente,

$$W = (WW^*)^{1/2} [(WW^*)^{-1/2}W]$$

donde evidentemente $(WW^*)^{-1/2} \in \mathbf{GL}(\mathcal{H})^+$ y el hecho de que $(WW^*)^{-1/2}W$ sea unitario resulta de una identidad del tipo

$$f(WW^*)W = Wf(W^*W)$$

para cualquier función continua (más generalmente, medible Borel y acotada) definida en el compacto $\sigma(WW^*) \cup \{0\}$.

Para abreviar, nos referiremos a $(WW^*)^{-1/2}W$ como la parte unitaria de W . Una consecuencia de la forma explícita de los levantamientos horizontales de curvas γ en $\mathbf{GL}(\mathcal{H})^+$ es la siguiente: un levantamiento diferenciable Γ de γ es horizontal si y sólo si su parte unitaria U satisface la ecuación

$$\dot{U}U^* = \frac{1}{2} \left((\dot{\gamma}^{1/2})^* \dot{\gamma}^{-1/2} - \dot{\gamma}^{-1/2} (\dot{\gamma}^{1/2})^* \right)$$

(ver [12]).

4. Métrica de Finsler en $\mathbf{GL}(\mathcal{H})^+$

Para motivar la introducción de la métrica de Finsler en $\mathbf{GL}(\mathcal{H})^+$, observamos que cada $A \in \mathbf{GL}(\mathcal{H})^+$ define un producto interno $\langle \cdot, \cdot \rangle_A$ en \mathcal{H} mediante

$$\langle x, y \rangle_A = \langle Ax, y \rangle.$$

Denotaremos \mathcal{H}_A al espacio de Hilbert $(\mathcal{H}, \langle \cdot, \cdot \rangle_A)$. Observemos que

$$\|x\|_A = \langle x, x \rangle_A^{1/2} = \|A^{1/2}x\|.$$

Proposición. Para cada $W \in \mathbf{GL}(\mathcal{H})$, W^* es un isomorfismo isométrico de \mathcal{H}_{WAW^*} sobre \mathcal{H}_A .

Identificando $(\mathbf{TGL}(\mathcal{H})^+)_A$ con $\mathbf{L}(\mathcal{H})_h$ y viendo que cada $X \in \mathbf{L}(\mathcal{H})_h$ induce una forma sesquilineal

$$B_X : \mathcal{H}_A \times \mathcal{H}_A \rightarrow \mathbb{C}, \quad B_X(x, y) = \langle Xx, y \rangle$$

definimos

$$\|X\|_A = \|B_X\| =$$

$$= \sup \{ |\langle Xx, y \rangle| : \|x\|_A \leq 1, \|y\|_A \leq 1 \}$$

$$\text{Proposición. (i) } \|X\|_A = \|A^{-1/2}XA^{-1/2}\|$$

(ii) Para cada $W \in \mathbf{GL}(\mathcal{H})$

$$\|WXW^*\|_{WAW^*} = \|X\|_A.$$

Estos hechos permiten probar que la función $A \mapsto \| \cdot \|_A$ es una métrica de Finsler, a saber una función suave que asigna a cada $A \in \mathbf{GL}(\mathcal{H})^+$ una norma en el espacio tangente a $\mathbf{GL}(\mathcal{H})^+$ en A . Más aún, la acción de $\mathbf{GL}(\mathcal{H})$ sobre $\mathbf{GL}(\mathcal{H})^+$ es isométrica.

Esta situación es más general que la que ocurre en las variedades de Riemann, en las que hay un producto escalar en cada espacio tangente, que varía suavemente con el punto base.

La longitud de una curva diferenciable $\gamma : [0, 1] \rightarrow \mathbf{GL}(\mathcal{H})^+$ puede ahora definirse como

$$L(\gamma) = \int_0^1 \|\dot{\gamma}(t)\|_{\gamma(t)} dt.$$

Teorema. Para todo par $A, B \in \mathbf{GL}(\mathcal{H})^+$ la geodésica $\gamma_{A,B}$ es la curva de longitud más corta que une A y B en $\mathbf{GL}(\mathcal{H})^+$.

Su longitud es $\|\log(A^{-1/2}BA^{-1/2})\|$.

(ver [18] y [12]).

Llamaremos *distancia geodésica* entre A y B al número

$$d(A, B) = L(\gamma_{A,B}) = \|\log(A^{-1/2}BA^{-1/2})\|.$$

Si bien de su forma no podemos afirmar inmediatamente que d cumple los axiomas de una métrica, el teorema anterior muestra que

$$d(A, B) = \inf L(\gamma)$$

donde el ínfimo se toma entre todas las curvas diferenciables que unen A y B y es un hecho general que ese ínfimo define una métrica en la variedad $\mathbf{GL}(\mathcal{H})^+$.

El teorema siguiente contiene tres propiedades del espacio métrico $(\mathbf{GL}(\mathcal{H})^+, d)$ que son de gran interés en geometría diferencial (véase [15], [18], [17], [2]).

Teorema. (i) Si $A, B \in \mathbf{GL}(\mathcal{H})^+$ entonces $d(A, B) \geq \|\log A - \log B\|$;

(ii) Si $A, B \in \mathbf{GL}(\mathcal{H})^+$ y $t \in [0, 1]$ entonces $d(A^t, B^t) \leq td(A, B)$;

(iii) Si γ, δ son geodésicas en $\mathbf{GL}(\mathcal{H})^+$ entonces $\varphi(t) = d(\gamma(t), \delta(t))$ es una función convexa.

En geometría riemanniana, estas propiedades caracterizan a las variedades riemannianas con curvatura seccional no positiva. Como $\mathbf{GL}(\mathcal{H})^+$ no es una variedad de Riemann porque sus espacios tangentes no son hilbertizables (o sea no existe una norma euclídea sobre ellos), no existe una noción de curvatura seccional. Sin embargo, estos resultados muestran que $\mathbf{GL}(\mathcal{H})^+$ se comporta como una variedad de Finsler "negativamente curvada". Sobre este aspecto, el lector puede consultar las monografías de Gromov [27], Jost [28], Nikolaev [30], Ballmann [6], [7], Eberlein [23].

5. El espacio $\mathbf{GL}(\mathcal{H})_h$

El espacio $\mathbf{GL}(\mathcal{H})_h$ de operadores hermitianos inversibles tiene también una estructura geométrica muy rica cuya relación con la de $\mathbf{GL}(\mathcal{H})^+$ describiremos en esta sección.

Como $\mathbf{GL}(\mathcal{H})^+$, también $\mathbf{GL}(\mathcal{H})_h$ es un subconjunto abierto de $\mathbf{L}(\mathcal{H})_h$ y como tal una subvariedad abierta cuyos espacios tangentes se identifican con $\mathbf{L}(\mathcal{H})_h$. Existe también una acción

$$L : \mathbf{GL}(\mathcal{H}) \times \mathbf{GL}(\mathcal{H})_h \rightarrow \mathbf{GL}(\mathcal{H})_h$$

que extiende a la de la sección 1:

$$L(V, A) = L_V A = VAV^*.$$

Como consecuencia de esta acción se define para cada $A \in \mathbf{GL}(\mathcal{H})_h$ la función diferenciable

$$\pi_A : \mathbf{GL}(\mathcal{H}) \rightarrow \mathbf{GL}(\mathcal{H})_h, \quad \pi_A(V) = VAV^*$$

que no es suryectiva (como sí lo es la función análoga del caso $\mathbf{GL}(\mathcal{H})^+$) pero que es abierta y admite secciones diferenciables. De esta manera, la imagen de π_A (o sea la órbita de A por la acción L) es un espacio homogéneo de $\mathbf{GL}(\mathcal{H})$ y admite una conexión natural, gobernada por la misma

ecuación de transporte que en el caso de $\mathbf{GL}(\mathcal{H})^+$. Obsérvese que $\mathbf{GL}(\mathcal{H})^+$ es una de las órbitas de $\mathbf{GL}(\mathcal{H})_h$, a saber la que corresponde a cualquier $A \in \mathbf{GL}(\mathcal{H})^+$. Además, no sólo $\mathbf{GL}(\mathcal{H})^+$ sino cada órbita $\pi_A(\mathbf{GL}(\mathcal{H}))$ ($A \in \mathbf{GL}(\mathcal{H})_h$) es una componente conexa de $\mathbf{GL}(\mathcal{H})_h$, resultado clásico de teoría espectral debido a A. Wintner. Si en lugar de trabajar en el contexto de $\mathbf{L}(\mathcal{H})$ lo hiciéramos en el de un álgebra C^* abstracta A con unidad, entonces el grupo de inversibles \mathbf{GA} podría no ser conexo. Sin embargo \mathbf{GA}^+ es conexo: en efecto, $\exp: A_h \rightarrow \mathbf{GA}^+$ es un difeomorfismo con inversa \log .

Veamos el comportamiento de los elementos de $\mathbf{GL}(\mathcal{H})_h$ con respecto a la descomposición polar. Como vimos, cada $W \in \mathbf{GL}(\mathcal{H})$ se escribe de manera única como

$$W = AU,$$

siendo $A \in \mathbf{GL}(\mathcal{H})^+$ y $U \in \mathcal{U}$.

Si $W \in \mathbf{GL}(\mathcal{H})_h$ entonces se comprueba fácilmente que $AU = UA$. Por otro lado $AU = (AU)^* = U^*A$ y entonces $U = U^*$. Esto muestra que tomar la parte unitaria de un operador hermitiano inversible define una función claramente diferenciable,

$$\rho: \mathbf{GL}(\mathcal{H})_h \rightarrow \mathbf{P}, \quad \rho(W) = U,$$

siendo $\mathbf{P} = \{W \in \mathbf{GL}(\mathcal{H}) : W = W^* = W^{-1}\}$.

Esta función es un fibrado localmente trivial y su estudio tiene consecuencias muy interesantes. Sólo mencionaremos que $\mathbf{GL}(\mathcal{H})^+$ es una de las fibras de ρ . Más precisamente,

$$\mathbf{GL}(\mathcal{H})^+ = \rho^{-1}(1).$$

En general, si $S \in \mathbf{P}$ entonces

$$\rho^{-1}(S) = \{AS : A \in \mathbf{GL}(\mathcal{H})^+, AS = SA\}.$$

Para definir una métrica de Finsler sobre $\mathbf{GL}(\mathcal{H})$ o sea una norma $\|\cdot\|_W$ sobre $(T\mathbf{GL}(\mathcal{H})_h)_W$ para cada $W \in \mathbf{GL}(\mathcal{H})_h$, utilizamos la descomposición polar $W = AU$. Observamos que cada $X \in (T\mathbf{GL}(\mathcal{H})_h)_W = \mathbf{L}(\mathcal{H})_h$ define una $B_X(x, y) = \langle Xx, y \rangle$. Definimos

$$\begin{aligned} \|X\|_W &= \|B_X\| = \\ &= \sup \left\{ \langle Xx, y \rangle : \|x\|_W \leq 1, \|y\|_W \leq 1 \right\} \end{aligned}$$

donde la norma de la forma B_X se calcula cuando en \mathcal{H} se define el producto escalar

$$\langle x, y \rangle_W = \langle Ax, y \rangle.$$

Obsérvese que si $W \in \mathbf{GL}(\mathcal{H})^+$ entonces $W = A$ y la definición coincide con la de la sección 4.

Si $X \in (T\mathbf{GL}(\mathcal{H})_h)_W$ entonces

$$\text{Proposición. (i) } \|X\|_W = \|A^{-1/2} X A^{-1/2}\|.$$

$$(ii) \|X\|_W = \|VXV^*\|_{VWV^*} \text{ para todo } V \in \mathbf{GL}(\mathcal{H}).$$

El resultado siguiente el teorema análogo de la sección 4.

Teorema. Si $W_0, W_1 \in \mathbf{GL}(\mathcal{H})_h$ y $\rho(W_0) = \rho(W_1) = U$ entonces existe una única geodésica γ en $\rho^{-1}(U) \subset \mathbf{GL}(\mathcal{H})_h$ tal que $\gamma(0) = W_0$ y $\gamma(1) = W_1$. La forma de γ es

$$\gamma(t) = A_1^{1/2} (A_1^{-1/2} A_2 A_1^{-1/2})^t A_1^{1/2} U,$$

donde A_1 (resp. A_2) es la parte positiva de la descomposición polar de W_1 (resp. W_2).

Más aún, γ es la curva diferenciable en $\mathbf{GL}(\mathcal{H})_h$ de longitud mínima entre todas las que unen W_0 y W_1 dentro de $\rho^{-1}(U)$.

La demostración de este teorema está basada en el hecho de que la diferencial de la función $\rho: \mathbf{GL}(\mathcal{H})_h \rightarrow \mathbf{P}$ es una contracción, en el sentido de que

$$\|(T\rho)_W\| \leq \|X\|_W \quad \left(X \in (T\mathbf{GL}(\mathcal{H})_h)_W \right)$$

y este hecho depende a su vez de la desigualdad

$$\|STS^{-1} + S^{-1}TS\| \geq 2\|T\|$$

válida para todo $S \in \mathbf{GL}(\mathcal{H})_h, T \in \mathbf{L}(\mathcal{H})$.

Sobre esta desigualdad y otras equivalentes el lector puede consultar [2].

6. El cono $L(\mathcal{H})^+$

Es fácil comprobar que $L(\mathcal{H})^+$ es un cono convexo cerrado de $L(\mathcal{H})_h$. En este tipo de conos A.C. Thompson [41] introdujo la siguiente relación de equivalencia: $A \sim B$ si y sólo si existen números positivos r, s tales que $rA \leq B \leq sA$ (donde, dados $C, D \in L(\mathcal{H})_h$, $C \leq D$ significa $\langle Cx, x \rangle \leq \langle Dx, x \rangle \forall x \in \mathcal{H}$). Dado $A \in L(\mathcal{H})^+$ llamaremos *componente* de A al conjunto

$$C_A = \{B \in L(\mathcal{H})^+ : A \sim B\}.$$

Por otra parte, R.G. Douglas [22] probó el siguiente resultado, válido para operadores $A, B \in L(\mathcal{H})$. Son equivalentes:

- (1) $\text{im}A \subset \text{im}B$
- (2) existe $r > 0$ tal que $AA^* \leq rBB^*$
- (3) existe $C \in L(\mathcal{H})$ tal que $A = BC$.

Usando la equivalencia entre (1) y (2) resulta que para cada $A \in L(\mathcal{H})^+$

$$C_A = \{B \in L(\mathcal{H})^+ : \text{im}A^{1/2} = \text{im}B^{1/2}\}.$$

donde si $D \in L(\mathcal{H})^+$, $D^{1/2}$ denota el único operador positivo cuyo cuadrado es D .

De esta manera, el conjunto de componentes de $L(\mathcal{H})^+$ queda parametrizado por un conjunto de subespacios de \mathcal{H} , a saber aquellos que pueden representarse como la imagen de un operador positivo. Puede probarse que si $S = \text{im}T$ para un cierto $T \in L(\mathcal{H})$, entonces $S = \text{im}(TT^*)^{1/2}$. Esta clase de subespacios es de mucho interés en teoría de operadores (ver [20], [21], [24]). Obsérvese que la componente que corresponde al subespacio $S = \mathcal{H}$ es precisamente $GL(\mathcal{H})^+$.

El resultado principal del trabajo de Thompson es que cada componente es un espacio métrico completo con la métrica (que nosotros describimos sólo para el caso concreto de $L(\mathcal{H})^+$ pero que vale en general)

$$d_T(B, C) = \max\{\log \sup\{r > 0 : rB \leq C\}, \log \inf\{s > 0 : B \leq sC\}\}.$$

El interés de este resultado reside en aplicaciones a la teoría de ecuaciones diferenciales e integrales, que se remontan a un trabajo de G. Birkhoff [9]. En él se utilizó

una pseudométrica (llamada *métrica proyectiva de Hilbert*) para transformar una ecuación diferencial en un problema de punto fijo en un cono convexo. El problema tiene solución porque cierta función asociada es una contracción en cada componente del cono con respecto a la métrica de Hilbert. Sobre estos temas el lector encontrará una excelente exposición en las monografías de Nussbaum [31], [32].

La relevancia de la métrica de Thompson con referencia a la geometría de los operadores positivos reside en el siguiente resultado, cuya demostración se encuentra en [13].

Teorema. *Cada componente de $L(\mathcal{H})^+$ es un espacio homogéneo con estructura diferenciable y métrica de Finsler. Las geodésicas de cada componente son curvas cortas. En cada componente la distancia geodésica coincide con la distancia de Thompson.*

Referencias

El estudio de la estructura de $GL(\mathcal{H})_h$ como variedad diferenciable y como unión de espacios homogéneos de $GL(\mathcal{H})$, así como de sus geodésicas y de su métrica de Finsler se encuentran en [19]. La desigualdad $\|STS^{-1} + S^{-1}TS\| \geq 2\|T\|$ mencionada en la sección 6 fue probada en [14]. En el trabajo [2] se muestra que hay varias desigualdades equivalentes, una de las cuales

$$\|STS + S^{-1}TS^{-1}\| \geq 2\|T\| \quad (S \in GL(x)_h, T \in L(x))$$

es la clave para demostrar que en el fibrado localmente trivial

$$\rho : Q \rightarrow P, \quad \rho(AU) = U,$$

donde $Q = \{E \in L(\mathcal{H}) : E^2 = I\}$, las fibras $\rho^{-1}(U)$ son geodésicamente completas y las geodésicas son curvas cortas para la métrica de Finsler

$$\|X\|_E = \|A^{1/2} X A^{-1/2}\|,$$

donde $X \in (TQ)_E$, $E = AU$. Estos resultados se encuentran en [19]. La descripción de los componentes de $GL(\mathcal{H})_A$ así como sus geodésicas y propiedades geométricas en general se encuentran en [19]. El lector puede consultar en [10], [31], [32], [39] diversas aplicaciones de las métricas de Hilbert y Thompson.

Sobre la desigualdad $\|A^t B^t\| \leq \|AB\|^t$ ($A, B \in GL(\mathcal{H})^+$, $0 \leq t \leq 1$) y varios resultados relacionados, el lector puede consultar [25]. En [4] se demuestra que esa desigualdad es equivalente a la propiedad $d(A^t, B^t) \leq td(A, B)$ y que de ella se deduce fácilmente $d(A, B) \geq \|\log A - \log B\|$, que a su vez es equivalente a la desigualdad de I. Segal $\|\exp(S+T)\| \leq \|\exp \frac{S}{2} \exp T \exp \frac{S}{2}\|$ (ver [15]). Cabe señalar que una versión de esta desigualdad para la norma de la traza, probada por S. Golden [26] y C.J. Thompson [42], tiene mucho interés en mecánica estadística y continúa siendo objeto de estudios y generalizaciones en varias direcciones. Es interesante notar que la desigualdad de Segal tiene un preciso sentido geométrico, así como la desigualdad de Heinz con la que comenzamos este párrafo. Es probable que lo mismo ocurra con las desigualdades de Golden y Thompson para la métrica riemanniana inducida por la norma de la traza.

Cada $A \in GL(\mathcal{H})^+$ induce sobre \mathcal{H} un producto escalar equivalente al dado y a su vez induce una involución $*_A$. En el trabajo [3] se estudia la función $(A, S) \mapsto \varphi(A, S)$ que cada $A \in GL(\mathcal{H})^+$ y cada subespacio cerrado S de \mathcal{H} le asocia la única proyección $\varphi(A, S)$ con imagen S que es $*_A$ -hermitiana. La geometría del conjunto de proyecciones no necesariamente hermitianas ha sido desarrollada en [16].

La geometría del conjunto de operadores de densidad (es decir, operadores positivos con traza 1) ha probado ser un instrumento muy útil en la descripción operatorial de la llamada fase de Berry [8], fenómeno relacionado con el principio de superposición de la mecánica cuántica. El lec-

tor encontrará en los trabajos de A. Uhlmann [43], [44], D. Petz [37], [38] y otros [35] resultados en esta dirección. Los trabajos de Amari, Ohara y otros matemáticos japoneses [1], [33], [34] contienen aplicaciones de la geometría de las matrices positivas inversibles a ciertos problemas de la teoría de control lineal y estadística.

Una interesante relación con la teoría de interpolación de operadores la brindan los hechos siguientes. Dos normas $\|\cdot\|_A, \|\cdot\|_B$ como en la sección 4 pueden unirse mediante una curva de interpolación, a saber una curva $\|\cdot\|_t$ tal que $\|\cdot\|_0 = \|\cdot\|_A, \|\cdot\|_1 = \|\cdot\|_B$.

En un trabajo clave en teoría de interpolación, A.P. Calderón [11] definió lo que se llama el *método complejo* de interpolación. Supongamos que se une a $\|\cdot\|_A$ con $\|\cdot\|_B$ utilizando la construcción de Calderón. Se obtiene entonces en el instante t la norma $\|\cdot\|_t$ que resulta ser $\|\cdot\|_{\gamma_{A,B}(t)}$. Más aún, si en el cono convexo N de las normas en \mathcal{H} que son equivalentes a la norma definida por el producto interno $\langle \cdot, \cdot \rangle$, la *distancia de Banach-Mazur* sobre N

$$d(\|\cdot\|_1, \|\cdot\|_2) = \max \left\{ \log \sup_{x \neq 0} \frac{\|x\|_1}{\|x\|_2}, \log \sup_{x \neq 0} \frac{\|x\|_2}{\|x\|_1} \right\}$$

coincide con la distancia geodésica de $GL(\mathcal{H})^+$ (y por lo tanto con la de Thompson). Estos resultados se encuentran en [5].

Son innumerables las aplicaciones a la estadística de la geometría de los conjuntos de matrices positivas inversibles así como también del de las matrices idempotentes (proyecciones oblicuas). Esperamos tratar estos temas en profundidad en otro trabajo.

Agradecimientos

El autor contó con el apoyo de la Beca Antorchas y de los proyectos TX92

Referencias

- [1] AMARI S. (1982) Differential geometry of curved exponential families-curvatures and information loss, *Annals of Statistics* 10, 357-385.
- [2] ANDRUCHOW E., CORACH G., STOJANOFF D. (1997) Geometric operator inequalities, *Linear Algebra and its Applications* 258, 295-310.
- [3] ANDRUCHOW E., CORACH G., STOJANOFF D. Geometry of oblique projections, *Studia Math.* (en prensa).
- [4] ANDRUCHOW E., CORACH G., STOJANOFF D. Geometrical significance of the Löwner-Heinz inequality, *Proc. Amer. Math. Soc.* (en prensa).
- [5] ANDRUCHOW E., CORACH G., MILMAN M., STOJANOFF D. (1997) Geodesics and interpolation, *Rev. U.M.A.* 40, 83-91.
- [6] BALLMANN W. (1995) *Lectures on Spaces of Nonpositive Curvature*, Birkhäuser Verlag, Basel-Boston-Berlin.
- [7] BALLMANN W., GROMOV M., SCHROEDER V. (1985) *Manifolds of non positive curvature*, Birkhauser, Boston-Basel-Stuttgart.
- [8] BERRY M.V. (1984) Quantal phase factors accompanying adiabatic changes, *Proc. Roy. Soc. London* A392, 45.
- [9] BIRKHOFF G. (1957) Extensions of Jentzsch's theorem, *Trans. Amer. Math. Soc.* 85, 219-227.
- [10] BUSHHELL P.J. (1973) Hilbert's metric and positive contraction mappings in a Banach space, *Arch. Rat. Mech. Anal.* 52, 330-338.
- [11] CALDERON A.P. (1969) Intermediate spaces and interpolation: the complex method. *Studia Math* 24, 113-190.
- [12] CORACH G., MAESTRIPIERI A.L. (1999) *Differential and metrical structure of positive operators*, *Positivity* 3, 297-315.
- [13] CORACH G., MAESTRIPIERI A.L. Differential geometry on Thompson's components of positive operators, *Reports on Mathematical Physics* (en prensa).
- [14] CORACH G., PORTA H., RECHT L. (1990) An operator inequality, *Linear Algebra and its Applications* 142, 153-158.
- [15] CORACH G., PORTA H., RECHT L. (1992) A geometric interpolation of Segal's inequality, *Proc. Amer. Math. Soc.* 115, 229-231.
- [16] CORACH G., PORTA H., RECHT L. (1993) The geometry of spaces of projections in C^* -algebras, *Adv. in Math.* 101, 59-77.
- [17] CORACH G., PORTA H., RECHT L. (1993) Jacobi fields in C^* -algebras, *Linear Algebra and its Applications* 179, 271-275.
- [18] CORACH G., PORTA H., RECHT L. (1993) Geodesics and operator means in the space of positive operators, *Internat. J. Math* 4, 193-202. MR94c:46114.
- [19] CORACH G., PORTA H., RECHT L. (1993) The geometry of spaces of selfadjoint invertible elements of a C^* -algebra, *Integral Equations and Operator Theory* 16, 333-359.
- [20] DIXMIER J. (1949) Étude sur les variétés de Julia, *Bull. Soc. Math. France* 77, 11-101.
- [21] DIXMIER J. (1949) Sur les variétés J d'un espace de Hilbert, *J. Math. Pures Appl.* 28, 321-358.
- [22] DOUGLAS R.G. (1966) On majorization, factorization and range inclusion of operators in Hilbert space, *Proc. Amer. Math. Soc.* 17, 413-416.
- [23] EBERLEIN P.B. (1996) *Geometry of nonpositively curved manifolds*, The University of Chicago Press, Chicago and London.
- [24] FILLMORE P.A., WILLIAMS J.P. (1971) On operator ranges, *Adv. Math.* 7, 254-281.
- [25] FURUTA T (1989) Norm inequalities equivalent to Löwner-Heinz theorem, *Rev. Math. Phys* 1, 135-137.
- [26] GOLDEN S. (1965) Löwner bounds for the Helmholtz function. *Phys. Rev.* 137, B1127-B1128.
- [27] GROMOV M. (1981) *Structures métriques pour les variétés riemanniennes*, CEDIC/Fernand Nathan, Paris, MR.
- [28] JOST J. (1997) *Nonpositive curvature: geometric and analitic aspects*. Birkhauser, Basel-Boston-Berlin.
- [29] LIVERANI C., WOJTKOWSKI M.P. (1994) Generalization of the Hilbert metric to the space of positive definite matrices, *Pacific J. Math.* 166, 339-355.
- [30] NIKOLAEV I. (1995) *Metric spaces of bounded curvature*. University of Illinois at Urbana.
- [31] NUSSBAUM R. (1988) Hilbert's projective metric and iterated non linear maps, *Memoirs Amer. Math. Soc.* 391.
- [32] NUSSBAUM R. (1994) Finsler structures

- for the part metric and Hilbert's projective metric and applications to ordinary differential equations, *Differential and Integral Equations* 7, 1649-1707.
- [33] OHARA A., AMARI S. (1994) Differential geometric structures of stable state feedback systems with dual connections, *Kybernetika* 30, 369-386.
- [34] OHARA A., SUDA N., AMARI D. (1996) Dualistic differential geometry of positive definite matrices and its applications to related problems, *Linear Algebra Appl.* 247, 31-53.
- [35] OHYA M., PETZ D (1993) *Quantum entropy and its use*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg New York.
- [36] PASTERNAK-WINIARSKI Z. (1998) On the dependence of the orthogonal projector on deformations of the scalar product, *Studia Math.* 128, 1-17.
- [37] PETZ D. (1994) Geometry of canonical correlation on the state space of a quantum system, *J. Math. Phys.* 35(2), 780-795.
- [38] PETZ D., SUDAR C. (1996) Geometry of quantum states, *J. Math. Phys.* 37, 2662-2673.
- [39] POTTER A.J.B. (1977) Application of Hilbert's projective metric to certain classes of non homogeneous operators. *Quart. J. Math.* 28, 93-99.
- [40] SEGAL I. (1969) Notes toward the construction of non linear relativistic quantum fields III, *Bull. Amer. Math. Soc.* 75, 1390-1395.
- [41] THOMPSON A.C. (1963) On certain contraction mappings in a partially ordered vector space, *Proc. Amer. Math. Soc.* 14, 438-443.
- [42] THOMPSON C.J. (1965) Inequality with applications in statistical mechanics. *J. Math. Phys.* 6, 1812-1813.
- [43] UHLMANN A. (1993) Density operators as an arena for differential geometry, *Rep. Math. Phys.* 33, 253-263.
- [44] UHLMANN A. (1995) Geometric phases and related structures, *Rep. Math. Phys.* 36, 461-481.
- [45] VESENTINI E. (1976) Invariant metrics on convex cones, *Ann. Sc. Norm. Sup. Pisa (Ser. 4)* 3, 671-696.

Manuscrito recibido en octubre de 1999.

INESTABILIDAD DE VALENCIA, DIVERGENCIAS A TEMPERATURA NULA Y SUPERCONDUCTIVIDAD EN COMPUESTOS DE CERIO

Julián G.R. Sereni

División Bajas Temperaturas, Centro Atómico Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica.
(8400) San Carlos de Bariloche, Argentina. †

Resumen

Los diversos comportamientos magnéticos del elemento *Cerio* son analizados en base a su estructura electrónica. Dependiendo de los diversos mecanismos que controlan sus propiedades físicas, se pueden estudiar en este elemento fenómenos novedosos como: la inestabilidad de valencia, la interacción entre cuasipartículas de gran masa efectiva (Fermiones pesados), la formación de momentos localizados (Magnetismo Incipiente), la divergencia de los parámetros termodinámicos a $T \rightarrow 0$ ligada a transiciones de fase magnéticas con punto crítico a $T=0$, la coexistencia o exclusión de magnetismo y superconductividad (superconductividad no-convencional). Cada uno de estos temas son tratados siguiendo su respectiva escala de energía. Uno de los mecanismos dominantes en el comportamiento de baja energía es la mezcla cuántica (o hibridación) entre los estados localizados $4f$ y los de la banda de conducción, cuyo rol es analizado en todos estos fenómenos a la luz de los resultados experimentales y los respectivos modelos propuestos. Se describen y comparan además los distintos tipos de técnicas experimentales accesibles y cómo se complementa la información obtenida de cada una de ellas.

Abstract

Different magnetic behaviors of the *Cerium* element are analyzed from its electronic structure. Depending on different mechanisms driving its physical properties, a variety of phenomena can be studied in this element such as: valence instabilities, heavy mass quasiparticles (Heavy Fermions), Localized moments formation, low temperature divergencies of the thermodynamic parameters related to a critical point at $T=0$, coexistence and exclusion of superconductivity and magnetism (unconventional superconductivity). Each of these subjects are discussed following their respective range of energy. One of the dominant mechanisms at low temperature is the quantum mixing (hybridization) between the localized $4f$ state and those of the conduction band, whose role is analyzed in all these phenomena on the base of the experimental results and the respective proposed models. Different available experimental techniques are described and compared in terms of how their respective information can be complemented.

Acto realizado con motivo de la entrega del premio "Enrique Gaviola" en Física Experimental, el 21 de noviembre de 1997.

1. Introducción

A doscientos años de su descubrimiento, los expertos en ciencias de materiales pueden afirmar que: "En su forma elemental, el Cerio es el más fascinante miembro de la Tabla Periódica" [Koskenmaki et al., 1978]. Pero esta afirmación cobra más relevancia aún si se considera también la variedad de fenómenos físicos mostrados por los compuestos intermetálicos formados por este primer componente del Grupo de las Tierras Raras. El número de compuestos binarios de Cerio (Ce) estudiados en sus propiedades estructurales, térmicas y magnéticas supera ya el centenar [Sereni, 1991a], mientras que el explosivo desarrollo de la investigación de compuestos ternarios es ya difícil de cuantificar (más de 400 trabajos fueron publicados solamente en 1996 [Physics Abstract]). Esto se debe al sistemático descubrimiento de nuevos fenómenos, entre los que se encuentran: la inestabilidad de valencia, la formación de cuasipartículas de enorme masa efectiva (Fermiones pesados), la formación de momentos localizados (magnetismo incipiente), la divergencia de los parámetros termodinámicos a $T \rightarrow 0$ ligadas a transiciones de fase magnéticas con puntos críticos a $T=0$, casos de magnetismo itinerante (fluctuaciones de espín), la coexistencia o exclusión de magnetismo y superconductividad (superconductividad no-convencional), ejemplos de magneto resistencia gigante y formación de estados de baja movilidad (semiconductores), entre otros. Tal diversidad de fenómenos se originan en las peculiares propiedades del nivel $4f$ del Ce y su fuerte correlación con los otros estados electrónicos como veremos seguidamente. Puesto que en el desarrollo de este trabajo aparecen varios conceptos que no son necesariamente familiares para el lector, los que por su importancia merecen ser aclarados, son remitidos (con una letra de referencia) a la sección *Glosario y Disquisiciones* a fin de no interrumpir la continuidad del texto. En el presente trabajo nos referiremos principalmente a las propiedades observadas a bajas temperaturas, que son las que permiten identificar el *estado fundamental* (o de base)^a del nivel $4f$ del Ce. Como tal, éste es el *estado* de menor energía y por lo tanto, su naturaleza dependerá de factores

más energéticos que juegan su rol a mayor temperatura. A manera de ejemplo podemos citar factores de tipo químico o estructurales, que determinarán si el compuesto se forma o no en el primer caso y cuál será su estructura cristalina en el segundo. De ésta última dependerá a su vez la simetría de los orbitales electrónicos y por lo tanto las propiedades magnéticas.

A fin de tener una visión más global de la variedad de factores que intervienen en este campo de estudio, comenzaremos por la descripción de los orbitales del Ce. Siguiendo una escala descendiente en el rango de energías, analizaremos primero la estructura electrónica del mismo, para referirnos luego más específicamente al orbital $4f$. Enumeraremos algunas de las técnicas experimentales más usadas según el tipo de información que proveen. Ligado a ello, discutiremos cuáles son las "variables de laboratorio" que permiten modificar el estado fundamental del Ce a fin de "sintonizarlo" experimentalmente en los comportamientos de interés específico.

Los diversos estados magnéticos que muestra el Ce serán presentados y comparados dentro de un diagrama de fase magnético tipo. Prestaremos especial interés a la interfase donde el orden magnético de largo alcance deja lugar a correlaciones magnéticas, en las que las fluctuaciones (tanto térmicas como cuánticas) juegan un rol muy importante. En el otro extremo del diagrama, la formación de un estado "superconductor" o la misma "inestabilidad de la valencia" completan el espectro de los tópicos a ser tratados y que son los de mayor interés en la actualidad.

Aunque aún no existe un tratado que englobe en forma amplia las propiedades generales de los compuestos intermetálicos de Ce, una gran parte de la información actual esta compendiada en sucesivos tomos de la serie *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, editada por: K.A. Gschneidner, Jr. y L. Eyring, Elsevier Science Publishers. Varios de sus capítulos son citados en este trabajo. Para detalles más específicos, el lector puede referirse a los *Proceedings* de las conferencias anuales sobre los *Strongly Correlated Electron Systems*, editada por "North-Holland Pub. Co." dentro de la serie *Physica B*.

2. Estructura electrónica del Cerio metálico

La variedad de propiedades físicas mostradas por este elemento se debe fundamentalmente a su particular estructura electrónica, que ya se reflejan en su peculiar diagrama de fase de presión-temperatura como elemento puro (Figura 1). Entre las más llamativas características están: la existencia de un punto crítico entre las fases α y γ (ambas *fcc*, pero una γ -magnética y la otra no) y la inusual pendiente negativa de la temperatura de fusión hasta llegar a la extrapolación de la interfase relacionada al punto crítico.

Siendo el primer miembro de la serie de las *Tierras Raras*, su composición electrónica consiste en un "carozo" de *xenón* [Xe], tres electrones de la banda de conducción $[(6s5d)^3]$

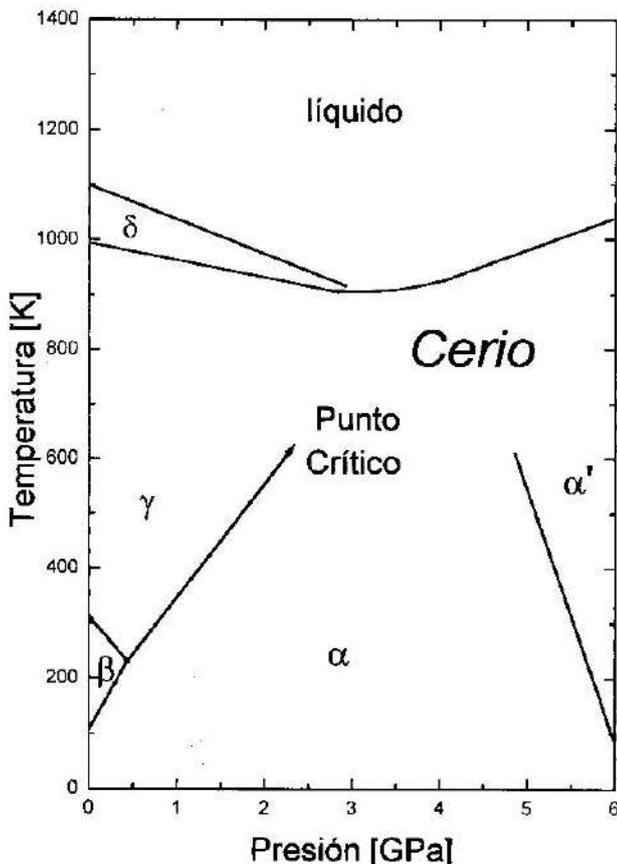


Fig. 1: Diagrama de fase P - T del *Ce* puro [Koskenmaki et al., 1978]. Las fases β , γ y δ son magnéticas, mientras que las no magnéticas α y α' son de valencia inestable y α' superconductor.

y un electrón localizado [4f]. Esta estructura se escribe formalmente como: [Xe] $(6s5d)^3 4f^1$. Los electrones del carozo de *xenón* solo intervienen en algunas mediciones espectroscópicas que involucran fotones de alta energía, los de la banda de conducción son los que le dan la cohesión al metal y el 4f es el responsable de las propiedades magnéticas. Esta descripción es válida para cualquier tierra rara desde el *Ce* al *Lu* con la sola variación del número de electrones $4f^n$ ($1 \leq n \leq 14$). Pero lo que distingue al *Ce* es la energía a la que se encuentra su estado 4f con respecto al tope de la *banda de conducción*, tal como se muestra en la Figura 2a.

Hay que tomar en cuenta que para todos los elementos de la Tabla Periódica, un estado aún no ocupado va disminuyendo su energía a medida que aumenta el número atómico (A). Finalmente ese estado es ocupado cuando su energía es comparable a la de los otros estados ya ocupados. Así el *La* ($A=57$), que precede al *Ce* ($A=58$), tiene la configuración electrónica: [Xe] $(6s5d)^3$, con los estados $6p$ y $4f$ desocupados, pero a energías relativamente cercanas. El *Ce* a su vez, tiene el estado $4f$ ocupado, pero con una energía similar a la de los estados superiores de la banda de conducción. El estado $6p$ queda desocupado, pero a energía cercana a la de *metalización*,^b pudiendo entonces formar parte de una configuración electrónica que sea energéticamente favorecida por alguna simetría cristalina [Sereni, 1985].

Así resulta que en el *Ce*, el estado $4f^1$ se encuentra poblado y energéticamente muy cercano al *Nivel de Fermi* (de energía ϵ_F).^c Después de varios años de discusión, se estableció que el nivel $4f^1$ del *Ce* trivalente (Ce^{3+}) yace aproximadamente a 2eV por debajo de ϵ_F , es decir que: $\epsilon_{4f} - \epsilon_F \approx -2eV$ (siendo ϵ_{4f} la energía del nivel 4f). A manera de comparación se puede estimar que el fondo de la banda de conducción está alrededor de 5eV por debajo de ϵ_F .

Tomando en cuenta que $1eV=11.000K$, no sería de esperar efecto alguno por parte del estado 4f al variar la temperatura (normalmente dentro de $T \leq 300K$), pues debería ser tan localizado como los de las restantes tierras raras. Sin embargo existe la posibilidad de una *mezcla cuántica* (o *hibridación*)^{ch}

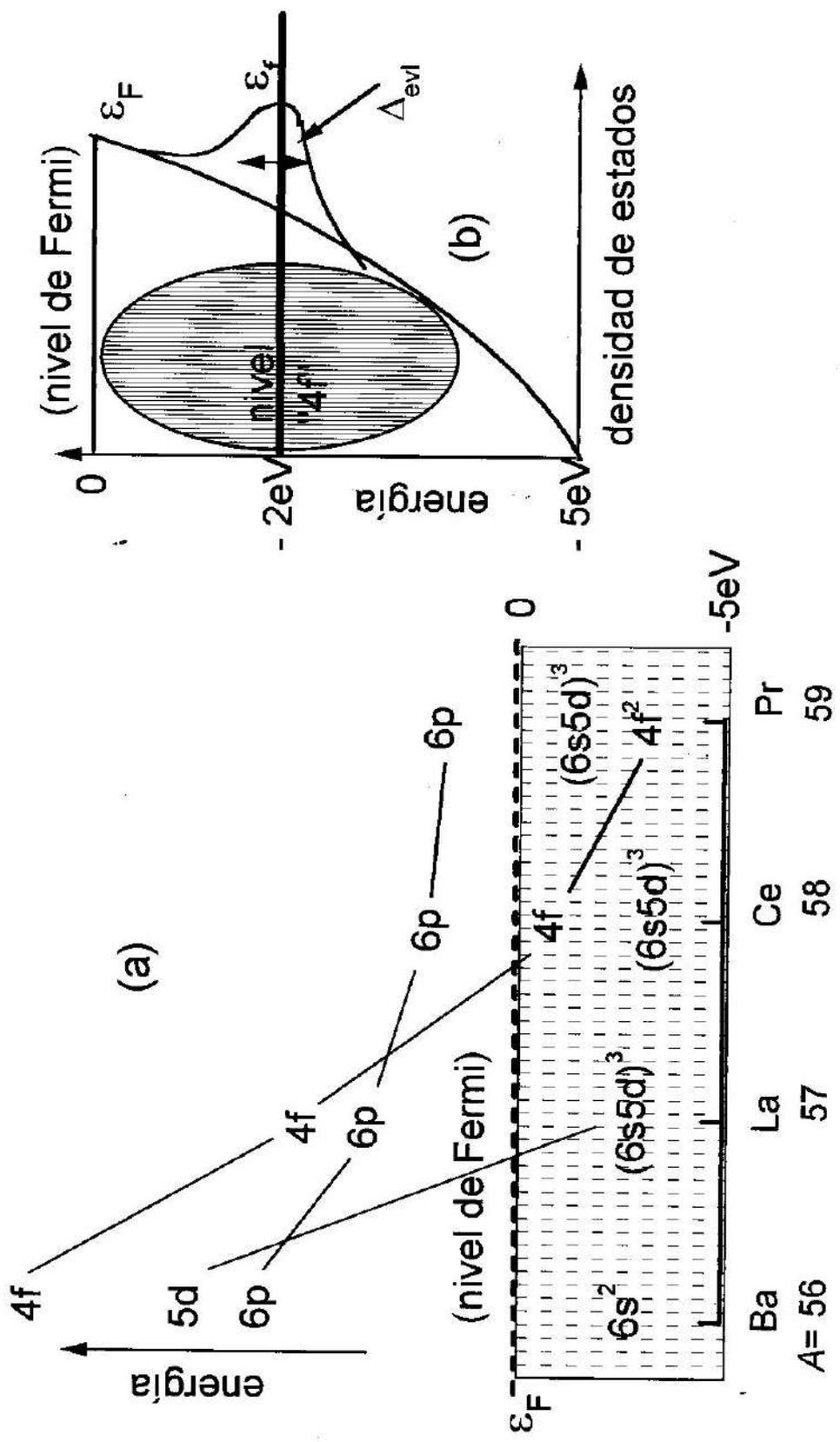


Fig. 2: a) esquema de la variación de la energía de distintos orbitales en función del número atómico (A); b) posición en energía del estado "4f" ensanchado respecto de la banda de conducción.

entre el estado $4f$ y los de la *banda* cuando sus energías son similares. Acorde con los principios de la mecánica cuántica, dicha hibridación produce un *ensanchamiento* en la energía del nivel $4f^d$. Dentro del modelo propuesto por Anderson [Anderson, 1961], este nivel *ensanchado* se considera como un *estado ligado virtual*, cuyo ancho (Δ_{elv}) depende de la densidad de estados electrónicos en el nivel de Fermi (η_F), de la matriz de mezcla (V_{kf}),^d y de la diferencia de energías:

$$\Delta_{elv} = \eta_F \langle V_{kf}^2 \rangle / (\epsilon_{4f} - \epsilon_F)$$

Esta propuesta para los niveles de energía está esquematizada en la Figura 2b. Puesto que este ensanchamiento del nivel $4f$ corresponde a una energía que caracteriza el grado de hibridación del sistema, en la práctica se le atribuye un valor equivalente en temperatura, que es usualmente llamada *temperatura de Kondo*: T_K .^e

Aparecen aquí dos claras variables del sistema, una es la energía del nivel $4f$ respecto del nivel de Fermi ($\epsilon_{4f} - \epsilon_F$) y la otra su ensanchamiento (Δ_{elv}). Ciertamente éstas no son dos variables independientes pero pueden ser cualitativamente separadas para facilitar la discusión del problema. Dada la naturaleza microscópica de estas dos variables, su observación no puede hacerse en forma directa sino a través de mediciones interpretadas utilizando los modelos disponibles. Para un planteo más termodinámico es necesario encontrar cuales son las variables que juegan el rol de *fuerza impulsora*, es decir las que permiten variar las condiciones que controlan el fenómeno bajo estudio.

2.1. Inestabilidad de valencia

Desde el punto de vista macroscópico, se puede plantear el problema en términos de otras dos variables a las que se tiene acceso experimentalmente: la valencia (Z , que se corresponde con el número de partículas en la banda) y el volumen disponible (V_d , de radio r_d) dentro de la celda de *Wigner-Seitz*.^f Estos dos parámetros definen la electronegatividad de Pauling $= Z/r_d$.^g En un planteo puramente fenomenológico se puede decir que en un sitio del sólido con una dada electrone-

gatividad, el *Ce* acomoda su valencia y su tamaño de tal manera que minimiza la diferencia de electronegatividad con su entorno [Sereni, 1982] tras haber igualado el *potencial químico*.^h

Al analizar estas dos variables, encontramos otra relación empírica entre ellas dada por: $Z^*V_d \approx 150$ [en Å^3], donde V_d es evaluado en coordinación 12 con los primeros vecinos. Una constante similar se obtiene para los elementos polivalentes como el *Uranio*, *Plutonio* y *Americio* incluyendo sus valencias 3, 4, 5 y 6. Ambas relaciones entre Z y r_d fijan el rango de "adaptación" del átomo a un entorno dado, que obviamente para el *Ce* será mayor que el de una tierra rara de valencia estable.ⁱ

Como se ve, las variables alternativas aplicables a un sistema son: la valencia y el volumen disponible. La primera (Z) es la que afecta más fuertemente al *potencial químico* y por ello a la energía del nivel de Fermi, permitiendo las más drásticas variaciones en de las propiedades físicas a través de la variación del factor " $\epsilon_{4f} - \epsilon_F$ ". La segunda (V_d) implica un cambio menor, pero continuo, en el esquema de energía del sistema y se refleja fundamentalmente en el ensanchamiento del nivel virtual $4f$. En cuanto al manejo experimental del problema, las variables mencionadas se pueden modificar mediante la variación de la composición de los aleantes del *Ce* (también llamado efecto de aleación, para más detalle ver: Sereni et al., 1994a y 1995a) y la aplicación de presión hidrostática [por ejemplo en: Jaccard et al., 1998].

Si la mencionada mezcla cuántica (medida por Δ_{elv}) es mayor que 0.1eV, puede incluir a más de una configuración electrónica, por lo que el sistema entra en el régimen de *inestabilidad de valencia* ($Z \geq 3$), en el cual tanto la carga como su correspondiente *espín* quedan involucrados en las *fluctuaciones interconfiguracionales*^j [Wohleben, 1976] asociadas. Siguiendo con la escala de energía decreciente de los estados electrónicos, tenemos que tener en cuenta que el orbital $4f$ tiene una degeneración: $N=14$.^k A causa de la interacción "espín-órbita", esta degeneración se desdobra en un "octuplete" ($N=8$), con momento angular total $J=7/2$ y un sextuplete ($N=6$) con $J=5/2$ ^h (ver Figura 3).

Cabe recordar que $N=2J+1$ y que por

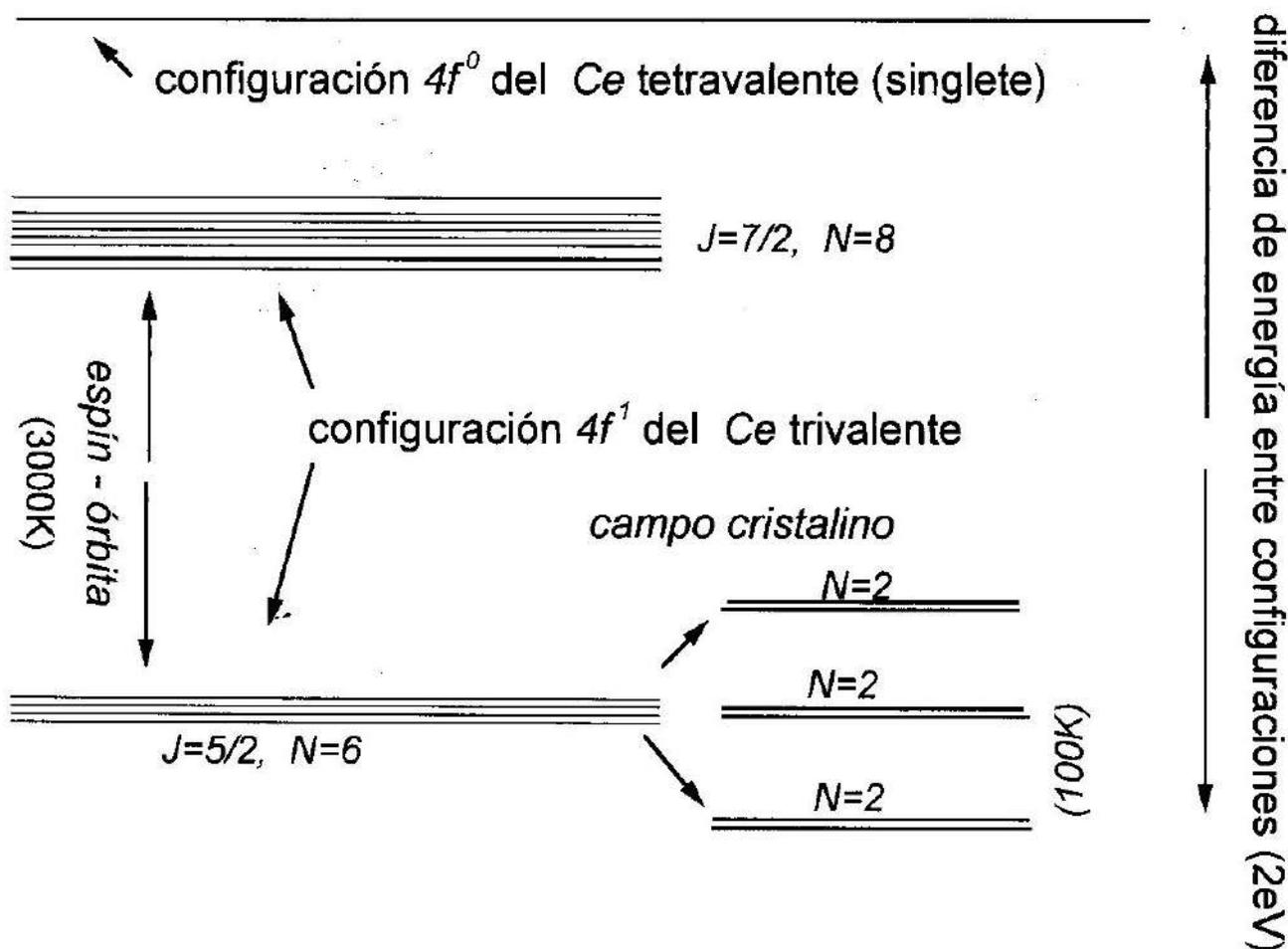


Fig. 3: Esquema energético de los dos estados de valencia del Ce y del desdoblamiento de los 14 niveles del orbital $4f$ por el efecto de *espín-órbita* y de *campo cristalino*.

las reglas de Hund [ver por ejemplo Aschcroft et al., 1976] el sextuplete es el estado de menor energía en el caso del orbital $4f$ del Ce, siendo dicha interacción "espín-órbita" para el metal puro del orden de 0.3eV (=3000K) [ver por ejemplo Elliott, 1972]. Todas estas consideraciones están formuladas sin tomar en cuenta efectos de simetría espacial, es decir que fueron propuestas para un átomo aislado. Cuando el mismo está inmerso en una estructura cristalina, las cargas eléctricas de sus vecinos reducen el grado de simetría del campo eléctrico, desdoblando una vez más el estado fundamental. Esto se conoce como *efecto de campo cristalino* y es responsable del desdoblamiento del sextuplete fundamental en tres dobletes ($N=2$), también mostrado en la Figura 3.

Para resumir, los diferentes rangos de

energías descriptos en esta sección son presentados en un cuadro comparativo en la Figura 4. Una vez que los elementos de un compuesto están químicamente en contacto, sus propiedades físicas van quedando determinadas según la escala de energías que se muestran en dicha figura. Aunque en el análisis de los resultados experimentales no siempre es tomada debidamente en cuenta esta jerarquía de energías, su consideración es necesaria para no atribuir equivocadamente el origen de algunos fenómenos. Ante las expectativas que suelen abrir los nuevos modelos, se puede llegar a atribuir algún comportamiento magnético de baja energía a algún origen microscópico, cuando en realidad ese origen puede estar simplemente en un cambio de parámetros menos "llamativos", pero más energéticos (como lo es por ejemplo un cambio en la

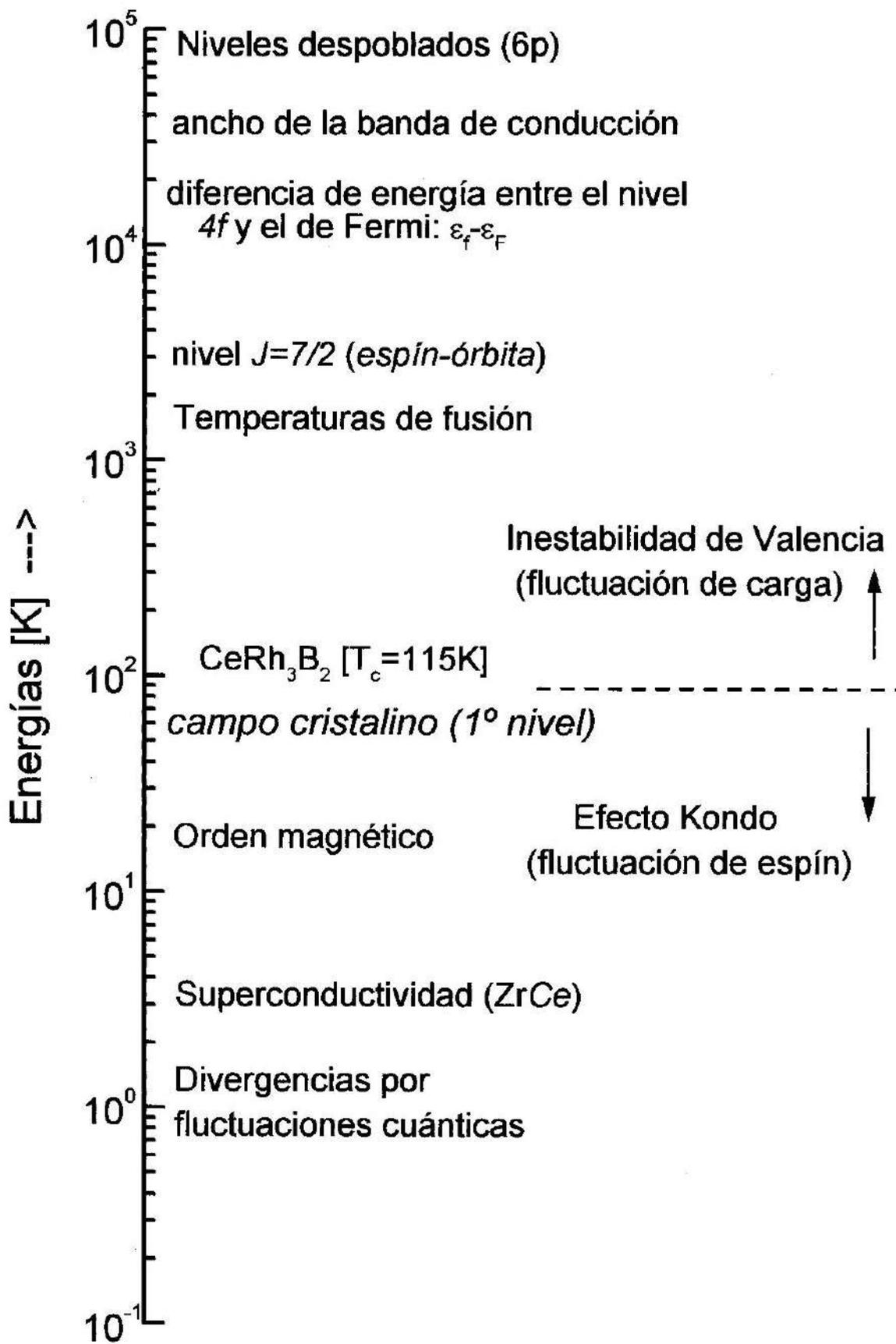


Fig. 4: Esquema comparativo de las escalas de energía de los niveles del *Ce* y temperaturas de algunos fenómenos característicos.

estructura cristalina respecto de una interacción magnética).

2.2. Bajas energías

Dentro del rango de algunas decenas de grados Kelvin, en varios compuestos intermetálicos de *Ce* aparecen fases magnéticamente ordenadas.¹⁰ Cuando la hibridación es débil (con una energía asociada del orden de $T_K=10K$), sólo la componente magnética es afectada y se manifiesta a través de una interacción antiferromagnética entre los momentos magnéticos localizados ($4f$) y los espines de los electrones de conducción. Esto resulta en un gradual *apantallamiento* de dichos momentos (ver Figura 5a). Este mecanismo se conoce como "efecto *Kondo*" [Maple et al., 1978], cuya intensidad se mide a través de la ya mencionada temperatura de Kondo (T_K) y está relacionado con un fuerte aumento en la densidad de estados electrónicos en el "nivel de Fermi", ya que $\eta_F \propto 1/T_K$.

A menor temperatura es donde en algunos casos aparece la fase *superconductora*,¹¹ que en general está en competencia o coexistencia con alguna componente magnética subyacente. Aunque los compuestos de *U* son los que más casos de superconductividad presentan, recientemente se han encontrado varios compuestos de *Ce* que muestran una fase superconductora bajo presión. Este tema será tratado con más detalle en la sección 5.3.

Recientemente ha atraído mucho interés la posible existencia de un *punto crítico a temperatura nula*, relacionado con la extrapolación a $T=0$ de la temperatura de orden magnético (T_{ord}). Aunque no se pueda acceder directamente a esa transición de origen cuántico, las fluctuaciones asociadas a la misma pueden llegar a ser comparables a las fluctuaciones térmicas en un rango de muy baja energía. En ese caso se esperan divergencias en los parámetros termodinámicos (e.g. calor específico y susceptibilidad magnética) cuando $T \rightarrow 0$.

3. Información experimental

Dado que el efecto de hibridación involucra a la banda de conducción y que de ésta dependen la mayoría de las propiedades físi-

cas del sólido, es de prever que este fenómeno afecte a todos sus parámetros mensurables. Es por ello que el tipo de mediciones utilizadas en esta temática fue ampliándose continuamente en cuanto nuevas facilidades experimentales se fueron haciendo más accesibles.

Respecto al tipo de mediciones, podemos dividir las en dos grandes grupos según que la respuesta del sistema provenga de un estado en equilibrio termodinámico o de uno excitado. En el primer caso, su condición de equilibrio ya implica su carácter de permanencia en el tiempo, es decir que son *lentos* en comparación al tiempo de la respuesta del sistema electrónico. En general estos experimentos están vinculados a propiedades macroscópicas como son las magnéticas (susceptibilidad y magnetización), térmicas (calor específico y expansión térmica) o estructurales (parámetros de la red cristalina). Las mediciones de transporte (resistividad eléctrica o térmica y poder termoeléctrico) si bien no son de equilibrio están referidas a un "estado estacionario" del sistema y su información complementa las anteriores.

Las relacionadas con la excitación o el decaimiento de un estado no ocupado termodinámicamente son en general muy rápidas (entre 10^{-13} y 10^{-17} seg.) y de tipo espectroscópico. Dan en general información específica de algún aspecto microscópico. Las más utilizadas en esta temática son, por ejemplo, las de absorción de rayos-X (XAS) que miden el estado de valencia en forma "instantánea", ya que las fluctuaciones de carga son del orden de 10^{-14} seg. Sus oscilaciones satélites (XANES) dan una medida de la distancia a los primeros vecinos (i.e. el V_d del átomo excitado por fotones de unos 5,8KeV). La resonancia del espín de muones (μ SR) mide la dinámica de la magnetización entre los átomos, y la espectroscopía de electrones fotoexcitados (XPS y UPS, de 900 y 50eV respectivamente) dan el perfil de los niveles electrónicos internos y de la banda de conducción. Finalmente, una de las herramientas más utilizadas en la física del sólido es la "dispersión de neutrones", que provee información sobre el tiempo de "vida media" de los momentos magnéticos (dispersión cuasielástica) y del espectro de niveles de campo cristalino junto con el de

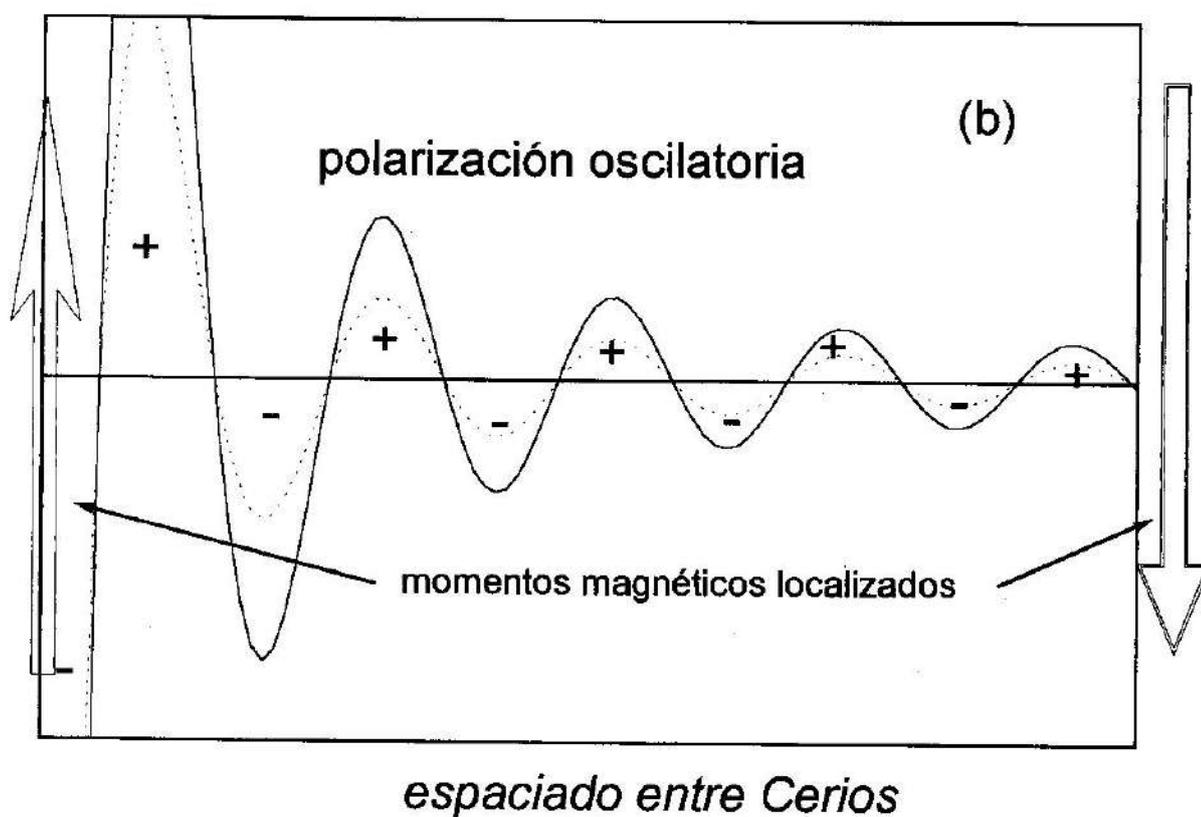
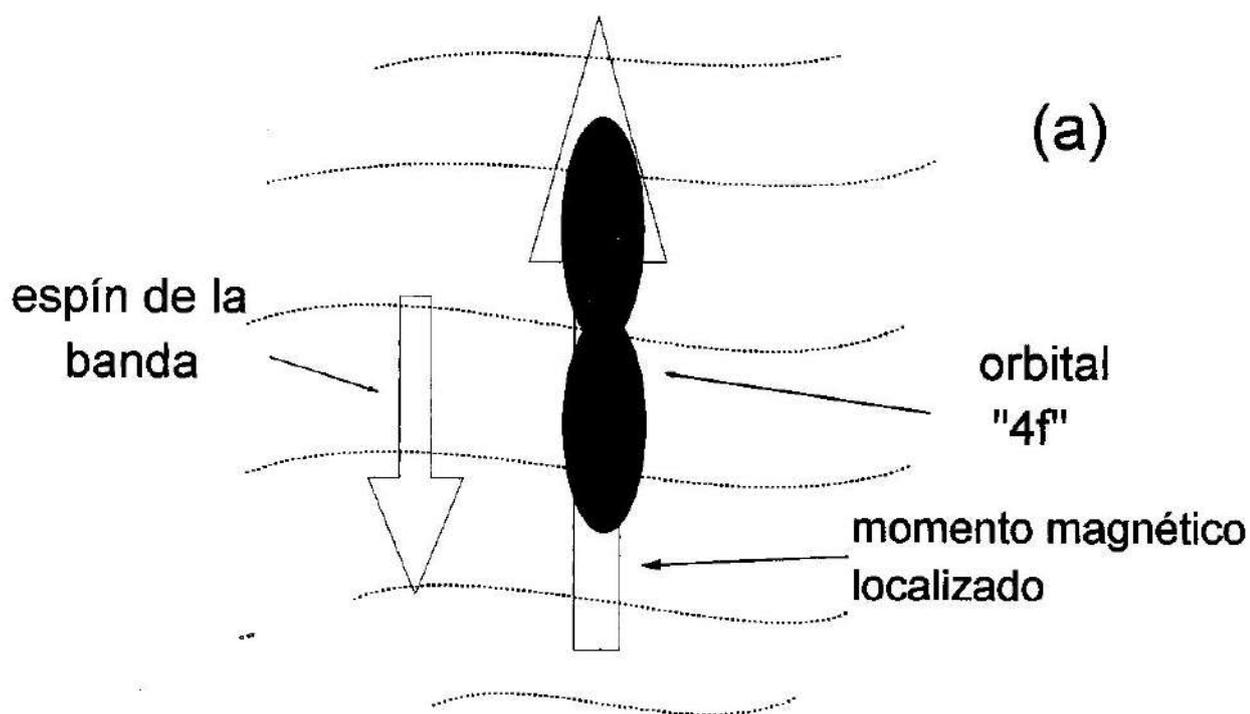


Fig. 5: Representación esquemática de: a) apantallamiento del momento localizado por el espín de los electrones de conducción; b) polarización de los espines de los electrones de conducción a causa de su interacción con el momento localizado.

las oscilaciones térmicas de los átomos (dispersión inelástica). Con neutrones polarizados se puede obtener incluso la estructura magnética del sistema de momentos.

Usualmente, las propiedades de un nuevo compuesto se investigan primero por medio de mediciones termodinámicas y de transporte, que permiten reconocer los distintos componentes de su energía libre, y así efectuar una "puesta en contexto" respecto de otros compuestos ya conocidos. Una vez detectadas las características propias del nuevo sistema, se procede al análisis más microscópico de las mismas por medio de las técnicas espectroscópicas.

3.1. Variables de laboratorio

Existen en cada sistema variables microscópicas, en base a las cuales se pueden formular los modelos teóricos y que en este caso están relacionadas con el acoplamiento (efecto *Kondo*) entre el momento localizado y el "espín de conducción". Sin embargo, en general esas variables no son de acceso directo y por lo tanto se requiere de algún modelo (sea fenomenológico o teórico) para la lectura de los resultados experimentales. Por otra parte, aunque muchas de las variables termodinámicas sean accesibles en forma directa, sus respectivas variables termodinámicamente conjugadas no lo son tan fácilmente, lo cual impide aprovechar toda la riqueza de relaciones existentes entre ellas. Cabe destacar que las variables termodinámicas y sus relaciones (las de Maxwell por ejemplo) son de "lectura" directa, no existiendo para ellas la necesidad conceptual de recurrir a modelo alguno para su interpretación.

Como ya fuera comentado, a lo que realmente se tiene acceso en la práctica es a los *parámetros de control*, que en esta temática son básicamente la presión externa y la variación de la composición de los ligantes. La dilución del *Ce* con un elemento "neuro" (en general *La*, *Y* o *Th*)^h y la aplicación de campo magnético son también dos herramientas muy usadas, que por las limitaciones del presente trabajo no serán tenidas en cuenta aquí. En otras palabras, los parámetros de control considerados en este trabajo son los que no afectan la "periodicidad" de la red de los *Ce*

(también llamada red de *Kondo*). Esta propiedad es fundamental para que el sistema esté correlacionado en toda su extensión y encuadre dentro de los *sistemas electrónicos fuertemente correlacionados*.^o Aunque la presión es una variable termodinámica accesible, el control del volumen de un sólido a bajas temperaturas es muy dificultoso, de ahí el magro conocimiento de las propiedades elásticas (compresibilidad, por ejemplo) de estos sistemas. Es interesante hacer notar que la mayoría de los modelos se formulan para volumen constante, cuando la medición de variables fundamentales como el calor específico o la susceptibilidad magnética se hace a presión (i.e. vacío) constante. No es por lo tanto de descartar una posible diferencia entre un resultado experimental y su correspondiente predicción teórica debido a este hecho.^p En ese sentido, la expansión térmica es un complemento fundamental a las mediciones macroscópicas, pues da cuenta de la variación del volumen con la temperatura.

3.2. Efecto de aleación

Por otro lado, la variación de la composición del ligante del *Ce* (o efecto de aleación), no puede ser asimilado únicamente a la variación del potencial químico electrónico, ya que el número de partículas es modificado simultáneamente con el volumen disponible en la estructura, dificultando la discriminación de la contribución de cada una de las variables. Comparativamente, la presión tiene la ventaja de ser un parámetro de control casi continuo, con poca variación en la energía del sistema y sobre todo que mantiene la simetría local intacta. En principio se puede decir que actúa principalmente sobre el "ancho" del nivel *4f*. El efecto de aleación por su parte, provee una amplia variación del potencial químico a partir de la variación de la diferencia entre ($\epsilon_{4f} - \epsilon_F$), permite estudiar la evolución de un sistema entre dos extremos de distinto comportamiento, construyendo así los *diagramas de fase* de temperatura en función de la concentración.

La variable microscópica que permite describir conceptualmente la evolución de estos sistemas es el *acoplamiento* (*g*) entre los momentos localizados y los espín de la banda

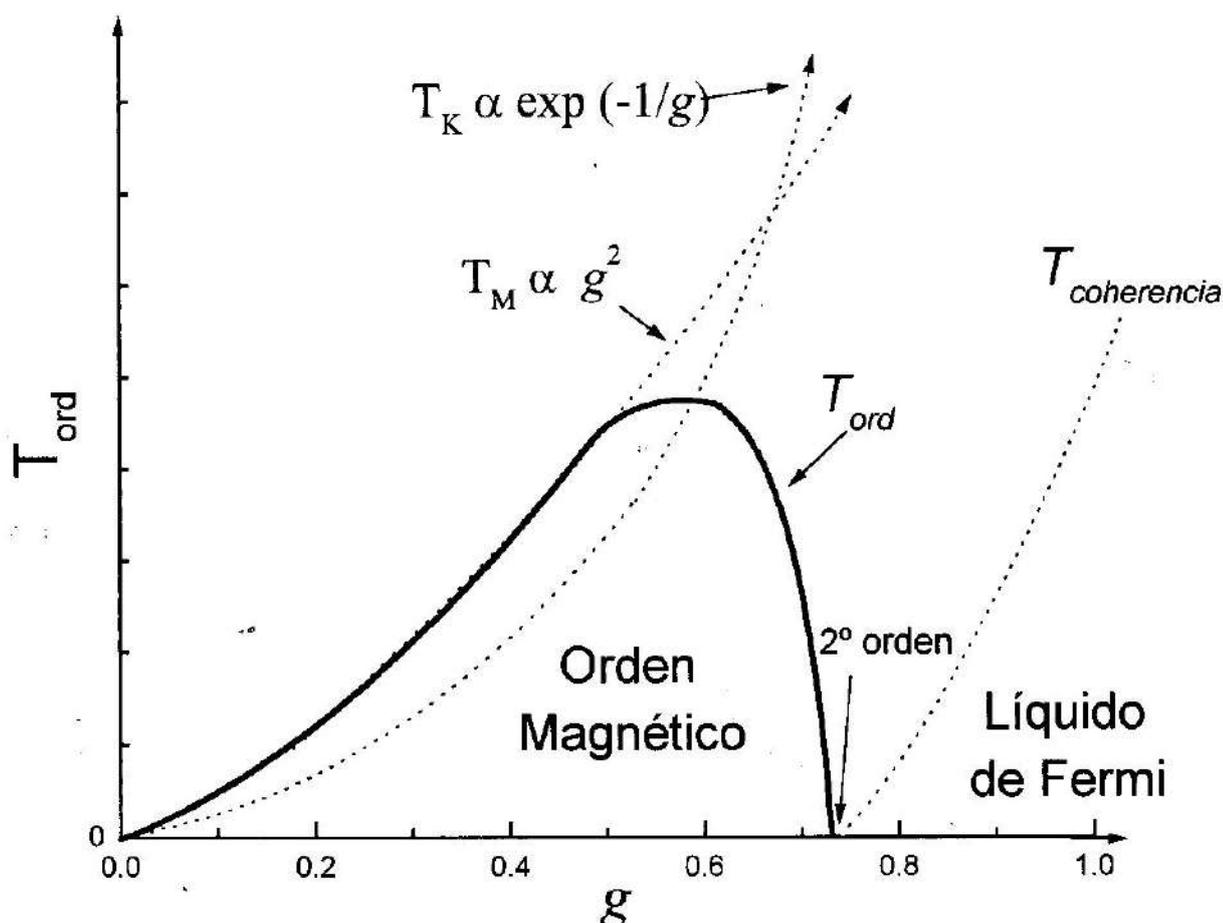


Fig. 6: Diagrama de fases magnético propuesto por Doniach, mostrando la evolución de la temperatura de orden T_{ord} en función de la competencia entre la interacción magnética T_m y el apantallamiento T_K .

de conducción. En el modelo para una *cadena lineal* propuesto por Doniach [1977], se compara la energía de la interacción magnética *entre sitios* de la red (mediada en general por los electrones de conducción, ver Figura 5b) y la del apantallamiento *local* del momento producido por el efecto *Kondo*. Si dichas energías se representan por los valores de temperatura que las caracterizan, T_m y T_K , las mismas pueden ser comparadas a través de sus respectivas dependencias del parámetro g : $T_m \sim g^2$ y $T_K \sim \exp(-1/g)$ [Doniach, 1977]. Se espera entonces que la temperatura de transición magnética ($T_{ord} = T_c$ ó T_N) aumente con g mientras su valor sea relativamente bajo. En cambio, a valores altos de g dominaría el "apantallamiento" de los momentos magnéticos y T_{ord} debería caer. Se predice por lo tanto que $T_{ord}(g)$ crezca para valores bajos, pase por un máxi-

mo y luego descienda, llegando a cero en un valor caracterizado como g_0 (ver Figura 6).

A pesar de las restricciones que implican haber sido formulado para una *cadena lineal*, con un solo parámetro libre (g) y sin tomar en cuenta los niveles excitados del campo cristalino, este modelo fue tan exitoso que dominó la descripción de los diagramas de fase de numerosos sistemas por más de una década.

Sin embargo, se ha demostrado que la existencia de un máximo en $T_{ord}(g)$ depende de la naturaleza del *parámetro de control*, ya que se comprobó experimentalmente [Sereni et al., 1994b] que variar el volumen de la celda unidad (ΔV) no es lo mismo que cambiar el número de electrones en la banda de conducción (ΔZ). Por lo tanto, el *parámetro modelo* " g " no debe ser identificado como

un parámetro de control.

Recientemente se ha realizado un considerable esfuerzo para estudiar estos sistemas en el límite de $T_{\text{ord}} \rightarrow 0$, ya que la suposición de Doniach para la cadena lineal de tener una transición de segundo orden en $g \rightarrow g_0$ se contradice con los comportamientos de los parámetros termodinámicos observados experimentalmente cerca de la interfase de orden magnético. Las mediciones sugieren más bien la "permanencia" de las correlaciones magnéticas una vez desaparecido el orden de largo alcance o la existencia de algún punto crítico a $T \rightarrow 0$. A valores más altos de g , se espera la formación de estados *coherentes* relacionados con el comportamiento tipo *líquido de Fermi*, como veremos más adelante.

3.3. Estados magnéticos del Ce

Las tierras raras se caracterizan por su variedad de estructuras magnéticas [Gignoux et al., 1997]. Eso se atribuye a que la interacción entre los momentos magnéticos mayormente observada es de tipo oscilatorio en función de la distancia (ver Figura 5b y Ashcroft, 1976, en pág. 343). La misma consiste en que la interacción entre el momento localizado y el electrón de conducción polariza el espín del mismo. Éste interactúa a su vez con el momento vecino induciendo el ordenamiento de largo alcance.

Una particularidad del Ce es que en la mayoría de sus compuestos, T_{ord} no está en escala con el "factor de De Gennes",⁹ sino que su valor es casi un orden de magnitud mayor que el que se espera en comparación al valor del momento angular total "J" de las otras tierras raras. Esto sugiere que en la interacción magnética interviene algún factor que la refuerza, como podría ser la mezcla cuántica con los niveles de conducción. La presencia del campo cristalino juega un rol muy importante en la formación de la estructura magnética, ya que la reducción del grado de simetría aumenta la anisotropía del sistema y permite incluso la coexistencia de diferentes comportamientos magnéticos en las distintas direcciones cristalográficas.

A manera de cuadro sinóptico, podemos agrupar los diferentes comportamientos del Ce siguiendo una escala descendiente en

la energía que caracteriza cada uno de ellos:

- a) Inestabilidad de Valencia (IV)
- b) Fermiones Pesados (FP)
 - Comportamiento tipo "*Líquido de Fermi*" (LF)
 - Coexistencia de "efecto *Kondo*" con "orden magnético"
- c) Correlaciones magnéticas de corto alcance
 - Desviación del comportamiento LF con divergencias a $T \rightarrow 0$
- d) Orden Magnético (OM) de largo alcance
 - Ferro (F) o Antiferromagnetismo (AF) con todas sus variaciones
- e) Diamagnetismo: Superconductividad (SC) no-convencional.

Dada la variedad de comportamientos que pueden ser inducidos y que éstos no siempre están separados por una transición de fase sino por una variación continua de algún parámetro externo, presentamos en la Figura 7 un diagrama de fase genérico. También existe la posibilidad de estudiar la coexistencia de distintos comportamientos en un mismo compuesto. Esto ocurre cuando el Ce ocupa sitios no equivalentes, que lógicamente tienen entornos que inducen comportamientos diferentes de dicho átomo (ver por ejemplo Trovarelli et al., 1997).

Aunque en un arreglo periódico de momentos magnéticos lo esperable a bajas temperaturas es la aparición de una fase magnéticamente ordenada, la hibridación induce el ya mencionado apantallamiento relacionado con el efecto *Kondo*, por lo que ambos efectos suelen coexistir en ese rango de temperatura. Éste resulta ser el mecanismo distintivo en el comportamiento del Ce.

Dependiendo de la estructura electrónica de la banda de conducción, los espines de sus electrones podrán: compensar (apantallar) completamente los momentos localizados, sobre-compensarlos o sub-compensarlos, dando origen a diferentes comportamientos [Schllotmann et al., 1993]. En dicho arreglo de momentos apantallados, los estados hibridados forman una banda estrecha de muy alta densidad de estados. Es por ello que las cuasipartículas que ocupan esos estados tienen una masa efectiva⁷ enorme, cubriendo un rango de tres órdenes de magnitud (en el

VERIFICACIÓN DE LAS DEFORMACIONES ESPECÍFICAS DE UNA MEZCLA ASFÁLTICA POR MEDIO DEL RADIO DE CURVATURA

Jorge M. Lockhart y Félix J. Lilli

CONSULBAIRES Ingenieros Consultores S.A., Cátedra de Caminos, Universidad Nacional de La Plata

Resumen

Para predecir la vida de un pavimento a la fatiga por fisuramiento es necesario calcular la deformación máxima a la tracción en la parte inferior de la capa asfáltica (ϵ_t), ya que el número de repeticiones de carga que origina la fatiga depende de su valor, habiéndose demostrado que a una dada deformación por tracción existe un número de repeticiones de carga por debajo de la cual no se produce la falla.

La teoría elástica de Burminster ha demostrado corresponder ajustadamente con los resultados medidos experimentalmente. Aplicada a sistemas bicapas es suficientemente aproximada en los casos prácticos y el número de variables se reduce considerablemente.

Basándose en la teoría de las vigas sometida a flexión, en la que las deformaciones por tracción son directamente proporcionales a la curvatura, se trata de utilizar este último parámetro como factor de cálculo y/o verificación de las deformaciones específicas.

En el presente trabajo se justifica la utilización del radio de curvatura R_c y de la relación D/R_c entre deflexión y radio de curvatura, medidos mediante ensayos en obras en servicio. Se presenta un procedimiento sencillo para la evaluación de los pavimentos y se preparan gráficos para analizar e interpretar deflexiones y radios de curvatura en función de los espesores de las capas asfálticas. Para el caso de refuerzos se presentan también ábacos para distintas temperaturas de servicio, radios de curvatura mínimos, relaciones modulares entre carpeta y base y número de repeticiones de carga.

Abstract

In order to predict the cracking fatigue's life of a pavement it is required to calculate the maximum tensile strain at the bottom of the asphalt layer (ϵ_t), since the number of load repetitions for fatigue depends on the value of the tensile strain. It has been proved that to a certain tensile strain corresponds a number of load repetitions under which there is no pavement failure.

Experimental results have demonstrated the validity of Burminster's elastic theory and when applied to two layer systems it is well enough approximated for all practical cases and therefore the number of variables is considerably reduced.

Based on the flexure of beams theory, where tensile strains are directly proportional to curvature, this last parameter is use for the design and/or verification of strains.

In the present work justification is given for the use of the radius of curvature R_c and the ratio D/R_c between deflection and radius of curvature measured through test in works under use. A simple procedure for the evaluation of pavements is presented and graphs are prepared for the analysis and interpretation of deflections and radii of curvature in function of the asphaltic layer thickness. For the case of reinforcements graphs are presented for different service temperatures, minimum radii of curvature, modular ratios between the asphalt layer and the base and the number of load repetitions.

1. Introducción

La falla de fatiga de los pavimentos flexibles por la acción repetida de las cargas depende fundamentalmente de la deformación específica por tracción de la capa asfáltica.

Porter, en la presentación de su método de diseño en el año 1942 (1), plantea que las fallas de un pavimento dependen, entre otros factores, del radio de curvatura y de la deflexión, estableciendo una curva de fatiga que sigue una ley lineal decreciente entre las deflexiones y el logaritmo del número de repeticiones de carga; para el radio de curvatura no fija valores cuantitativos límites.

Estos conceptos han sido estudiados por distintos investigadores y adoptados por los criterios de diseño más modernos entre otros por el método Shell 1963, el nuevo método Shell 1978, el Método del Asphalt Institute de 1982, etc.

Con las verificaciones prácticas realizadas, tanto en laboratorio como en los caminos experimentales, se han establecido curvas de fatiga para las deformaciones específicas por tracción de la mezcla asfáltica como también para la de compresión sobre la subrasante, que son las dos situaciones críticas que gobiernan las condiciones de diseño.

Huang (2) y otros verifican que la deformación específica ϵ_r por tracción de la capa asfáltica depende fundamentalmente

del espesor asfáltico h_1 y de su módulo E_1 y en menor grado de la relación modular E_1/E_2 , siempre que ésta tenga un «valor razonable». Además el módulo E_3 de la subrasante tiene una menor influencia en ϵ_r .

Para el caso del diseño de espesores de refuerzo de pavimentos, el criterio más generalizado hasta el presente está basado en las medidas de deflexión Benkelman. La deflexión Benkelman depende fundamentalmente de las condiciones de deformación de la subrasante, y en menor grado de la deformabilidad de la capa asfáltica. En cambio la deformación de la capa asfáltica bajo la acción de las cargas que produce tracción en su cara inferior, y que origina las fallas por fatiga de la misma es inversamente proporcional al radio (R_c) en el punto de máxima curvatura, en correspondencia con el eje de aplicación de la carga.

Se demuestra la influencia relativa de las relaciones modulares en base a cálculos teóricos hechos utilizando las tablas de Jones (4) y los Abacos Alize III (5) para bicapas, del laboratorio Central de Ponts et Chaussées de Francia y se justifica la utilización de estos últimos para el cálculo de las deformaciones específicas ϵ_r .

En el presente trabajo se propone la utilización del radio de curvatura R_c y de la relación D/R_c entre deflexión y curvatura, medidos mediante ensayos en obras en servicio. Se presenta un procedimiento sencillo para la evaluación de los pavimentos y se preparan gráficos para analizar e in-

interpretar deflexiones y radios de curvatura en función de los espesores de las capas asfálticas; para el caso de refuerzos se presentan también ábacos para distintas temperaturas de servicio, radios de curvatura mínimos, relaciones modulares entre carpeta y base y número de repeticiones de carga.

Se comprueba su aplicabilidad y se sugiere la necesidad de incorporar esta medida de verificación en la fijación de los espesores de refuerzo, en forma complementaria a los obtenidos con la fórmula de Ruiz. (3)

2. Consideraciones teóricas

Si bien las mezclas asfálticas son materiales viscoelásticos su comportamiento resulta prácticamente elástico cuando los tiempos de aplicación de las cargas del tránsito son cortos y las temperaturas no son excesivas.

La teoría de la elasticidad fue utilizada por Burminster para el desarrollo del sistema y resuelto numéricamente para dos capas. las soluciones fueron tabuladas por Acum y Fox para un sistema de tres capas, en función de las relaciones modulares de las mismas y de sus espesores relativos. Esta tabulación fue ampliada por Jones (4) para un rango más amplio de relaciones modulares y espesores. El Laboratorio Central de Ponts et Chaussées ha resuelto para un sistema de hasta seis capas (modelo ALIZE III) y se ha presentado en forma de simples ábacos para un sistema bicapa.

Primeramente se verificará cuantitativamente que las deformaciones específicas de las capas asfálticas dependen fundamentalmente del módulo E_1 y del espesor h_1 , y en menor grado de la relación modular. Para demostrar esto se han calculado los valores de ϵ_r para la interfase 1, es decir la correspondiente a la separación entre la capa asfáltica y la granular, utilizando las Tablas de Jones (4) para el sistema de tres capas y los Abacos ALIZE III (5), para un sistema de dos capas. Los resultados obtenidos son los que figuran en la TABLA 1.

Los valores para los módulos E_1 , E_2 , E_3 y espesores h_1 y h_2 se han elegido en forma tal que se puedan aplicar las tablas de Jones sin interpolación. En el primer grupo el espesor $h_2 = 107,8$ cm adoptado hace que el sistema se convierta en un bicapa al desaparecer el efecto de la subrasante por el elevado espesor h_2 el segundo grupo de valores, con un $h_2 = 13,5$ cm equivale a espesores normales constructivos.

En la tabla se observa que los valores ϵ_r calculados con las tablas de Jones y los ábacos ALIZE III, son del mismo orden, principalmente para relaciones modulares E_1 / E_2 menores de 100, lo que demuestra la validez de aplicar los ábacos para el cálculo de ϵ_r , de muy simple interpolación.

En cambio no sucede lo mismo cuando se calculan los valores de la deflexión total, en la cual tienen importancia fundamental los módulos de las capas inferiores y de la subrasante. En el caso de utilizar los ábacos ALIZE III, para el cálculo de las

TABLA 1

TABLAS DE JONES						ABACOS ALIZE III			
E_1	E_2	E_3	h_1	h_2	ϵ_r	E_1/E_2	H_1	H_1/a	ϵ_r
50.000	250	125	13.5	107.8	1.69×10^{-4}	200	13.5	1.25	2.64×10^{-4}
50.000	500	250	13.5	107.8	1.31×10^{-4}	100	13.5	1.25	2.20×10^{-4}
50.000	2.500	1.250	13.5	107.8	1.01×10^{-4}	20	13.5	1.25	1.25×10^{-4}
25.000	250	125	6.7	13.5	1.68×10^{-3}	100	6.7	0.63	1.01×10^{-3}
25.000	1.250	675	6.7	13.5	1.59×10^{-4}	20	6.7	0.63	1.20×10^{-4}
25.000	5.000	2.500	6.7	13.5	1.67×10^{-4}	5	6.7	0.63	1.35×10^{-4}

deflexiones es necesario desarrollar un módulo "equivalente" utilizando las relaciones de Odemark, de Palmer y Barber, o de Ivanov, generalizadas a n capas con las que se llega a una buena aproximación entre los valores de deflexiones medidos y calculados. Resumiendo, para el cálculo de la deformación específica ϵ_r de la capa asfáltica, se obtiene suficiente aproximación con la utilización de los Abacos Alize III, considerando el espesor de la capa superior h_1 y los módulos E_1 y E_2 .

3. Deformación específica ϵ_r en la cara interior de la capa asfáltica

De acuerdo con la teoría de la elasticidad la deformación específica de una barra o placa elástica es (FIGURA 1):

Tal como se mencionó anteriormente, es válida la utilización de los Abacos ALIZE III para el cálculo del radio de curvatura R_c y de la deformación específica de la fibra inferior de la capa asfáltica (ϵ_r).

En la TABLA 2, se adjuntan los valores de ϵ_r y R_c calculados con los ábacos y el valor de los coeficientes C_1 y C_2 . El coeficiente C_2 permite corregir el R_c para distintas temperaturas del aire ponderadas

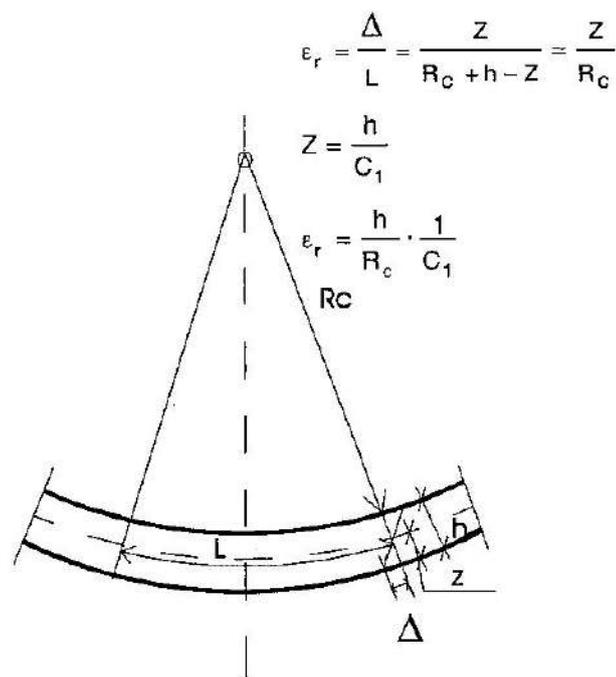


Figura 1

(WMAAT), tema que se analiza en el punto 6.

En la FIGURA 2 se han graficado los valores C_1 y C_2 en función del espesor h , para distintas relaciones modulares y temperaturas del aire.

El módulo $E_1 = 13.000 \text{ kg/cm}^2$, con que se hicieron los cálculos es el que corresponde a una mezcla tipo concreto asfáltico, para una temperatura de mezcla de 20°C (que es la temperatura para la cual se corrigen las deflexiones Benkelman), y un tiempo de aplicación de la carta de 0,15 seg (que corresponde a una velocidad de aproximadamente 5 km/h del camión en el momento del ensayo). Con estos valores se obtuvo el Stiffness del asfalto del ábaco de van der Poel y el correspondiente a la mezcla del nomograma correspondiente (6).

Los cálculos se han realizado para tres relaciones modulares $E_1 / E_2 = 3; 5$ y 10 , con lo cual se abarca todo el ámbito de los valores de los tramos en que se disponían datos experimentales.

Para este estudio se ha utilizado la información facilitada por la Dirección Nacional de Vialidad, con medidas de deflexión, radio de curvatura, materiales con las características de las distintas capas obtenidas de calicatas realizadas en 92 tramos de la Red Pavimentada en oportunidad del estudio de un método racional de refuerzo de pavimentos.

4. Determinación de la deformación específica ϵ_r en base al radio de curvatura R_c

Según lo visto anteriormente, puede obtenerse la deformación específica ϵ_r en la capa asfáltica, conociendo el radio de curvatura R_c . Para la medición del R_c se ha utilizado el método de la doble Regla de Benkelman propuesto por Ruiz en su Manual (3). Este método no es excluyente pudiéndose utilizar cualquier otro, con la salvedad que se deben hacer las correcciones correspondientes por temperatura y velocidad de aplicación de la carga, conocer el espesor h_1 de la capa asfáltica y estimar una relación modular entre la carpeta y la base.

h a	h cm	E ₁	E ₂	E ₁ E ₂	R E ₂	R ₀ = Rx1,2	ε ₁ x E ₂	ε _{corr} = 0,849 x ε ₁	H ₁ R _c	C ₁	WMAAT 20°C				WMAAT 12°C				WMAAT 4°C			
											E ₁	E ₂	R _{1R} E ₂	R _{2R} R _B	E ₁	E ₂	R _{1R} E ₂	R _{2R} R _B	E ₁	E ₂	R _{1R} E ₂	R _{2R} R _B
0,4	4,3	13000	4300	3	0,0295	130	0,57	1,12x10 ⁻⁴	3,31x10 ⁻⁴	2,95	10,000	2,31	0,029	0,913	32,000	7,38	0,031	1,051	76,000	17,54	0,035	1,186
0,8	8,6				0,035	155	0,90	1,76x10 ⁻⁴	5,36x10 ⁻⁴	3,16			0,033	0,943			0,048	1,371			0,070	2,000
1,2	12,9				0,046	203	0,80	1,57x10 ⁻⁴	6,38x10 ⁻⁴	4,06			0,040	0,880			0,075	1,630			0,123	2,674
1,6	17,2				0,056	248	0,67	1,31x10 ⁻⁴	6,95x10 ⁻⁴	5,30			0,048	0,857			0,100	1,786			0,184	3,286
2,0	21,6				0,065	287	0,53	1,04x10 ⁻⁴	7,51x10 ⁻⁴	7,22			0,055	0,846			0,124	1,908			0,240	3,692
2,4	25,9				0,068	300	0,44	0,86x10 ⁻⁴	8,63x10 ⁻⁴	10,03			0,051	0,823			0,149	2,191			0,310	4,559
0,4	4,3	13000	2600	5	0,03	80	0,74	2,42x10 ⁻⁴	5,27x10 ⁻⁴	2,22	10,000	3,85	0,029	0,966	32,000	12,31	0,033	1,100	76,000	29,23	0,039	1,300
0,8	8,6				0,041	109	0,88	2,87x10 ⁻⁴	7,89x10 ⁻⁴	2,75			0,038	0,927			0,059	1,439			0,093	2,268
1,2	12,9				0,061	162	0,70	2,29x10 ⁻⁴	7,96x10 ⁻⁴	3,47			0,052	0,852			0,100	1,639			0,173	2,836
1,6	17,2				0,079	210	0,57	1,86x10 ⁻⁴	8,19x10 ⁻⁴	4,40			0,066	0,835			0,145	1,835			0,270	3,418
2,0	21,6				0,095	252	0,45	1,47x10 ⁻⁴	8,57x10 ⁻⁴	5,83			0,078	0,821			0,190	2,000			0,370	3,895
2,4	25,9				0,107	284	0,36	1,17x10 ⁻⁴	9,12x10 ⁻⁴	7,79			0,081	0,757			0,230	2,150			0,480	4,486
0,4	4,3	13000	1300	10	0,032	42	0,80	5,22x10 ⁻⁴	1,02x10 ⁻⁴	1,95	10,000	7,69	0,031	0,968	32,000	24,62	0,037	1,156	76,000	58,46	0,048	1,520
0,8	8,6				0,053	70	0,71	4,64x10 ⁻⁴	1,23x10 ⁻⁴	2,65			0,048	0,905			0,084	1,585			0,135	2,547
1,2	12,9				0,09	119	0,55	3,59x10 ⁻⁴	1,08x10 ⁻⁴	3,01			0,078	0,866			0,151	1,678			0,275	3,055
1,6	17,2				0,12	159	0,42	2,74x10 ⁻⁴	1,08x10 ⁻⁴	3,94			0,102	0,850			0,237	1,975			0,450	3,750
2,0	21,6				0,16	212	0,32	2,09x10 ⁻⁴	1,02x10 ⁻⁴	4,88			0,128	0,800			0,320	2,000			0,640	4,000
2,4	25,9				0,19	252	0,26	1,70x10 ⁻⁴	1,03x10 ⁻⁴	6,04			0,158	0,798			0,402	2,116			0,860	4,526

Para la estimación del módulo E2, de la capa no cementada se utilizó el valor aproximado propuesto por el método Shell 1963, $E2 = 100 \times \text{CBR}$, y se verificó, cuando se disponía de información, por medio de la expresión:

$$E2 = 0,20 \cdot h_2^{0,45} \cdot E3 \text{ (h2 en mm)}$$

Establecida por el método en su versión el año 1977, entre ambos valores se adopta el menor.

Para valorar experimentalmente la deformación específica por tracción ϵ_r se propone medir el radio de curvatura y el espesor de la capa asfáltica, y estimar el valor del módulo de la base E2, por medio de un CBR a la densidad y humedad de

servicio (en el caso de materiales no cementados).

En consecuencia se cumplirá:

$$\epsilon_r \text{ medido} = \frac{h1}{Rc} \cdot \frac{1}{C1}$$

C1 = coeficiente obtenido del ábaco de la FIGURA 2, función del espesor h1 y de la relación modular.

Comparando estos valores de ϵ_r obtenidos por cálculo en función del Rc medido con los ϵ_r teóricos, se puede ver en la FIGURA 3 que existe una correspondencia aceptable entre ambos valores teniendo en cuenta las naturales heterogeneidades de los tramos experimentados, lo que permite dar como válido el procedimiento propuesto.

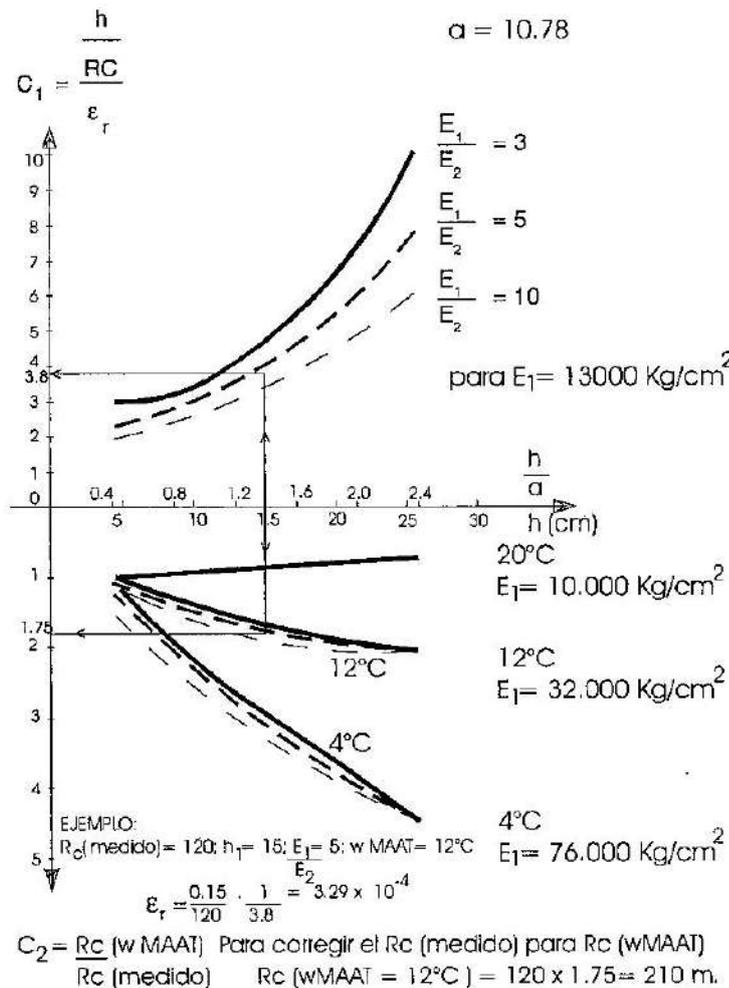


Figura 2

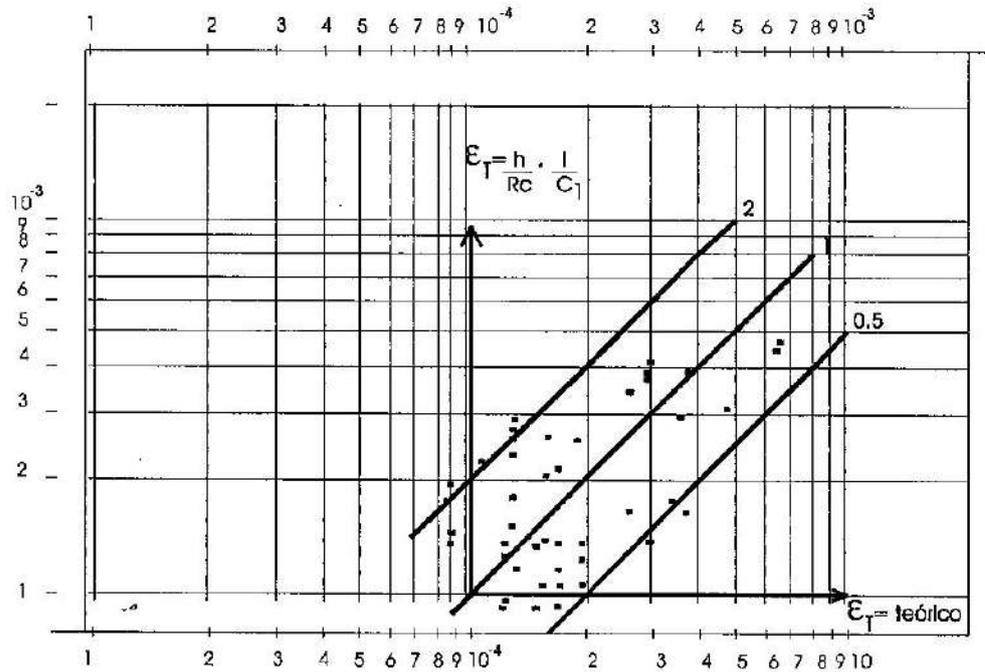


Figura 3

5. Deformación específica ϵ_x obtenida en base a las medidas del Rc y de la deflexión D

Ha sido frecuente utilizar el producto $Rc \cdot D$, para tener en cuenta las condiciones estructurales de un pavimento. Como se señala en el Manual (Ruiz) (3), el valor del $Rc \cdot D$, tiene una constante cuando se trata de estructuras granulares con un gradiente de los módulos decrecientes con la profundidad y con un revestimiento asfáltico del orden de los 5 cm como máximo. En estos casos existe un valor por debajo del cual los comportamientos son satisfactorios, y donde un aumento del Rc va acompañado por una reducción de la deflexión D.

En pavimentos que no cumplen con estas condiciones, para un valor determinado del producto $Rc \cdot D$, se tiene un comportamiento muy distinto si el Rc es pequeño y la deflexión grande, respecto de un Rc grande y una deflexión pequeña. En el primer caso se tienen estructuras que van a fallar por deformación excesiva de la

subrasante (alto valor de la deflexión), o por fatiga de la capa asfáltica (reducido valor del Rc), según cual de las situaciones sea la predominante. En el caso inverso se tendrá un pavimento con un comportamiento satisfactorio tanto desde el punto de vista de la fatiga de la mezcla asfáltica como de la deformación de la subrasante.

En consecuencia el comportamiento debe ser mejor a medida que el Rc aumenta y que la deflexión D disminuye. En la Figura 4 se han considerado estas dos situaciones, y en base a las mismas puede escribirse:

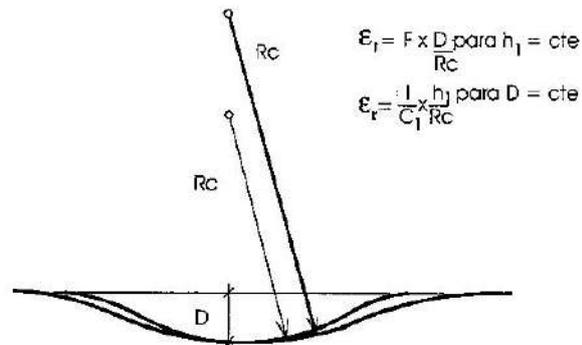


Figura 4

$$\varepsilon_r = F \times \frac{D}{R_c}$$

Para un espesor h_1 constante y

$$\varepsilon_r = \frac{1}{C_1} \cdot \frac{h_1}{R_c}$$

Para un valor de D constante (ya deducida anteriormente)

Multiplicando estas dos expresiones se tiene:

$$\varepsilon_r^2 = \frac{F}{C_1} \cdot \frac{D \cdot h_1}{R_c^2}$$

con lo que:

$$\varepsilon_r = K \cdot \frac{\sqrt{h_1 \cdot D}}{R_c}$$

siendo:

$$K = \sqrt{\frac{F}{C_1}}$$

Los coeficientes F y C_1 dependen de los módulos E_1 y E_2 , y del espesor de la capa asfáltica h_1 . Utilizando nuevamente los ábacos ALIZE III, se ha hecho el cálculo de los diferentes coeficientes, los que figuran para distintas relaciones modulares y diferentes espesores.

En las Figuras 5 y 6 se grafican los valores F y K , en función de distintas relaciones modulares y espesores h_1 de la base. El módulo $E_1 = 13.000 \text{ kg/cm}^2$, se ha tomado constante por corresponder a las condiciones del ensayo Benkelman, tal como se mencionó anteriormente.

Para un caso práctico, en base a los valores de deflexión D y radio de curvatura R_c , medidos con regla de Benkelman y el espesor h_1 de la carpeta asfáltica, se pueden calcular las deformaciones específicas y en base a las mismas y al tránsito soportado hasta el momento de la evaluación se puede hacer una estimación de la vida remanente del pavimento.

6. Verificación de los valores de ε_r con el comportamiento en servicio del pavimento

De los tramos estudiados por la Dirección Nacional de Vialidad, se han elegido los de buen comportamiento, aceptando con tales los que presentan menos del 50% de fisuras Clase I o menos del 30% de fisuras Clase II, criterio aceptado por el AASHTO para sus estudios de performance y utilizado por diversos organismos.

Para los tramos elegidos se han determinado las deformaciones específicas por tracción en la cara inferior, en base a los radios de curvatura y espesores de pavimento medidos.

En la Figura 7 se han representado las deformaciones específicas de la capa asfáltica con respecto al número N de repeticiones de ejes equivalentes de 18.000 lb (ESAL), obtenidos del estudio de Charmichael y Hudson (7) mencionado anteriormente, pudiéndose verificar que los mismos por debajo de la línea de fatiga adoptada por el método Shell 1978 (buen comportamiento). La línea de fatiga se ha obtenido de la CHART M - 3 (8), mezcla F1, para módulo $E_1 = 13.000 \text{ kg/cm}^2$, que corresponde a una temperatura de la mezcla de 20°C y a un tiempo de aplicación de carga de 0,15 seg, que es la temperatura y tiempo de aplicación de carga de ensayo Benkelman.

Como las deformaciones Benkelman se miden a la temperatura del pavimento y luego se corrigen para una temperatura de mezcla de 20°C , según Norma de VN para obtener el valor verdadero a la temperatura y tiempo de aplicación de la carga en servicio, se deben corregir los valores del R_c para llevarlos a estas condiciones. Esta corrección se realiza multiplicando el R_c medido y corregido por temperatura por un coeficiente que tiene en cuenta el módulo E_1 en esas condiciones:

$$R_c (\text{WAAT } ^\circ\text{C}) = C_2 \times R_c$$

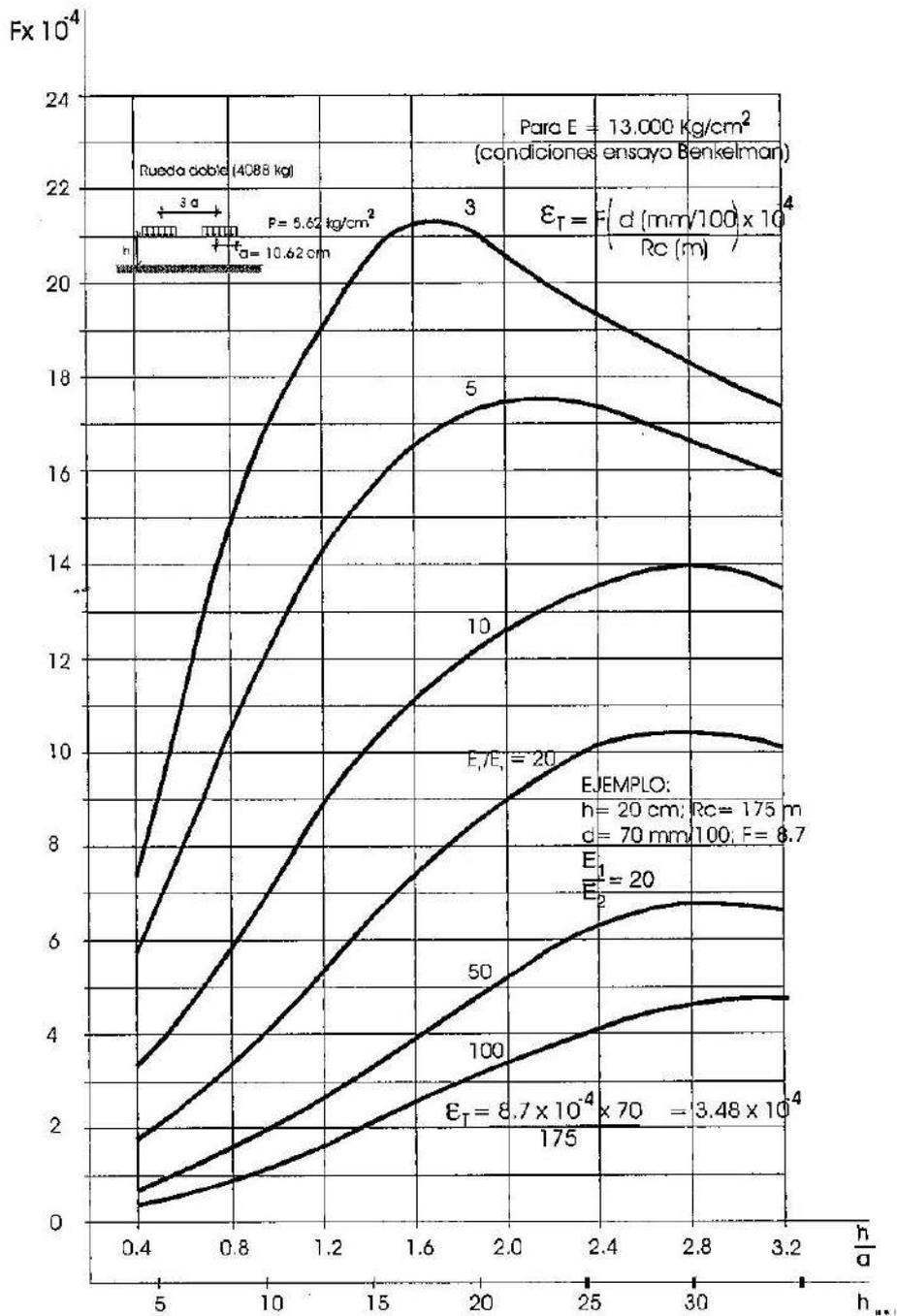


GRAFICO PARA EL CALCULO DE ϵ_T EN BASE
AL COEFICIENTE DEFLEXION / CURVATURA
(ABACO PROPUESTO)

Figura 5

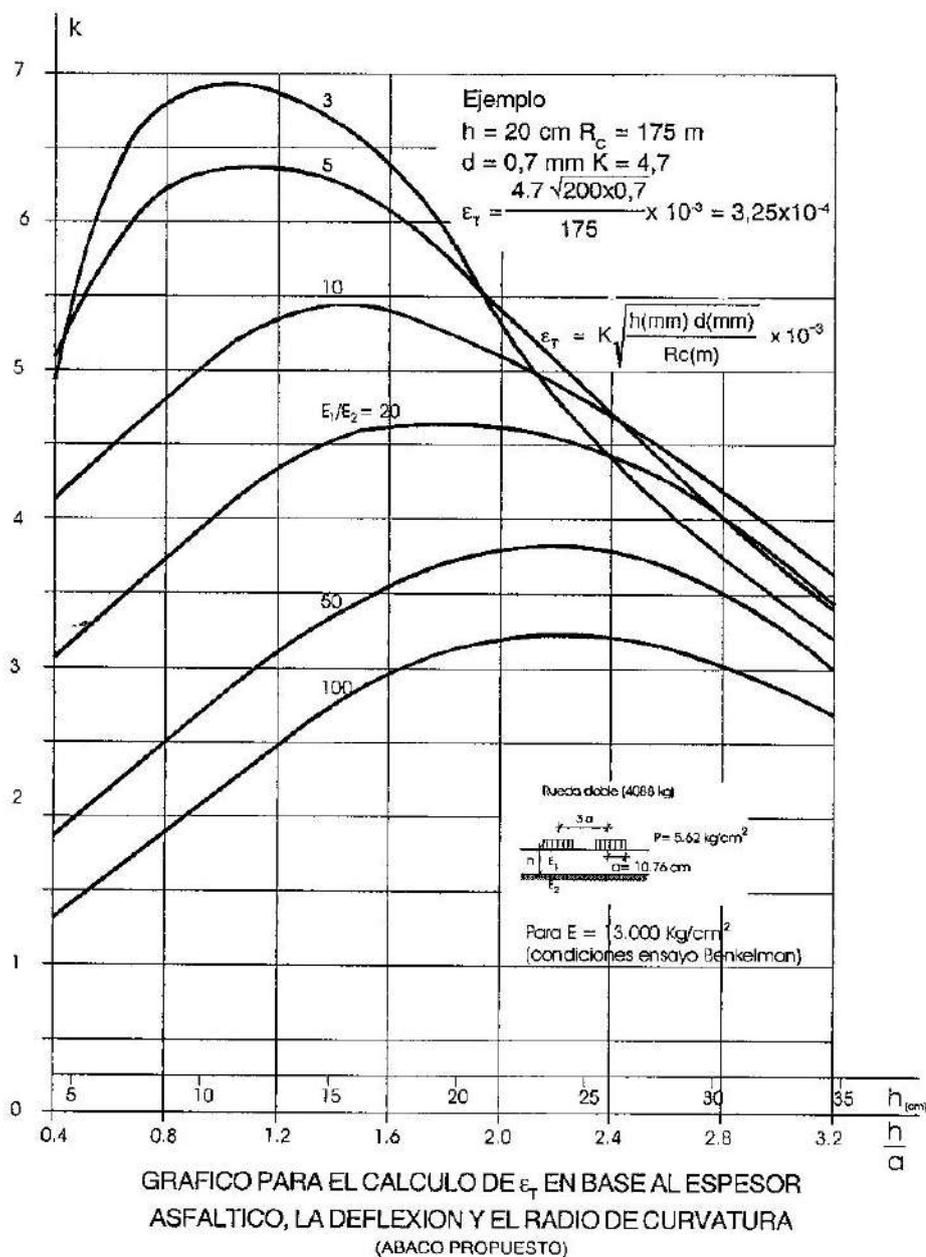


Figura 6

Este coeficiente C2 es función de la relación modular y del espesor de la capa asfáltica, y sus valores, calculados teóricamente, han sido volcados al ábaco de la Figura 2 para facilitar su aplicación práctica. Como se ve C2 es menor que la unidad cuando la temperatura es mayor que la del ensayo y mayor que la unidad en el caso contrario.

Cuando no se han hecho la corrección por temperatura de acuerdo a la norma de Vialidad Nacional, el radio de curvatura para las condiciones de servicio (R_c WMAAT °C), se puede calcular en base al radio de curvatura medio corregido por el coeficiente C3, cuyos valores han sido deducidos teóricamente y que se consignan en las tablas 3 y 4. El coeficiente se obtiene

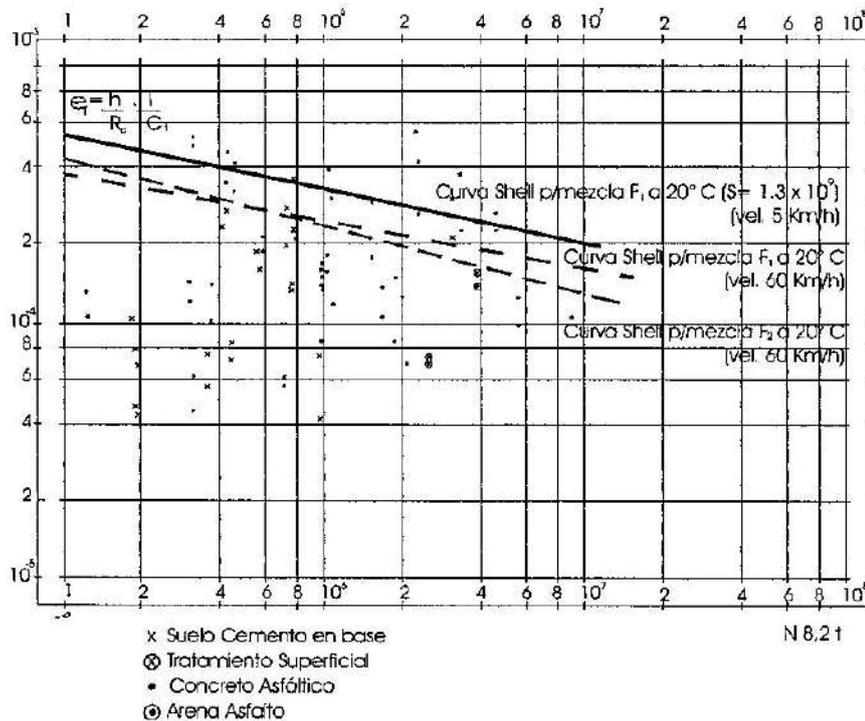


Figura 7

TABLA 3
 COEFICIENTES C_3 PARA CORREGIR EL R_c - MEDIDO
 $S_1 - F_1 - 100$

T°C Ensayo	E_2 Kg/cm ²	T°C - Diseño (WMAAT°C)											
		4°C h				12°C h				20°C h			
		5	10	15	20	5	10	15	20	5	10	15	20
5°	1000	1,24	1,29	1,35	1,40	0,83	0,77	0,71	0,70	0,65	0,41	0,34	0,28
	2000	1,14	1,27	1,37	1,40	0,88	0,79	0,74	0,70	0,74	0,44	0,35	0,29
	4000	1,14	1,25	1,33	1,39	0,94	0,79	0,75	0,73	0,86	0,50	0,37	0,32
	8000	1,06	1,24	1,28	1,35	0,97	0,86	0,77	0,75	0,91	0,60	0,40	0,33
10°	1000	1,49	1,74	1,95	2,15	1,00	1,04	1,02	1,07	0,78	0,56	0,49	0,43
	2000	1,30	1,64	1,91	2,10	1,00	1,02	1,03	1,05	0,84	0,58	0,46	0,45
	4000	1,21	1,63	1,84	2,00	1,00	1,03	1,03	1,04	0,91	0,65	0,52	0,46
	8000	1,13	1,51	1,75	1,93	1,03	1,05	1,05	1,07	0,97	0,73	0,54	0,47
15°	1000	1,81	2,53	3,09	3,68	1,25	1,52	1,62	1,84	0,95	0,81	0,77	0,75
	2000	1,45	2,36	2,99	3,48	1,12	1,47	1,61	1,74	0,94	0,84	0,77	0,74
	4000	1,33	2,19	2,81	3,28	1,10	1,39	1,58	1,71	1,00	0,88	0,79	0,74
	8000	1,17	1,88	2,56	3,00	1,07	1,30	1,54	1,67	1,00	0,91	0,80	0,73
20°	1000	1,86	2,70	3,44	4,12	1,25	1,62	1,80	2,06	0,97	0,86	0,86	0,85
	2000	1,50	2,55	3,33	4,00	1,16	1,59	1,79	2,00	0,97	0,90	0,86	0,85
	4000	1,33	2,25	2,91	3,54	1,11	1,42	1,64	1,85	1,00	0,90	0,82	0,83
	8000	1,17	2,00	2,78	3,29	1,07	1,39	1,68	1,83	1,00	0,97	0,86	0,80

Ejemplo:

Temperatura de ensayo Benkelman = 15°C

Temperatura de diseño (WMAAT) = 20°C

$h_1 = 10$ cm

R_c medio = 150 m

R_c (WMAAT = 20°C) = 0,65 x 150 = 98 m

TABLA 4
COEFICIENTES C₃ PARA CORREGIR EL R_c - MEDIDO
S₁ - F₁₋₅₀

T°C Ensayo Kg/cm²	T°C - Diseño (WMAAT°C)																
	4°C h				12°C h				20°C h				24°C h				
	5	10	15	20	5	10	15	20	5	10	15	20	5	10	15	20	
5°	1000	1,41	1,55	1,77	1,86	0,98	1,00	1,00	1,00	0,74	0,59	0,53	0,48	0,55	0,43	0,35	0,30
	2000	1,28	1,57	1,68	1,86	1,02	1,01	1,00	1,00	0,83	0,63	0,55	0,49	0,74	0,47	0,38	0,33
	4000	1,26	1,46	1,62	1,79	1,03	0,99	1,00	1,03	0,88	0,54	0,57	0,52	0,86	0,51	0,40	0,34
	8000	1,12	1,50	1,55	1,71	1,00	1,02	1,00	1,00	0,94	0,72	0,59	0,54	0,94	0,62	0,43	0,36
10°	1000	1,69	2,09	2,56	2,86	1,18	1,35	1,44	1,54	0,89	0,79	0,76	0,74	0,78	0,58	0,51	0,47
	2000	1,46	2,02	2,35	2,79	1,16	1,30	1,40	1,50	0,94	0,81	0,77	0,74	0,84	0,61	0,54	0,49
	4000	1,33	1,91	2,24	2,56	1,09	1,29	1,38	1,49	0,94	0,84	0,79	0,75	0,91	0,67	0,55	0,50
	8000	1,20	1,83	2,12	2,44	1,07	1,24	1,37	1,43	1,00	0,88	0,81	0,77	1,00	0,96	0,60	0,51
15°	1000	2,05	3,04	4,04	4,89	1,43	1,96	2,28	2,63	1,08	1,15	1,20	1,26	0,95	0,85	0,81	0,80
	2000	1,64	2,91	3,68	4,61	1,30	1,87	2,18	2,48	1,06	1,16	1,21	1,22	0,94	0,87	0,84	0,81
	4000	1,46	2,56	3,42	4,21	1,20	1,73	2,58	2,44	1,03	1,12	1,21	1,23	1,00	0,90	0,84	0,81
	8000	1,24	2,27	3,10	3,80	1,10	1,54	2,00	2,22	1,03	1,09	1,18	1,20	1,03	0,94	0,87	0,80
20°	1000	2,11	3,24	4,51	5,47	1,47	2,09	2,94	3,11	1,11	1,23	1,34	1,41	0,97	0,91	0,90	0,89
	2000	1,69	3,14	4,10	5,30	1,34	2,02	2,43	3,09	1,09	1,25	1,35	1,40	0,97	0,94	0,93	0,93
	4000	1,47	2,62	3,54	4,54	1,20	1,77	2,18	3,03	1,03	1,15	1,25	1,32	1,00	0,93	0,87	0,88
	8000	1,24	2,42	3,36	4,17	1,10	1,64	2,17	3,03	1,03	1,16	1,28	1,32	1,03	1,00	0,94	0,88

entrando con la temperatura de ensayo, la temperatura de diseño (WMAAT°C) y el espesor de la capa asfáltica.

$$R_c \text{ (WMAAT } ^\circ\text{C)} = C_3 \times R_c \text{ (medido).}$$

7. Cálculo de los espesores de refuerzo necesarios

La determinación del espesor de refuerzo necesario se ha hecho tomando las curvas de fatiga para una mezcla F1, tipo concreto asfáltico convencional, Chart M3, utilizadas por el nuevo método Shell (8), para el módulo correspondiente a la temperatura de servicio.

El cálculo se ha realizado para distintas relaciones modulares entre las capas de carpeta y base, dentro del ámbito donde es necesario la verificación de los espesores para cumplir con las condiciones de fatiga de la mezcla asfáltica.

En los ábacos de las Figuras 8 y 9 se han trazado además las curvas de

igual R_c, lo que permite hacer una verificación rápida del estado de fatiga de la mezcla.

Los ábacos están preparados para obtener el espesor necesario en función de la temperatura de servicio (WMAAT, °C), el módulo determinado de la base y el número de repeticiones de cargas equivalentes de 18.000 lb/eje (N). Además en los mismos ábacos puede entrarse con el valor del R_c medido y corregido por temperatura y obtener para las condiciones de temperatura, estado de la base, y número de repeticiones de carga, el espesor adicional de refuerzo necesario que satisfaga las condiciones de fatiga de la mezcla utilizada.

8. Conclusiones

Para el estudio de pavimentos en servicio con miras a su evaluación y posterior refuerzo estructural, si fuera necesario, ha sido norma en nuestro medio la determinación de las deflexiones Benkelman y

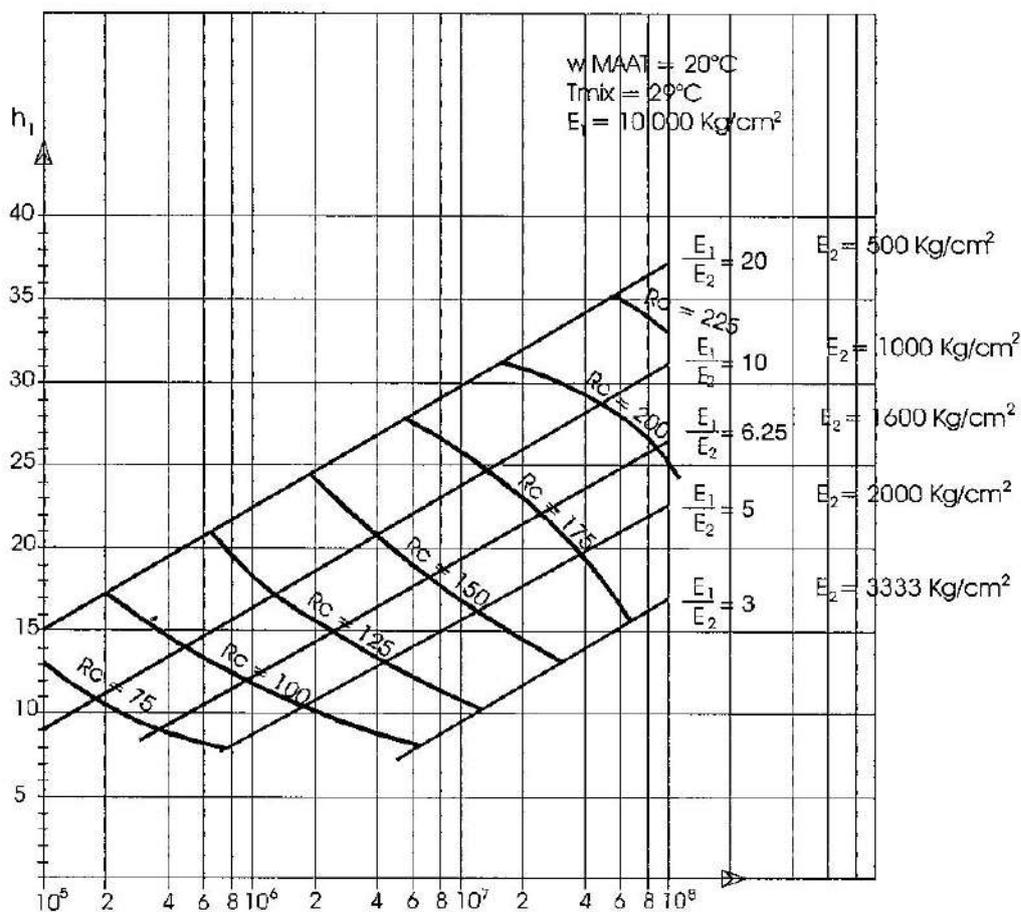


Fig. 8 R_c y h_1 mín. en función de N y $\frac{E_1}{E_2}$ para w MAAT - 20°C

Ejemplo:
 CBR base = 20%
 $R_c = 120$ m.
 w MAAT = 20°C
 $N_{(8,20)} = 4 \times 10^7$
 $R_c(w \text{ MAAT} - 20^\circ\text{C}) = C_2 \times R_c = 0.85 \times 120 \text{ m} = 102 \text{ m}$

Del ábaco
 Para $R_c = 102$ y $\frac{E_1}{E_2} = 5$ $h = 12$ cm
 Para $N_{(8,20)} = 4 \times 10^7$ $h = 20$ cm
 Refuerzo Necesario 8 cm

Figura 8

más recientemente además, la medición del radio de curvatura.

Las deflexiones reflejan fundamentalmente las deformaciones en subrasante y la fórmula de Ruiz:

$$h = \frac{R}{0,434} \cdot \log \frac{D_0}{Dh}$$

permite obtener los espesores necesarios para reducir a límites admisibles los valores de deformación del pavimento.

Por otra parte la determinación del R_c da una medida de las condiciones de

deformación específica de la capa asfáltica y por ende de las condiciones de fatiga de la misma.

1. Para ponerse a cubierto de esta segunda situación, se han calculado los valores teóricos para distintas condiciones de temperatura de servicio, relaciones modulares de la carpeta asfáltica respecto de la base y número de repeticiones de carga. De este cálculo se han obtenido los espesores mínimos necesarios y los radios de curvatura mínimos.

2. En consecuencia, para el refuerzo de un pavimento se hace necesario veri-

z	: Distancia del eje neutro a la fibra más alejada
R_c	: Radio de curvatura de la superficie de la capa asfáltica
ϵ_r	: Deformación específica por tracción de la capa asfáltica
h	: Espesor de refuerzo
R	: factor para el cálculo de los espesores de refuerzo que depende del material de refuerzo (Ruiz)
D	: Deflexión Benkelman
$D_o; D_h$: Deflexiones Benkelman antes y después del refuerzo h
S_{mix}	: Módulo de rigidez (Stiffness) de la mezcla asfáltica
S_{bit}	: Módulo de rigidez (Stiffness) del asfalto
C_1	: Factor para el cálculo de la deformación específica en función del R_c y h
C_2	: Factor para la corrección del R_c , para llevarlo a las condiciones de servicio
F	: Factor para el cálculo de la deformación específica en función del R_c y D
K	: Factor para el cálculo de la deformación específica en función del R_c , D y h

Bibliografía

1. PORTER O.J.-Foundations for flexible pavements. Proceedings H.R.B. Año 1942.
2. HUANG Y.H.-Strain and curvature as factors for predicting pavement fatigue. Third International Conference on the Structural Design of Asphalt Pavements. University of Michigan. Año 1972.
3. RUIZ C.L.-Manual para el Proyecto de Obras de Mejoramiento de Pavimentos Flexibles - Cuarto Simposio de la Comisión Permanente del Asfalto. Año 1972.
4. JONES A. "Tables of Stresses in Three-Layer Elastic Systems" - H.R.B. Bulletin 342. Año 1962.
5. Laboratoire Central des Ponts et Chaussées Abaques Bicouches ALIZE 3.
6. BONNAURE F., GEST G., TRAVOIS A., UGE P. - Proc. Association of Asphalt Paving Technologists, Vol. 12, Año 1977.
7. CHARMICHAEL R.F. and HUDSON W.R. - Development of an asphalt Concrete Distress Criteria using in service Pavements - Fifth international Conference on the Structural Design of Asphalt Pavements - University of Michigan. Año 1982.
8. SHELL PAVEMENT DESIGN MANUAL - Asphalt pavements and overlays for road traffic. Año 1978.

Manuscrito recibido en febrero de 1999.

MÉTODOS COMPUTACIONALES APLICADOS A PROBLEMAS DE HIDRODINÁMICA NAVAL

Sergio R. Idelsohn, Mario A. Storti y Jorge D'Elia

Centro Internacional de Métodos Computacionales en Ingeniería (CIMEC) INTEC-(CONICET-
UNL). Güemes 3450, (3000) Santa Fe, Argentina.
E-mail: mstorti@intec.unl.edu.ar, <http://venus.arcride.edu.ar>

Resumen

Unos de los temas de mayor interés en la hidrodinámica naval es la estabilidad o "tenida a la mar" (sea-keeping) ante la incidencia de olas externas. La mayoría de las soluciones existentes se basan en una formulación del "Método de Paneles", teniendo en cuenta en la función de Green correspondiente la condición linealizada de superficie libre. Esta metodología lleva a una formulación más compacta en cuanto a que no es necesario discretizar la superficie libre, pero por otra parte requiere de la integración numérica de funciones especiales para el cálculo de los coeficientes de influencia entre los paneles. Además, sufre de la existencia de frecuencias espúreas, para las cuales el sistema lineal colapsa. Sin embargo, en muchos casos prácticos el Método es de gran interés, sobre todo en los casos en que estas frecuencias están por encima del rango de trabajo. Otra posibilidad es el uso del "Método de los Elementos Finitos" con condiciones absorbentes. Esta formulación elimina completamente el problema de las frecuencias espúreas pero en principio parece ser más costosa. En este trabajo se presentan resultados obtenidos con ambas metodologías, para diferentes casos.

Abstract

One of the subjects of most interest to naval hydrodynamics is the "sea-keeping" problem, i.e. the stability properties of the ship under the influence of an incoming wave. Most of the proposed methods are based on panel discretization, using the Green function that includes the linearized free surface condition. This methodology avoids the discretization of the free surface, with the corresponding reduction in computer time, but requires the computation of specialized functions via numerical integration. Furthermore, it suffers of spurious frequencies, i.e. a certain number of frequencies for which the linear system is singular. This frequencies are often outside the range of interest, but the accuracy of the method is affected globally. Another possibility is to combine finite elements with absorbing boundary conditions. This alternative does not suffer of spurious oscillations but is more expensive in CPU time. Numerical results with both methods are presented.

Acto realizado con motivo de la entrega del premio "Luis M. Machado" en Mecánica Computacional, el 21 de noviembre de 1997.

1. Introducción

El método de paneles es un método de resolución numérica extensamente empleado en la industria aeronáutica e hidronaval [L.85, H.C96], y está orientado preponderantemente a problemas tridimensionales (3D) de flujo invíscido e incompresible, exterior a cuerpos inmersos en una corriente. Es decir, en todos aquellos casos de flujo donde la aproximación de flujo potencial exterior sea, al menos inicialmente, factible. Por supuesto, luego es plausible la opción, ya sea de pasar a otro nivel de descripción fluidodinámica o también la de emplear estrategias mixtas, por ejemplo, acoplamiento invíscido/viscoso.

En el caso de los paneles, su estrategia se basa en la formulación y resolución de ecuaciones integrales [J.88] fundamentadas, en última instancia, en el uso de las funciones de Green. Estas constituyen un recurso muy interesante en la resolución de ecuaciones diferenciales, y son bastante conocidas en ecuaciones diferenciales lineales. La solución construida mediante una función de Green, verificará la ecuación diferencial y *algunas o todas* sus condiciones de borde. Este detalle es importante que lo tengamos presente, porque en la búsqueda de la función de Green para un problema dado, podemos elegir que la misma satisfaga *o todas o sólo algunas* de las condiciones de contorno, en donde, claro está, mientras más condiciones de borde satisfaga, más elaborada resultará su expresión. Esto último es el caso del "seakeeping" en ingeniería naval [A.R89, J.N78, Ohk96], donde, en su mayor generalidad, consideramos el problema hidrodinámico de un objeto tridimensional oscilando como cuerpo rígido en los 6 grados de libertad, con o sin corriente uniforme y con o sin un frente de ola incidente [JJE91, SJ98]. Bajo la aproximación de flujo potencial con una superficie libre, y condiciones de borde linealizadas, parte de la tarea conduce a hallar los 6 potenciales de radiación para cada modo de oscilación más el potencial de difracción para el frente de ola incidente [RW89, JP85]. Cada uno de estos potenciales $\phi_k(x, y, z, t)$, con $k = 1,$

2, ..., 7, los podemos hallar mediante la resolución de sendas ecuaciones integrales, en donde sólo vamos cambiando su término fuente. Las posibilidades de elección de la función de Green en este problema de *radiación y difracción* son diversas. En primer lugar, nos restringiremos a un *cálculo en frecuencia*, en donde supondremos dependencias temporales *monocromáticas* en la forma $e^{i\omega t}$, por lo que nos será suficiente considerar sólo la dependencia espacial. Para esta última son extensamente empleadas tanto las *fuentes de Rankine* como las *fuentes de Kelvin* [P.D87]. Ambas comparten la propiedad de *no verificar la condición de resbalamiento* del flujo sobre la superficie del casco mojado, por lo que en ambas opciones tendremos que colocar paneles en, al menos, esa superficie.

Las *fuentes de Rankine* ($1/r$) son mucho más simples y cómodas de usar, empero, además de no verificar la condición de resbalamiento sobre el casco, tampoco verifican ni la condición de superficie libre ni las condiciones de radiación. Esto nos obliga a agregar paneles al menos en la superficie libre, mientras que pueden concebirse recursos diversos para imponer las condiciones de radiación sin la necesidad de colocar paneles al infinito. Su gran ventaja es su aptitud cuando pretendemos mover la superficie libre [YP98, C.98] (es decir, no linealidad geométrica). En cambio, las *fuentes de Kelvin* son bastante elaboradas en su expresión matemática y, en principio, sólo son aptas para condiciones de superficie libre linealizadas. Su única gran ventaja es que verifican las condiciones de borde tanto de superficie libre como las de radiación, en consecuencia, estaremos obligados a colocar paneles *únicamente* en la superficie mojada del casco.

2. Método de paneles con fuentes de Kelvin

2.1 Formulación por ecuación integral

El problema de radiación y difracción de olas por un casco rígido oscilando en sus 6 grados de libertad, alternativamente,

lo podemos describir por la formulación integral [Ohk96, JJE91, SJ98, RW89, YP98, C.98, F.82]

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \phi_k(x) + \frac{1}{4\pi} \int_{\Gamma} d\Gamma G_{,n}(x, \xi) \phi_k(\xi) = \\ & = \frac{1}{4\pi} \int_{\Gamma} d\Gamma G(x, \xi) \sigma_k(\xi) \quad \text{con } x \in \Gamma; \quad (1) \end{aligned}$$

donde $\phi_k(x)$, son los potenciales de radiación de cada modo rígido, para $k = 1, 2, \dots, 6$, mientras que ϕ_7 es el potencial de difracción debido al frente de ola incidente. Γ es la superficie del casco, y G es la función de Green que incluye la condición de superficie libre linealizada $G_{,n} = KG_{,xx}$. $K = \omega^2/g$ es el número de onda característico, g la aceleración de la gravedad. El término fuente σ_k de la ecuación integral está dado por

$$\sigma_k = \begin{cases} i\omega n_k; & \text{para } k = 1, 2, \dots, 6 \\ \phi_0; & \text{para } k = 7 \end{cases} \quad (2)$$

donde n_k es la componente k de la normal generalizada de la superficie, definida de modo tal que, (n_1, n_2, n_3) son las componentes cartesianas del versor normal \hat{n} de la superficie Γ , mientras que (n_4, n_5, n_6) está dado por $(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) \times \hat{n}$, es decir, su momento estático respecto del origen relativo \mathbf{r}_0 (a veces, el centro de masa o el origen), y \mathbf{x}, ξ son los puntos de observación y fuente (de integración), respectivamente. Por su parte ϕ_0 es el potencial incidente del frente de ola, para el cual supondremos dado por

$$\phi_0 = \frac{ig}{\omega} e^{Kz} e^{iK(x \cos \beta + y \sin \beta)} \quad (3)$$

La discretización mediante paneles, usualmente se reduce a una técnica de colocación de la ecuación integral en los centroides de los paneles, obteniendo así el sistema $\mathbf{H}\phi_k = \mathbf{C}\sigma_k = \mathbf{b}_k$, de n ecuaciones con n incógnitas (compatible y determinado), donde $\mathbf{H} = 1/2\mathbf{I} + \mathbf{A}$ es la matriz del sistema, con

$$A_{ij} = \frac{1}{4\pi} \int_{\Gamma_j} d\Gamma G_{,n}(\mathbf{x}_i, \xi); \quad (4)$$

$$C_{ij} = \frac{1}{4\pi} \int_{\Gamma_j} d\Gamma G(\mathbf{x}_i, \xi); \quad (5)$$

donde \mathbf{A}, \mathbf{C} son las matrices dipolar y monopolar, respectivamente, y ϕ_k, σ_k son los vectores de los potenciales y de los flujos correspondientes al modo k activado, donde todos estos términos son magnitudes complejas, es decir, con módulo y fase. Como se desprende, las matrices monopolar \mathbf{C} y dipolar \mathbf{A} , representan a la función de Green G y su derivada normal $G_{,n}$, respectivamente. Además, para cada frecuencia ω , la matriz del sistema \mathbf{H} es invariante para cada modo k , cambiando sólo el término fuente \mathbf{b}_k , por lo cual factorizamos primero la matriz del sistema (eg. mediante descomposición LU) y luego resolvemos para cada modo k . En el cálculo de las matrices dipolar y monopolar debemos evaluar tanto la función de Green G como su derivada normal $G_{,n}$, y debido a la expresión bastante elaborada de su componente "oscilatoria" \tilde{G} , recurrimos a una estrategia de integración numérica. Para esto último, y por lo pronto, hemos implementado integración gaussiana sobre paneles triangulares con 1, 3 y 7 puntos donde, hasta ahora, resulta recomendable emplear un número de puntos de integración por panel, tal que resulte una solución de compromiso entre exactitud y velocidad de evaluación de ambas matrices, que a su vez, nos conviene calcularlas simultáneamente.

2.2 Paneles de Kelvin

A la formulación en paneles que utiliza la función de Green que satisface automáticamente la condición de superficie libre linealizada se la conoce como método de los paneles de Kelvin. La formulación matemática es bastante compleja, bastante más que la de los usuales paneles de Rankine, que corresponden a las simples funciones de Green $4\pi/|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|$. La definición de la función de Green es

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta G = \delta(\mathbf{x} - \xi) \text{ para } z < 0 \\ (\partial G / \partial z) = KG \text{ para } z = 0 \\ \text{Condición de radiación apropiada,} \\ \text{para } |\mathbf{x}| \rightarrow \infty \end{array} \right. \quad (6)$$

Donde $\xi = (\xi, \eta, \zeta)$ es el "punto fuente" y $\mathbf{x} = (x, y, z)$ el "punto de observación". En el límite para muy bajas frecuencias ($K \rightarrow 0$) la condición de superficie linealizada tiende a una condición de Neumann homogénea y entonces la función de Green se obtiene simplemente del método de imágenes como $G = 1/|\mathbf{x} - \xi| + 1/|\mathbf{x} - \xi'|$, donde $\xi' = (\xi, \eta, -\zeta)$ es el punto imagen con respecto a la superficie libre $z = 0$ y la función de Green ha sido normalizada por 4π . Entonces proponemos la siguiente descomposición

$$G(\mathbf{x}, \xi) = \frac{1}{|\mathbf{x} - \xi|} + \frac{1}{|\mathbf{x} - \xi'|} + \tilde{G}(\mathbf{x}, \xi) \quad (7)$$

\tilde{G} es la *componente oscilatoria* de la función de Green y puede representarse como

$$\begin{aligned} \tilde{G}(\mathbf{x}, \xi) &= \tilde{G}(X, Y) = \\ &= -\pi K e^{-Y} [H_0(X) + Y_0(X) + P_0(X, Y) + 2iJ_0(X)]; \end{aligned} \quad (8)$$

donde $X = K \sqrt{(x - \xi)^2 + (y - \eta)^2}$, $Y = K|\zeta|$, H_0 es la *función especial de Struve*, J_0 , Y_0 son las funciones de Bessel de orden 0 de primera y segunda especie y

$$P_0(X, Y) = \frac{2}{\pi} \int_0^Y dt \frac{e^t}{\sqrt{t^2 - X^2}}. \quad (9)$$

es la *integral finita de Havelock* [J.N78]. La función de Struve está definida por una ecuación de segundo grado, y en la práctica se la calcula en forma de series. La integral de Havelock es más complicada ya que tiene dos argumentos de manera que usar un desarrollo en series o aproximación espectral es en principio complicado. Por otra parte un cálculo por cuadratura numérico

es costoso. Si bien en el caso de resolución directa del sistema lineal resultante de ecuaciones la parte más costosa del cálculo es la factorización de la matriz y no su cálculo, el hecho de que el cálculo de los coeficientes de la matriz sea tan costosa inhabilita el uso de métodos iterativos, ya que en ese caso es necesario recalcularse los coeficientes en cada iteración.

2.3 Acoplamiento con la dinámica del barco

Calculando las presiones ejercidas por el fluido sobre el casco para los diferentes modos de radiación y difracción se obtiene una "matriz de acoplamiento fluido-estructura" que, para un dado desplazamiento en un dado modo k , y para una dada frecuencia de encuentro, da la fuerza ejercida por el agua sobre el casco (complejas, es decir, amplitud y fase) T_{jk} en el modo j . La parte real de esta función de transferencia representa una "masa agregada" mientras que la parte imaginaria corresponde a la disipación de energía por emisión de ondas de gravedad. Concretamente, la matriz de acoplamiento se descompone como $T_{jk} = \omega^2 A_{jk} - i\omega B_{jk}$ con A, B reales. Acoplando con la dinámica del barco (masa y tensor de inercia) se obtiene un sistema de ODE's en el tiempo para los 6 grados de libertad del barco. Alternativamente, en un análisis en frecuencias se obtiene un sistema complejo de 6×6 para cada frecuencia y resolviéndolo se obtienen las "funciones de transferencia" (RAO), es decir el desplazamiento producido en cada grado de libertad para una dada ola de amplitud unitaria.

3. Método de elementos finitos

Las ecuaciones de gobierno para la resolución de cada uno de los problemas de difracción y radiación es, básicamente, la ecuación de Laplace en la región ocupada por el fluido con condición de deslizamiento en el casco y la condición de superficie libre linealizada $\phi_z = K\phi$. La discretización por elementos finitos es estándar, pero es fundamental la inclusión de "condiciones de contorno absorbentes" apropiadas [GK90,

J.88, LT88]. Hemos desarrollado condiciones de contorno basadas en la metodología DNL[MJS98, SDI98, D'E97].

4. Resultados numéricos

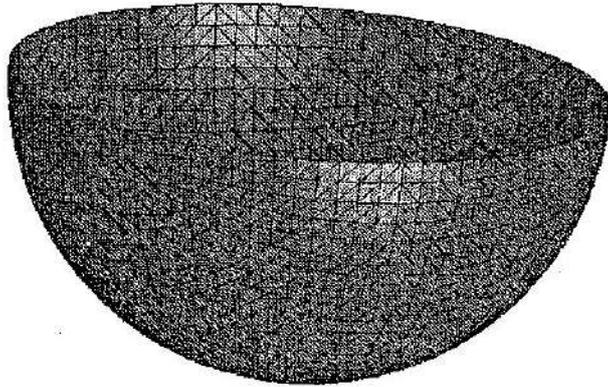


Fig. 1: Semiesfera sumergida. Malla con 3000 paneles triangulares, tipo Kelvin, sólo sobre la superficie de una hemiesfera oscilante.

4.1 Semiesfera sumergida. Método de Paneles

Consideremos una semiesfera sumergida oscilando en los modos de "surge/sway" (horizontal) y "heave" (vertical). En la figura 1 se observa la malla utilizada y

en la figura 2 se presentan los resultados numéricos comparados con los de otros autores (paneles y analíticos). A altas frecuencias se observa el efecto de las frecuencias irregulares. Si bien éstas aparecen, en general, por encima del rango de interés, su efecto se expande a todo el rango de frecuencias y, de hecho, provoca que el esquema en principio no sea convergente, ya que su efecto no desaparece con refinamiento.

4.2 Fragata. Método de Paneles

En las figura 3 y 4 mostramos la malla de 4400 paneles y las funciones de respuesta en cabeceo (*pitch*) y movimiento vertical (*heave*), tanto bajo la acción de olas incidiendo a 0° , o desde atrás (*following waves*), como a 60° (*quartering waves*). En el caso de *following waves* observamos que, cuando la frecuencia de encuentro ω_e tiende a cero, las funciones de transferencia para *pitch/heave* tiendan a uno. Esto se debe a que, bajo la acción de olas muy largas, ω_e es muy baja y, en consecuencia, los efectos dinámicos asociados con la masa agregada y el amortiguamiento son relativamente pequeños. En consecuencia, las excitaciones y reacciones sobre el casco son preponde-

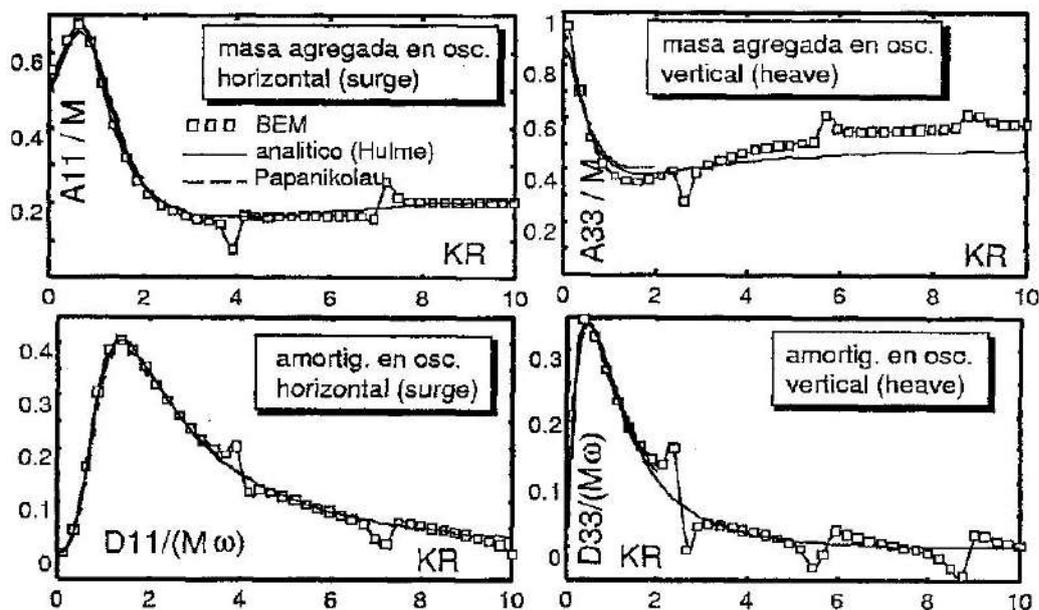


Fig. 2: Semiesfera sumergida. Coeficientes de masa agregada A'_{kk} y de amortiguamiento D'_{kk} .

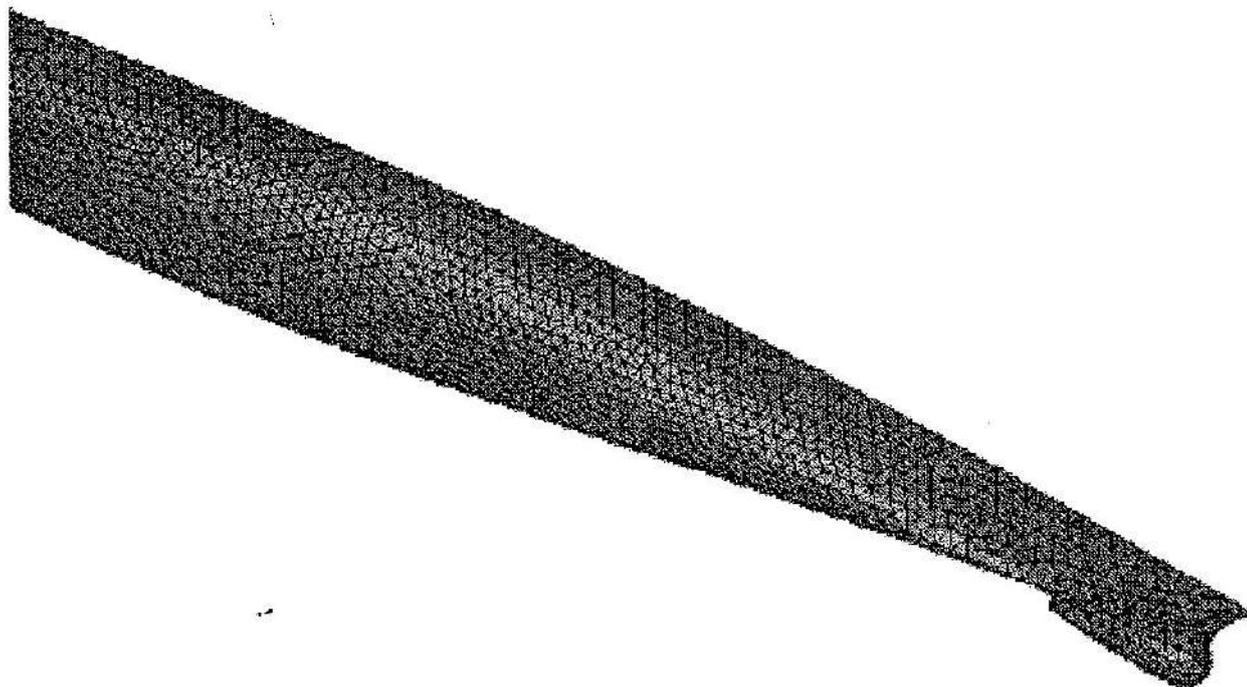


Fig. 3: Fragata. Malla de 4400 paneles sobre el casco de una fragata.

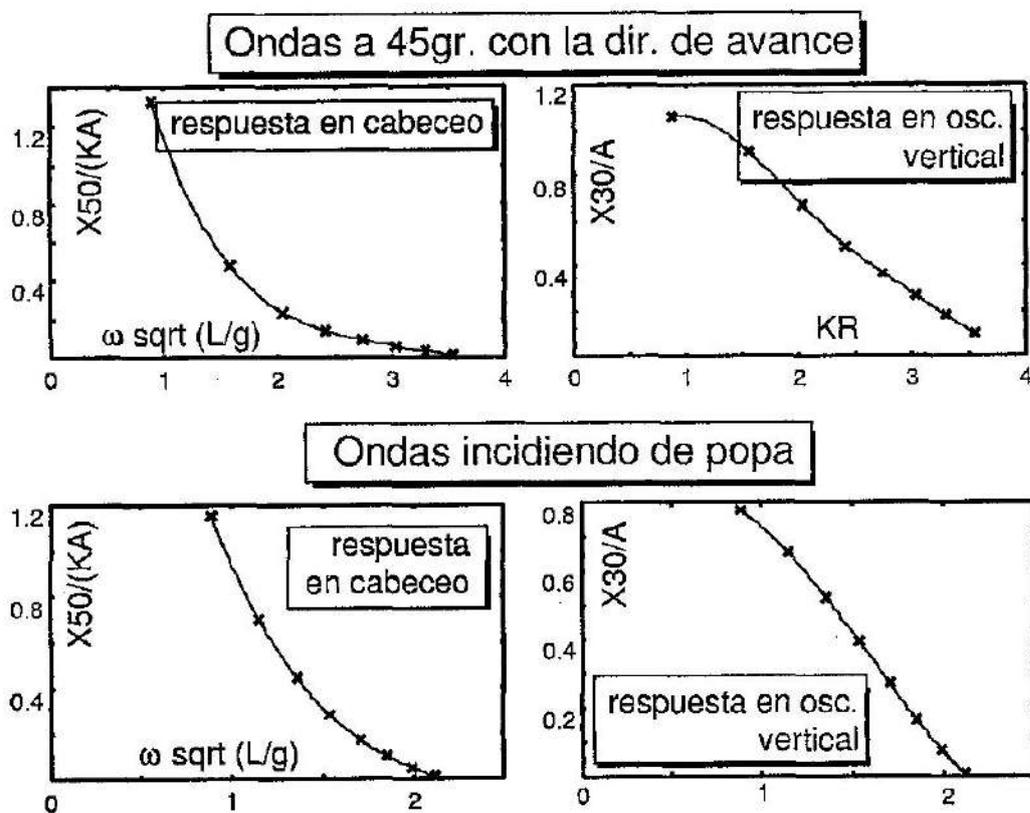


Fig. 4: Fragata. Funciones de transferencia en la fragata bajo quartering y following waves, modos heave y pitch.

rantemente debidas a los cambios en la flotación, los cuales, bajo longitudes de ola muy largas, se traducen en grandes amplitudes de movimiento. Además, para velocidades de avance moderadas, la celeridad de la ola es mucho mayor, por lo cual podemos suponer que el casco se comporta como si estuviera estacionario a medida que la ola lo va pasando. En consecuencia, el centro de masa de la nave se mueve casi como una partícula de agua al nivel de la superficie, esto es, describiendo una trayectoria cercanamente circular. Por otra parte cuando la frecuencia de encuentro es muy alta, las funciones de transferencia para pitch/heave, generalmente, disminuyen notoriamente. Ahora las fuerzas de flotación alternan muy rápidamente en signo a lo largo de la superficie mojada del casco. Esto, a pesar de la creciente importancia de los efectos dinámicos para frecuencias de encuentro elevadas, suele traducirse en una notoria reducción en la excitación bajo la acción de olas muy cortas. Además, de las figuras vemos la buena concordancia cualitativa con los ensayos de Smith. Estos ensayos han mostrado que el casco, en general, experimentará excitaciones significativas sólo cuando las longitudes de ola incidentes sean *mayores* que alrededor de $3/4$ de eslora de la nave (ver eg. [A.R89]). Por otra parte, bajo olas muy largas, la fase para el heave es $\delta_3 \approx 0^\circ$, esto es, el movimiento vertical está prácticamente en fase con el movimiento de la ola incidente. En cambio, la fase del pitch es $\delta_5 \approx +90^\circ$, indicando que la máxima rotación está desfasada alrededor de un cuarto de período. Por último, bajo quartering waves, las funciones de transferencia resultan algo similares que en el caso de following waves,

aunque el rango de frecuencias de encuentro es ahora relativamente menor.

5. Catamarán 2D. Método de elementos finitos

Para cascos alargados y oleaje de costado (a 90° con respecto a la dirección de avance), el problema puede considerarse aproximadamente bidimensional. El siguiente ejemplo corresponde al modo de resonancia más baja en un catamarán y es explicado en detalle en el libro de Ohkusu[Ohk96]. La sección de cada casco tiene una relación manga/calado de $B/T = 2$ y la separación de los ejes de cada casco es de $2P = 4T$ (ver figura 5). Sólo existen tres modos (ver figura 6) a saber, traslación lateral ("sway"), vertical ("heave") y rotación con respecto al eje de avance ("rolido").

El punto con respecto a este tipo de arquitectura es que, por supuesto, tiene un coeficiente de restitución muy grande con respecto al rolido, debido a su gran expansión en la dirección de la manga, pero por otra parte la "pileta" de agua encerrada entre los dos cascos tiene modos de resonancia que pueden desestabilizar hidrodinámicamente toda la estructura. Efectivamente, en las figura 7 y 8 vemos las curvas de masa agregada y damping (Nota: Los coeficientes

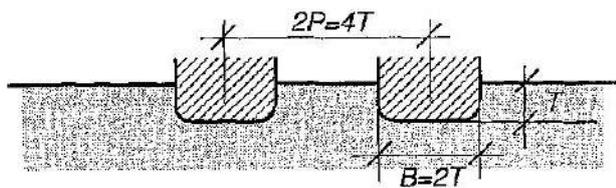


Fig. 5: Catamarán 2D. Geometría de una sección típica

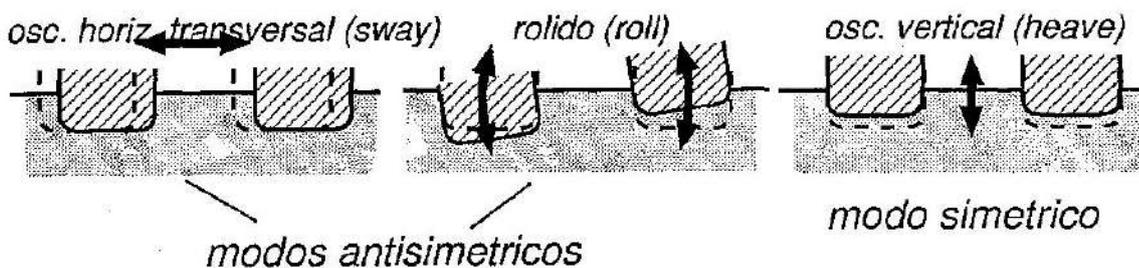


Fig. 6: Catamarán 2D. Modos de oscilación

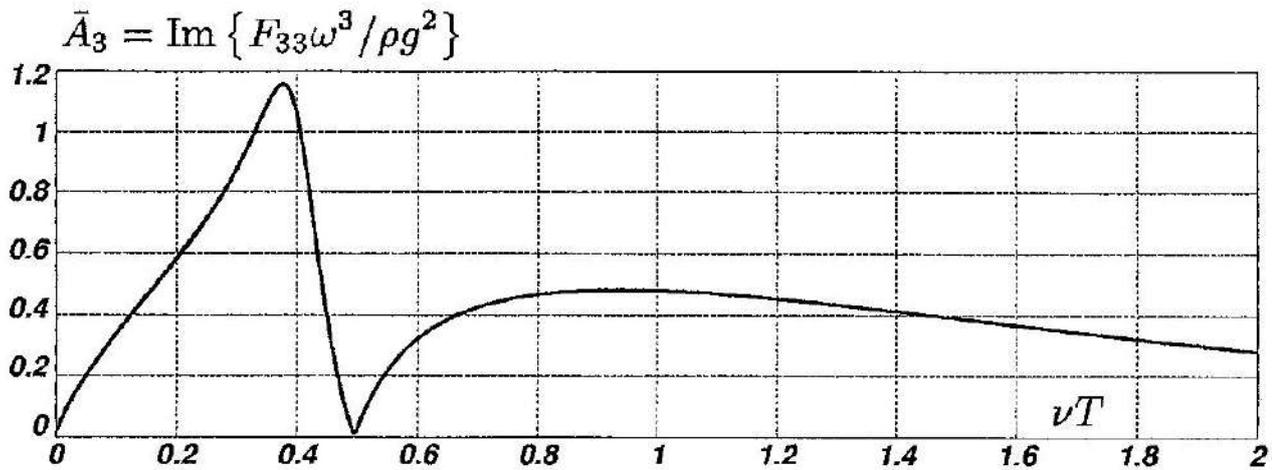


Fig. 7: Catamarán 2D. Amplitud de las ondas emitidas (damping) para oscilación vertical (heave).

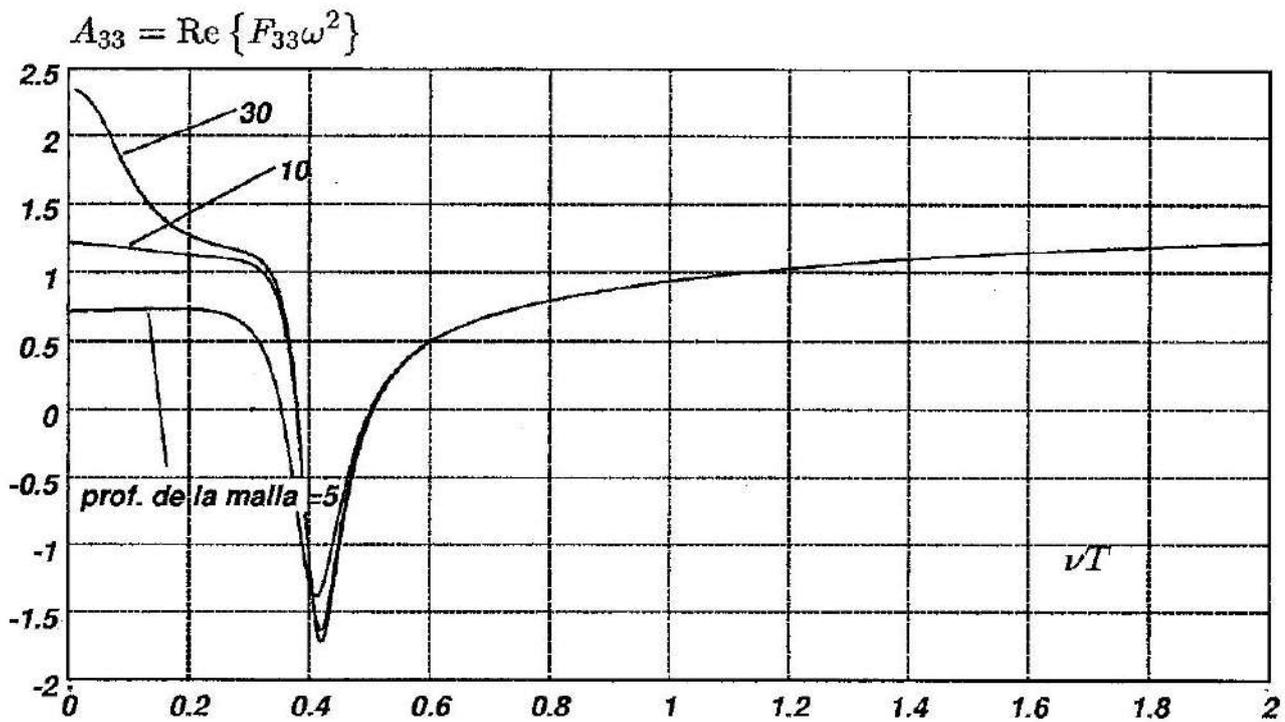


Fig. 8: Catamarán 2D. Masa agregada para oscilación vertical (heave).

F_{jk} son proporcionales a los T_{jk} y para problemas 2D puede demostrarse que el damping está directamente relacionado con la amplitud de la onda emitida \bar{A}_j . Vemos que al variar la frecuencia el sistema pasa por una resonancia donde la masa agregada toma valores negativos y el damping se hace nulo, lo cual es un evidente signo

de inestabilidad. Estos resultados coinciden muy bien con los presentados por Ohkusu[Ohk96].

Justo en la frecuencia de resonancia la "pileta" interior está en un modo donde la altura es constante. En realidad existe una familia de modos, en los cuales hay un número entero de semilongitudes de onda

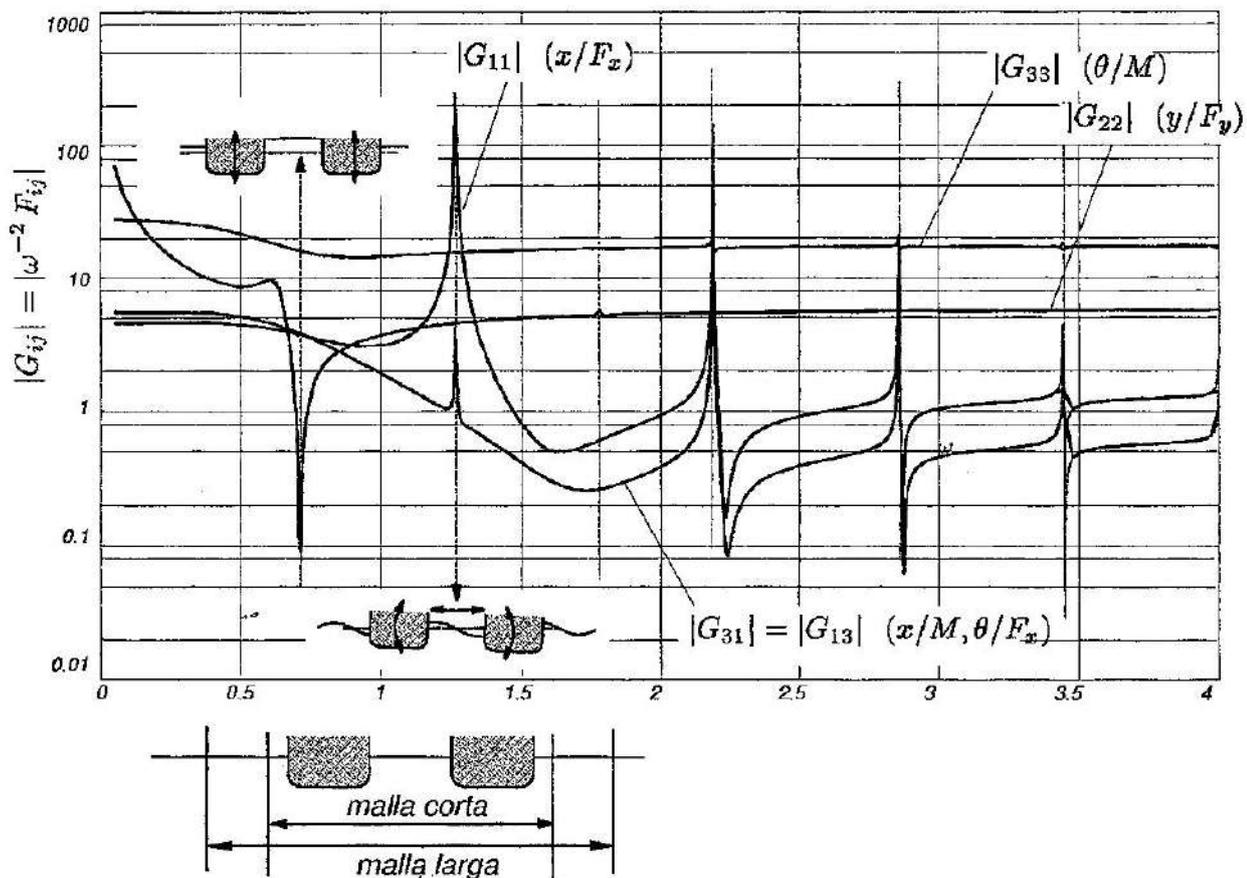


Fig. 9: Catamarán 2D. Curvas de respuesta. Se muestran superpuestos los resultados correspondientes a dos mallas diferentes de diferente ancho. Debido a la buena calidad de la condición absorbente utilizada, ambos resultados coinciden.

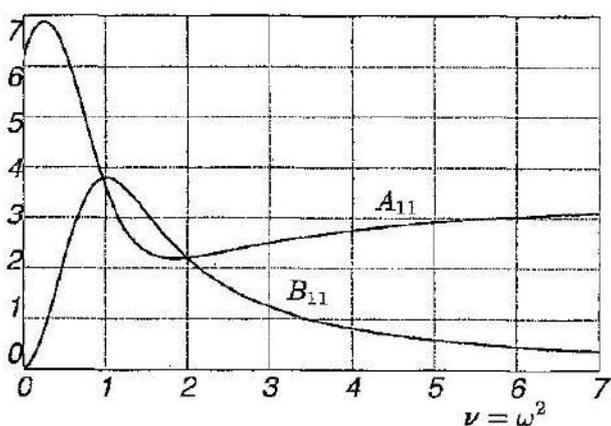


Fig. 10: Pila vertical. Masa agregada. ($L/R = 2$)

en la pileta, es decir $L = n/2(2\pi/K)$, donde L es el ancho de la pileta ($L = 2T$ para esta geometría). En la figura 9 vemos todas las funciones de transferencia en un amplio

rango de frecuencias calculados con dos mallas. En una la condición de contorno absorbente está ubicada en $y = 3.5T$ es decir a $1/4$ de manga de distancia del casco, mientras que en la otra la distancia al casco se ha incrementado a una manga ($y = 5T$).

6. Pila vertical. Método de elementos finitos

Ahora consideramos el caso de una pila cilíndrica de radio $R = 1$ oscilando horizontalmente en profundidad constante $H = 2$. Hemos calculado los coeficientes de masa adicional y amortiguamiento en un conjunto denso de frecuencias $0.1 < \omega < 10$. La condición absorbente fue ubicada a $r = 1.1$, es decir muy próxima a la pila (a un 10% del radio). En la figura 10 pueden verse los resultados. Obsérvese que las curvas

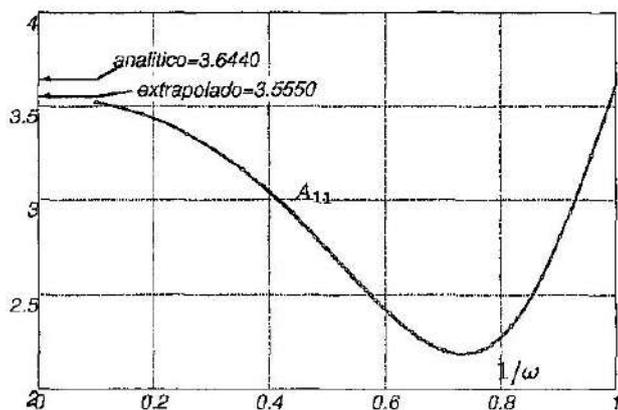


Fig. 11: Pila vertical. límite de la masa agregada para $\omega \rightarrow \infty$

no exhiben ningún tipo de oscilación, lo cual es una característica cuando la condición de contorno tiene un cierto grado de reflexión. Además los valores para $\omega \rightarrow 0, \infty$ pueden calcularse en forma cerrada o, a lo sumo, en forma de series ya que en esos límites la condición de contorno de superficie libre linealizada se comporta como Neumann y Dirichlet homogéneas respectivamente. El valor más bajo calculado fue $\omega = 0.1$ y la masa agregada correspondiente fue 6.2556, a ser comparado con el valor teórico $A_{11}(\omega \rightarrow 0) = 2\pi$. Por otra parte, para altas frecuencias se extrapolaron los valores obtenidos para frecuencias de hasta $\omega = 10$ en función de $1/\omega$ (ver figura 11) obteniendo un valor de $A_{11} = 3.5550$ a ser comparado con el valor obtenido por series de $A_{11}(\omega \rightarrow \infty) = 3.6440$.

7. Conclusiones

La Mecánica Computacional permite obtener resultados valiosos para la Hidrodinámica Naval. Sus aplicaciones van mucho más allá del mero cálculo de las olas o la resistencia producida por el avance de una embarcación. En este trabajo se introduce además la posibilidad de analizar numéricamente la estabilidad de una embarcación en presencia de olas externas y la reacción o respuesta de la misma.

La utilización de técnicas computacionales adecuadas (Métodos de Paneles y

Método de Elementos Finitos) permite en cada caso resolver con diferentes ventajas y precisiones diversos problemas específicos como queda evidenciado en este artículo.

El presente trabajo es sólo un comienzo de un largo camino a recorrer en donde los métodos computacionales pueden aportar soluciones o simplemente ayudas a la resolución de una amplia gama de problemas de la Hidrodinámica Naval.

8. Agradecimientos

El primer autor agradece a la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales el haberle otorgado el premio en Mecánica Computacional "Luis M. Machado" en el año 1997 y el haberlo invitado a publicar en estos Anales algunos de los trabajos en los que se encuentra abocado. Los tres autores agradecen a la Universidad Nacional del Litoral y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas por haber financiado esta investigación y al Centro Internacional de Métodos Numéricos en Ingeniería de la Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona, España, por ser el principal impulsor y motivador de las ideas aquí presentadas.

Referencias

- [A.R89] LLOYD A.R.J.M. (1989) *Seakeeping. Ship Behaviour in Rough Weather*. Ellis Horwood Limited (Chichester), 1989.
- [C.98] KRING D.C. (1998) Ship seakeeping through the $\tau = 1/4$ critical frequency. *J. of Ship Research* 42(2): 113-119.
- [D'E97] D'ELIA J. (1997) *Numerical Methods for the Ship Wave-Resistance Problem*. PhD thesis, Univ. Nacional del Litoral (Santa Fe, Argentina), 1997.
- [D'E97] NOBLESSE F. (1982) The green function in the theory of radiation and diffraction of regular water waves by a body. *J of Engineering Mathematics*, 16: 137-169.
- [GK90] GIVOLI D., KELLER J.B. (1990) Non-reflecting boundary conditions for elastic waves. *Wave Motion*, 12: 261-279.
- [H.C96] RAVEN H.C. (1996) *A Solution Me-*

thod for the Nonlinear Ship Wave Resistance Problem. PhD thesis, Technical University Delft.

- [J.88] ROMATE J.E. (1988) Local error analysis in 3-D panel methods. *J of Engineering Mathematics*, 22: 123-142.
- [JJE91] NOSSEN J., GRUE J. and PALM E. (1991). Wave forces on three-dimensional floating bodies with small forward speed. *J. of Fluid Mechanics*, 227: 135-160.
- [J.N78] NEWMAN J.N. (1978) The theory of ship motions. *Advances in Applied Mechanics*, 18: 221-285.
- [JP85] FALNES J., McIVER P. (1985) Surface wave interactions with system of oscillating bodies and pressure distributions. *Applied Ocean Research* 7(4): 225-234.
- [L.85] MORINO L., editor (1985) *Computational Methods in Potential Aerodynamics*. Springer-Verlag.
- [LT88] LENOIR M., TOUNSI A. (1988) The localized finite element method and its application to the two-dimensional sea-keeping problem. *SIAM J. Numer. Anal.*, 25: 729-752.
- [MJS98] STORTI M., D'ELIA J., IDELSOHN S. (1998) Algebraic discrete non-local (dnl) absorbing boundary condition for the ship wave resistance problem. *Journal of Computational Physics*, 146 (2): 570-602.
- [Ohk96] OHKUSU M. (1996) *Advances in Marine Hydrodynamics*. Computational Mechanics Publications, Wessex.
- [P.D87] SCLAVOUNOS P.D. (1987) A note on a galerkin technique for integral equations in potential flows. *J. of Engineering Mathematics*, 21: 101-114.
- [RW89] BECK R.F., WEBSTER W.C. (1989) Seakeeping and controllability. In Lewis E.V., editor, *Principles of Naval Architecture*, volume III. SNAME, 1989.
- [SDI98] STORTI M., D'ELIA J., IDELSOHN S. (1998) Computing ship wave resistance from wave amplitude with the DNL absorbing boundary condition.
- [SJ98] FINNE S., GRUE J. (1998) On the complete radiation-diffraction problem and wave-drift damping of marine bodies in the yaw mode of motion. *J. of Fluid Mechanics*, 357 (289-320).
- [YP98] HUANG Y., SCLAVOUNOS P.D. (1998) Nonlinear ship motions. *J. of Ship Research*, 42(2): 120-130.

Manuscrito recibido en octubre de 1999.

DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD NO EROSIVA EN SUELOS COHESIVOS EN CURSOS DE LLANURA POR INVESTIGACIÓN EXPERIMENTAL

Nora E. Pouey

Centro Universitario Rosario de Investigaciones Hidroambientales. Facultad de Ciencias Exactas, Ingeniería y Agrimensura. Universidad Nacional de Rosario.
Riobamba 245 bis, (2000) Rosario, Argentina

Resumen

Las investigaciones expuestas en el presente trabajo, han tenido como objeto de estudio la erosión hídrica en cursos de llanura sobre lechos cohesivos, para lo cual se definió un área de experimentación comprendida por tres cuencas de llanura del Sur de la Provincia de Santa Fe (Arroyo Saladillo, Arroyo Pavón y Arroyo Ludueña). Las cuestiones hegemónicas (hipótesis) fueron la determinación de la validez de la modelación experimental como el pronóstico más certero en la valorización de las erosiones y la posibilidad de regionalización de los parámetros involucrados en dicho proceso.

Abstract

This paper deals with the erosion processes in lowland water streams characterized by cohesive riverbeds. The main goal of the study was to analyze the validity of the experimental modelling for assessing the erosion process. In order to achieve three basins located in the southern part of the Santa Fe province (Saladillo, Pavón, and Ludueña) were selected. Moreover, the possibility of parameters regionalization was also analyzed.

1. Punto de partida

El trabajo de investigación emprendido en el CURIHAM (FCEIA-UNR) tiene índole teórica-experimental. El análisis teó-

rico, incidió sobre el dominio metodológico respecto a los procesos de erosión hídrica en cursos de llanura sobre lecho cohesivo: se procuró que el análisis teórico fuese lo más exhaustivo posible a fin de, por una parte, evitar trabajo experimental inútil y por otra, comparar y criticar las variadas hipótesis de base, siempre existentes en cada trabajo realizado.

Acto realizado con motivo de la entrega del premio "José S. Gandolfo" en Ingeniería Hidráulica, el 21 de noviembre de 1997.

Dicho estudio teórico permitió sistematizar los conocimientos sobre el fenómeno en estudio con la finalidad de posibilitar la definición de algunas cuestiones sobre la modelación experimental:

* Es la investigación experimental camino válido para el estudio del fenómeno erosivo en suelos cohesivos ?

* Cuáles son los ejes metodológicos para el diseño de un modelo experimental que resulte posible y eficiente ?

* Cuáles son las ecuaciones y/o expresiones que mejor representan el pronóstico de erosión en suelos cohesivos ?

La investigación experimental ha sido realizada en el Laboratorio de Hidráulica «Ing. Jorge Mosconi» de la Facultad de Ciencias Exactas, Ingeniería y Agrimensura de la Universidad Nacional de Rosario.

La primera etapa consistió en una recopilación de datos para la caracterización taxonómica del área en estudio, con el objetivo de investigar la posibilidad de regionalización de los parámetros de erosión. La segunda etapa consistió en el estudio granulométrico del muestreo en dicha región, con el objeto de comprobar si la descomposición del gramo cohesivo tiene incidencia en los parámetros de velocidad no erosiva. La tercera etapa comprendió el estudio de muestras regionales inalteradas en un canal vidriado, con el objeto de desarrollar metodología experimental que pueda tener en cuenta los diferentes factores físicos, químicos, mecánicos y mineralógicos intervinientes en el proceso hídrico erosivo.

A continuación se detallan las conclusiones, que a juicio de la autora, encaminaron el trabajo experimental en sus aspectos metodológicos:

* La evidencia experimental ha demostrado que tanto la erosión como la deposición de sedimentos cohesivos son controladas por la tensión de corte del suelo o velocidad no erosiva frente a la acción hidrodinámica del flujo. La posibilidad de un pronóstico erosivo basado en la determinación de una tensión de corte para la cual se inicia la erosión, o la tensión que ocasionaría un particular índice de erosión, y la tensión de la cual podría esperarse que cau-

sara un máximo estimado de la profundidad de erosión, presentan una gran disparidad en los resultados obtenidos en las investigaciones en función de los diferentes métodos utilizados para tal fin. Es difícil establecer comparaciones consistentes entre resultados de trabajos de investigación utilizando la resistencia al corte medida con veleta manual y el índice de plasticidad como parámetros para evaluar la erosión.

* En general, el trabajo en el campo de la erosión se ha concentrado en la correlación de alguna «velocidad crítica» o «tensión de corte crítica» con las propiedades fundamentales de la arcilla. Algunas de estas correlaciones fueron determinadas en base a ensayos de erosión de pequeña escala. Las definiciones de la tensión de corte crítica y del estado de falla del lecho son arbitrarias y se basaron exclusivamente en la observación visual y en el criterio del observador. Es difícil, por lo tanto, utilizar tal información para predecir la estabilidad de canales sujetos a valores altos del caudal durante cortos períodos de tiempo, o para predecir la profundidad de erosión de canales con caudal constante durante su vida útil.

* De las primeras investigaciones resultó evidente que las propiedades del suelo que controlan la erosión son demasiado complicadas para ser descritas mediante una simple clasificación en tipos o según la densidad en masa.

* La investigación básica de laboratorio se ha concentrado en dos clases de suelo cohesivo: 1) Arcillas consolidadas de media a alta resistencia; 2) Suelos blandos cohesivos que van desde lodos recién depositados a depósitos más antiguos de poca resistencia. A pesar de que las leyes básicas que gobiernan la erosión debieran ser lógicamente las mismas para ambos tipos de suelo, la filosofía y el tratamiento que tuvieron fueron diversos. Como se ve en las experiencias de Rahman (1967 .ref37), un amplio rango de tensiones de corte pueden provocar distintos grados de erosión.

* Las fuerzas de atracción interparticular, no son realmente constantes sino que varían dentro de un entorno. Existe

una posibilidad de que, debido a las heterogeneidades en el sistema de esfuerzos internos del suelo, algunas porciones del lecho son más resistentes a la erosión que otras porciones.

* Se ha ido mostrando en las conceptualizaciones teóricas que la resistencia al corte del suelo no es la única propiedad del suelo determinante en la erosión. Para arcilla de baja resistencia no se ha encontrado una correlación definida entre resistencia y erosión. Para arcillas de mediana a alta resistencia, la resistencia a la erosión parece incrementarse con el aumento de la resistencia, a pesar de que no se ha desarrollado una relación empírica definida.

* Algunos de los índices de erosión no transmiten con exactitud el estado del suelo en la superficie. El contenido de humedad superficial, la densidad, el hinchamiento potencial y la orientación de las partículas, medida con rayos X o microscopio electrónico, deberían resultar mejores índices.

* Un ensayo de erosión confiable parece ser un ensayo en un canal abierto en el cual la arcilla no constituye la totalidad del lecho, sino una parte significativa del mismo a través de muestras. Si fuera a canal completo, el lecho del canal debería ser depositado en un estado que representara de la mejor manera posible remodelar una muestra en el canal, pero los efectos del remodelado no se conocen completamente; pero se sabe que los enlaces interparticulares aumentan con el tiempo después del remodelado.

* La obtención de la velocidad no erosiva para suelos cohesivos deberá realizarse por medio de ensayos experimentales en laboratorio de hidráulica y para cada caso en particular.

* La obtención de la velocidad no erosiva por medio de alguna ecuación empírica ofrece en mayor o menor medida un grado de incerteza no recomendable para su utilización definitiva en proyectos de ingeniería. Puede ser una herramienta de primera aproximación.

* El proceso de erosión hídrica es temporal y espacial. El proceso de erosión

no se produce de manera aislada, es parte del conjunto de transformación erosión-sedimentación. Desde el punto de vista temporal es posible valorizar la actividad erosiva en tiempos geológicos, tiempos anuales, tiempos de eventos. Desde el punto de vista espacial, el proceso erosivo puede ser a nivel de región, de cuenca, de cauce o bien seccional.

* De acuerdo al objetivo del estudio el investigador o proyectista deberá seleccionar o definir el escenario espacio-tiempo y los niveles de escala correspondientes.

* La descripción completa de la estructura de un suelo cohesivo requiere de un conocimiento de las fuerzas interparticulares y del arreglo geométrico o textura de las partículas. Es casi imposible medir los campos de fuerzas que rodean directamente partículas de arcilla; en consecuencia, la textura es el principal foco en los estudios de suelos cohesivos. De dichos estudios, las fuerzas entre partículas parecen originarse de tres tipos diferentes de cargas eléctricas: enlaces iónicos (debidos a una deficiencia de electrones en las capas exteriores de átomos que componen las unidades básicas del suelo), enlaces de Van der Waals (debidos a alteraciones en el número de electrones en cualquier instante a un lado del núcleo atómico); y otros (incluye enlaces de hidrógeno y la atracción gravitacional entre dos cuerpos).

* La microestructura es importante desde el punto de vista básico fundamental que desde el punto de vista de la ingeniería, pero es útil como ayuda para comprender el comportamiento del suelo. El abordaje a través de la conceptualización de la microestructura resulta de particular importancia en los estudios de permeabilidad.

* La macroestructura, incluyendo la estatigrafía, de los depósitos de suelos cohesivos tiene una importante influencia en el comportamiento del suelo en la ingeniería práctica.

* Si los terrones son quebrados y reducidos a partículas elementales, el material se comporta como un medio particulado sin cohesión. Cuando se vuelve a agre-

gar agua, el material llega a plastificarse y a poseer una resistencia intermedia en relación con la resistencia del terrón seco. Si de nuevo se seca, la arcilla humedecida forma terrones resistentes y duros. El papel del agua en este fenómeno no ha sido completamente comprendido.

* La disminución de los esfuerzos efectivos, como quiera que se produzca, es el factor que más conlleva a provocar expansión, siempre que exista la posibilidad de que el suelo tome agua y transcurra el tiempo necesario para que el fenómeno se desarrolle; existen, sin embargo otros factores que influyen en la expansividad de las arcillas, aún cuando no varíen las cargas superficiales o aún que aumenten.

* Las arcillas dispersivas difieren de las arcillas ordinarias por su resistencia a la erosión, dado que contienen un volumen relativo de sodio disuelto en el agua de poro más alto. Las arcillas ordinarias tiene preponderancia de calcio y sodio en el agua de poros.

* El equilibrio de las fuerzas electroquímicas en arcillas ordinarias explica su conducta no erosiva. Sin embargo, en las arcillas dispersivas predominan los cationes de sodio en el agua de poros. Como el catión de sodio tiene una única carga positiva, si se compara con las cargas por calcio e iones de magnesio, ocurre un desequilibrio en las fuerzas electroquímicas. Dicho desequilibrio causa una repulsión entre partículas. Por consiguiente, las partículas de arcillas dispersivas reaccionan como grano y no como un agregado de masa de partículas. Como las partículas de la arcilla son muy pequeñas y tienen una baja masa, se desagregan fácilmente y son transportadas por el agua. Esto explica la sumamente baja resistencia a la erosión de estas arcillas.

* Las arcillas dispersivas son más fácilmente erosionadas por agua de baja concentración iónica como el agua de lluvia.

* Los estudios o pruebas mecánicas, tales como la curva granulométrica o los límites de Atterberg, no distinguen las arcillas ordinarias de las dispersivas. Se necesita la identificación de las arcillas dispersivas a través de pruebas específicas.

* La ruptura de partículas o pedazos de suelo, acontece bajo la acción de cargas dinámicas, las que provocan la destrucción por fatiga de las adherencias. El límite de resistencia a la fatiga es significativamente menor al límite de resistencia a la carga estática, por lo cual, para las estructuras en grupos, la resistencia a la fatiga es menor que para las unidas o ligadas. El paso de la cohesión normativa C hacia la fatiga para este tipo de suelos, se puede realizar con el coeficiente K_v .

* La heterogeneidad del suelo crea erosiones diferentes en algunos sectores, lo cual crea una no uniformidad complementaria, que incrementa las pulsaciones de velocidad en el fondo. Como consecuencia, la resistencia del suelo a la erosión disminuye.

* El suelo que permanece permanentemente bajo agua, es más estable a la erosión, que aquel que está sujeto a variaciones de la humedad, en tanto y en cuanto la variación de la saturación conlleva a la alteración de la estructura vincular y disminución de la cohesión. Por esta razón suelos iguales en zonas inundables se erosionan más durante una creciente, que los suelos en el lecho (para igualdad de profundidades y velocidades).

* La capacidad de intercambio crece con el grado de acidez de los cristales, es decir es mayor si el pH del suelo es menor; la actividad catiónica se hace notable, en general, para valores del pH menores que 7. La capacidad de intercambio también crece con la velocidad y concentración de la solución que circule por la masa de suelo (Raudkivi,1984,ref.38).

* La investigación por altas temperaturas (balance térmico) es dudosa, sobre todo en arcillas formadas por mezclas mineralógicas; sus resultados se hacen entonces de muy penosa e insegura interpretación, dado que las propiedades del conjunto difieren grandemente de las partes.

* Un problema que se presenta, en especial al investigador de campo, es el de encontrar un método para correlacionar los datos de ensayos con muestras de lugares geográficamente restringidos y extender los

resultados a una gran longitud de canal con requerimiento de ser mejorado. Las mediciones de campo de naturaleza cuantitativa, están limitadas en su exactitud por condiciones naturales altamente variables y por el entrenamiento y experiencia del observador. Por lo tanto los cálculos de los esfuerzos a los cuales están sometidos los suelos ensayados son, de ser necesario, hechos más con el propósito de reflejar en términos simbólicos el aumento o la disminución aproximada del esfuerzo de corte, que de intentar calcular, literalmente, los esfuerzos hidráulicos de corte reales. Se cree que de este modo es posible tomar parte en la solución de problemas prácticos de campo hasta que se disponga de métodos más precisos.

* Las velocidades críticas, tanto para erosión como para deposición, calculadas para una profundidad particular, pueden transformarse para otras profundidades distintas. Además, se sugiere que para pequeñas variaciones de la profundidad, el mismo valor de la velocidad crítica podría ser utilizado con suficiente exactitud.

* Ha sido demostrado que la resistencia al corte del suelo, determinada por los ensayos convencionales, no puede ser utilizada como parámetro único para definir la resistencia a la erosión. La resistencia a la erosión del suelo debe ser controlada por factores no considerados por las propiedades mecánicas generales.

2. Modelación experimental

Los modelos experimentales que se presentan en este trabajo, han sido desarrollado en el Laboratorio de Hidráulica «Ing. Jorge Mosconi» de la Facultad de Ciencias Exactas, Ingeniería y Agrimensura de la Universidad Nacional de Rosario, Argentina en el año 1992. Dichos modelos fueron aplicados en investigaciones para un área en estudio del Sur de la Provincia de Santa Fe, comprendiendo las cuencas del Arroyo Saladillo, del Arroyo Ludueña y del Arroyo Pavón. Los objetivos principales de dichas investigaciones fueron:

* Aplicación y adaptación del modelo experimental utilizado en el año 1980 para muestras del Río Paraná, para el pronóstico de erosión en suelos cohesivos en cursos en zona de llanura correspondiente al área en estudio

* Elaboración de un nuevo modelo experimental

* Posibilidad de regionalización de la velocidad erosiva

2.1. Algunos aspectos sobre la región en estudio

La región en estudio corresponde al área jurisdiccional del Comité de Cuencas Hídricas del Area Gran Rosario. Tiene como límites aproximados norte y sur los paralelos $32^{\circ} 40'$ y $33^{\circ} 32'$ de latitud sur respectivamente. Se encuentra enmarcada entre las cuencas interprovinciales, las del río Carcarañá al norte y el Arroyo del Medio, al sur. La Pampa Ondulada corresponde a una franja que se extiende paralela al curso del río Paraná, que ha sufrido un movimiento epirogénico positivo, es decir de levantamiento, posterior al depósito de los sedimentos que componen la formación pampeana, no habiéndose producido el mismo en forma uniforme, sino diferencial o sectorialmente. Está comprendida además entre la falla del río Paraná al este y al oeste de Tostado-Selva-Melincué, con un ancho aproximado en la parte norte de 200 km y 100 km en el sur, y una extensión de unos 700 km, existiendo otras fallas transversales y perpendiculares a aquellas, dos de las cuales son el río Carcarañá y el Riachuelo, los límites norte y sur del sector. Esos movimientos diferenciales, que se asimilaron a un teclado de piano, han influido en el avenamiento general del área, presentando además una serie de colinas de dirección oeste-este, llamadas lomas, y que son consecuencia de la erosión producida por las aguas de los cursos superficiales en los sedimentos pampeanos, originando amplios valles fluviales aterrizados, en los cuales entallaron sus cauces las serie de ríos y arroyos que surcan la subregión de oeste

a este, para desaguar en el río Paraná. Otros rasgos son la marcada horizontalidad (0,06 a 0,07 %), la barranca viva que se desarrolla desde el norte del Puerto San Martín hasta el Riachuelo. Su clima es templado, con temperatura media anual de 16°,5 y amplitud térmica entre promedios anuales de verano e invierno de 13°. Las precipitaciones están comprendidas entre los 800 y 1000 mm, con períodos de mayor concentración entre octubre y abril, y de mínima durante los tres meses invernales, siendo característico el mes de marzo, al registrarse los mayores valores. El balance hídrico no arroja déficit, sino por el contrario en algunos meses exceso, destacándose el mes de marzo en ese sentido.

2.2. Caracterización taxonómica, granulométrica y dispersiva de las muestras regionales

De acuerdo a la caracterización taxonómica de la región en estudio y aplicando el Test de Sherard, se presentan los resultados en el cuadro al pie de la página.

El problema fundamental de los métodos de análisis granulométricos basados en la ley de Stokes es lograr una suspensión de suelo en el que las partículas están totalmente dispersas, es decir, separadas unas de otras. Los errores que pueden originar la falta de esta condición superan por mucho a las diferencias que se obtienen entre los resultados de los diversos métodos que se emplean. La dispersión total solamente puede obtenerse por medio de una agitación prolongada de la suspensión de suelo en agua, al cual se añaden determinados productos químicos (por ejemplo: hexametáfosfato sódico, o bien el producto denominado comercialmente Calgon). La falta de una dispersión completa produce errores de consideración, ya que las partículas agrupadas caen a una velocidad que corresponde, no al diámetro propio, sino al del grumo. Parte importante de la arcilla puede quedar así clasificada como limo e

Cuencas del área en estudio

C U E N C A	A R E A (km ²)
Arroyo San Lorenzo	712
Arroyo Ludueña	700
Arroyo Saladillo	2744
Arroyo Frías	157
Arroyo Seco	180
Arroyo Pavón	3224
Laguna Melincué	983
T O T A L	8700

Curso en Estudio	Unidad Taxonómica Nro.	Caracterización de Sodio (%)	Tipología Dispersiva
Arroyo Pavón	3	47,5	Transición
	4	4,5	No dispersiva
	6	2,6	No dispersiva
	7	30,1	Transición
Arroyo Ludueña	4	4,5	No dispersiva
	5	20	No dispersiva
Arroyo Saladillo	1	2,8	No dispersiva
	2	3,9	No dispersiva
	3	47,5	Transición
	4	4,5	No dispersiva
	5	20	No dispersiva
	6	2,6	No dispersiva
	7	30,1	Transición

incluso como arena. Hoy se considera ya como indispensable la dispersión enérgica que individualice las partículas..

El método del hidrómetro es un método para obtener aproximadamente la distribución granulométrica de suelos en los cuales existe una cantidad apreciable de partículas inferiores al tamiz N° 200. El principal objetivo del análisis de hidrómetro es obtener el porcentaje de arcilla (porcentaje más fino que 0.002 mm) ya que la curva de distribución granulométrica cuando más del 12 % del material pasa a través del tamiz N° 200 no es utilizada como criterio dentro de ningún sistema de clasificación de suelos y no existe ningún tipo de conducta particular del material que dependa intrínsecamente de la forma de dicha curva.

Se realizaron en el Laboratorio de Hidráulica «Ing. Jorge Mosconi» del Departamento de Hidráulica de la F.C.E.I.A., 48 ensayos granulométricos en 12 muestras de diferentes cursos, profundidad y ubicación. Se utilizó el Método A, con concentraciones de dispersante al 4%, 8% y 12 %. Se realizaron pruebas en muestras de los tres cursos en estudio: Saladillo, Pavón y Ludueña. Se presentan los resultados obtenidos en relación a los ensayos anteriores.

Las pruebas de desagregación arrojaron la siguiente tipología:

MUESTRA	TIPOLOGIA s/ensayo
A.Saladillo - Tramo I - Aguas Arriba - Cascada	2
A.Saladillo - Tramo I - Aguas Abajo - Cascada	1
A.Pavón - Subcuenca Baja	2
A. Pavón - Subcuenca Alta	3
A. Ludueña - Emisario	3
A.Ludueña - Ruta. Nac.9	2

Ref: (1)no dispersiva (2)regularmente dispersiva (3)dispersiva

Como conclusiones de estos estudios es posible establecer:

- El análisis granulométrico de desagregación permite determinar un mejor ajuste del diámetro de partícula a incorporar en el cálculo teórico de la dispersión

- La posibilidad de regionalización del parámetro de velocidad erosiva en función de las unidades taxonómicas resulta imposible, lo cual queda comprobado por el comportamiento diferente de suelos correspondientes a la misma unidad taxonómica.

Series de Ensayos Nro.	% de arcilla (0.005 mm) sin dispersante	% de arcilla (0.005 mm) con 12% de dispersante	% dispersión	Tipología
1. AS.POL.L	26.5	32	89	Dispersiva
2. AS.POL.MD	12	34	35	Dispersiva *
3. AS.POL.MI	15	34	44	Dispersiva *
4. AS.C.AA	2	25.5	9	No Dispersiva
5. AS.C.AAr.MI	19	34	56	Dispersiva *
6. AS.C.AAr.MD	16	27.5	47	Dispersiva *
7. AS.C.AAr.MI 50 m	1	32	3	No Dispersiva
8.AS.C.AAr.MI 100m	1	40	2.5	No Dispersiva
9. AP.CB.L	13	25.5	51	Dispersiva *
10. AP.Sub.CAL.L	15	39	38.5	Dispersiva *
11. AL.E.MD	29	40	72.5	Dispersiva
12. AL.Rta. n°9. L	27.5	42	65.5	Dispersiva

2.3. Ensayos en canal experimental con estructura monolítica de muestreo

Esta tipología experimental ha sido desarrollada por investigadores rusos, y utilizada por primera vez en nuestro país en los estudios de erosión de arcilla para el Proyecto Paraná Medio - Cierre Sur Chapetón a cargo de la Empresa Agua y Energía Eléctrica (1980).

En esta etapa del plan de investigación experimental se ha aplicado el Modelo Experimental Monolítico a las muestras de los arroyos Pavón, Ludueña y Saladillo de la Pcia. de Santa Fe. Dicho modelo ha sido adaptado a las características del canal vidriado del Laboratorio de Hidráulica «Ing. Jorge Mosconi» de la Facultad de Ciencias Exactas, Ingeniería y Agrimensura de la Universidad Nacional de Rosario, y también en función del tamaño de muestreo con que se cuenta. Metodológicamente se han desarrollado las pautas que a continuación se detallarán y se han introducido algunas modificaciones provenientes de la experiencia adquirida durante el año 1980. Al respecto, en términos generales, se ha logrado transformar una metodología aplicada en ese entonces de forma mecanicista en una metodología experimental capaz de abarcar diferentes características físico-química de los suelos cohesivos. En síntesis es pasar de un estudio de arcillas confinadas (Proyecto Paraná Medio) a suelos cohesivos de cursos naturales (correspondientes a la zona de estudio elegida).

2.3.1. Metodología

La metodología experimental utilizada en el año 1980 ha sido desarrollada en base a la ejecución de las experiencias y siguiendo las recomendaciones de la normativa rusa, presente principalmente en la bibliografía:

1) Manual de Metodología para Ingeniería Geológica en el estudio de rocas. Tomo II. Universidad de Moscú.

2) «Depósitos fluviales». Rossinsky; Dbolsky; Editorial Ciencia; 1980.

Como pautas generales de ensayo, se ha de tener en cuenta:

- Las muestras deben ser inalteradas. Una vez extraídas, se deben cubrir con parafina, envolver en polietileno, transportar al laboratorio sin demora y guardar en condiciones que no admitan vibraciones, sollicitaciones mecánicas así como acciones de temperatura y humedad.

- Antes de iniciar los ensayos se cubren las muestras con parafina excepto en la capa superior de las mismas, dónde se va a experimentar la erosión y se las somete a un período de sumergencia no inferior a 24 horas.

- Las muestras se ensayan en un canal vidriado.

- Las muestras se sujetan al fondo del canal mediante un monolito y sobresalen por encima del mismo en 2 a 4 mm.

- Simultáneamente en el canal deben encontrarse dos o tres muestras iguales para obtener resultados dobles y evitar errores accidentales relacionados con la heterogeneidad de muestras, variaciones en el tratamiento de las mismas, etc.

- El período de ensayo no debe ser inferior a seis horas.

- Las velocidades del flujo deben variar desde el valor para el cual no se produce la deformación de la superficie de las muestras, hasta el valor con el cuál se produce la erosión de la misma.

- Finalizado el ensayo si el valor medio erosionado es menor que 0,2 - 0,5 mm, se considera que no existe erosión y se incrementa la velocidad para volver a ensayar.

- En el intervalo entre ensayos las muestras permanecerán con diagrama uniforme de velocidades por encima de las muestras.

- En canal debe tener un tramo de acceso a las muestras de longitud 1,5 a 2,5 m.

- Para mantener constante el tirante por encima de las muestras se hace variar la velocidad cambiando la pendiente del canal.

- El caudal es aforado mediante un vertedero triangular ubicado en el desagüe del canal.

- Las velocidades se determinan con el aforo de caudales o midiendo con micromolinetes.

- Para la determinación del perfil erosionado se establece un sistema de coordenadas sobre la superficie de la muestra. Se mide en una serie de puntos antes y después del ensayo mediante un asentímetro. Por diferencia se obtiene el valor medio erosionado.

- Para observar las características de la erosión se efectúa un registro fotográfico antes y después de cada ensayo.

- En el canal vidriado se fijará sobre las muestras un tirante de 10-15 cm y se medirá la velocidad promedio del flujo, la cual se considerará válida para la profundidad media. A continuación, utilizando este valor se calculará la velocidad media admisible para el tirante de un metro.

- El cálculo se hará según las fórmulas que aparecen en bibliografía mencionada anteriormente y que están basadas en datos experimentales y naturales para el diagrama normal de distribución de velocidades del flujo en profundidad. Las relaciones a utilizar son las siguientes:

Fórmula de Goncharov

$$\frac{V}{V_m} = \frac{\lg 16,7 \left(\frac{y}{\Delta} + 1 \right)}{\lg 6,15 \frac{H}{\Delta}} \quad (1)$$

donde :

V = velocidad a una distancia (y) desde el fondo

V_m = velocidad para un tirante de agua H

y = distancia desde el fondo

H = tirante de agua

DD = rugosidad de fondo

Fórmula de Numer

$$\frac{V}{V_m} = \left(1 - m \left(\frac{y + \Delta}{H} \right)^m \right) \quad (2)$$

donde :

$m = DD^{1/2} = 2.8 (g)^{1/2} / c$

g = aceleración de la gravedad

c = $(R)^{1/6} / n$

n = coeficiente de rugosidad de Manning

2.4. Experiencias y análisis de los resultados en la zona de estudio

En las figuras 1 a 4 se pueden observar los resultados obtenidos de los ensayos realizados en el Laboratorio de Hidráulica (Pouey, 1992 -1994) para los cursos en estudio: Pavón, Ludueña y Saladillo; y los resultados obtenidos en los ensayos realizados por Agua y Energía eléctrica para el Proyecto Paraná Medio - Cierre Sur Chapetón (Onipchenko, García, 1980). Como puede observarse no se registran prácticamente procesos erosivos en las muestras del área en estudio para el rango de velocidades que son posibles desarrollar en un canal vidriado. Por lo cual resulta necesario recurrir a otra forma de experimentación hidráulica de muestras de material cohesivo en el presente caso. Por comparativa de estudios, es evidente que los suelos cohesivos de la región superan el valor admisible de velocidad erosiva de 1,3 m/s para 1 m de profundidad, obtenido para las arcillas mioceánicas de Paraná Medio. Dicha situación comenzó a ser previsible del inicio de los ensayos sobre muestras en la región de estudio, dado que la situación de confinamiento en un caso (PPM) y las características mineralógicas (entre otras) de las muestras de la región en estudio, resultan totalmente diferentes. La apreciación anterior conlleva a la imposibilidad de regionalizar y normalizar parámetros erosivos para los suelos cohesivos.

Se plotearon los resultados obtenidos de los ensayos granulométricos para el A. Pavón y el A. Saladillo, calculando la velocidad no erosiva de fondo a través de la expresión de Mirstsjulava, versus valores medidos para la crecida del 86. Se pudo observar que los valores de velocidad ajustan en diámetros pequeños. Para diámetros obtenidos in situ como producto de la erosión en la zona aguas abajo de la cascada en el Arroyo Saladillo, que oscilan entre los 15 a 20 cm; el cálculo teórico se aleja considerablemente de lo que muestra la propia naturaleza. Cabe destacar que el interrogante resulta sobre si dicha deposición de material($D_{medio} = 15cm$) corresponde o no a

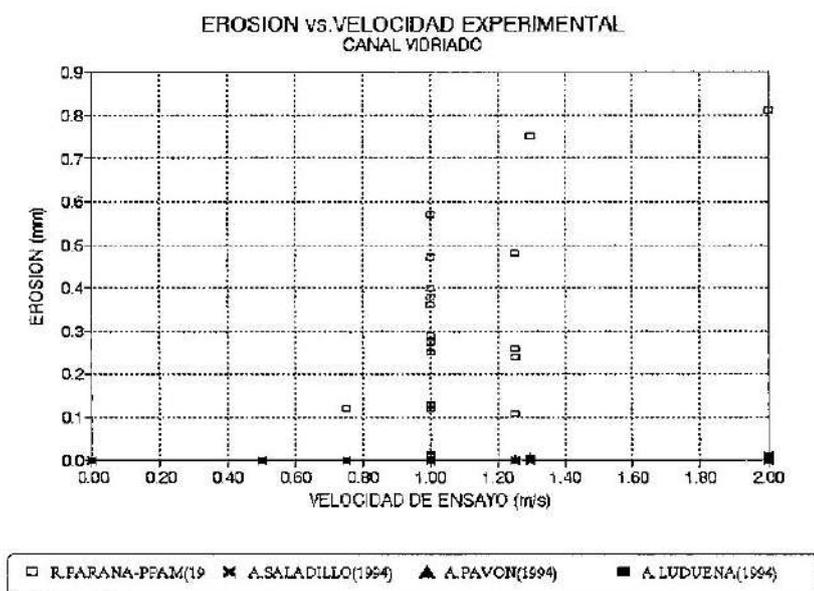


Figura 1. Modelo Experimental Canal Vidriado: Velocidad de ensayo vs. erosión

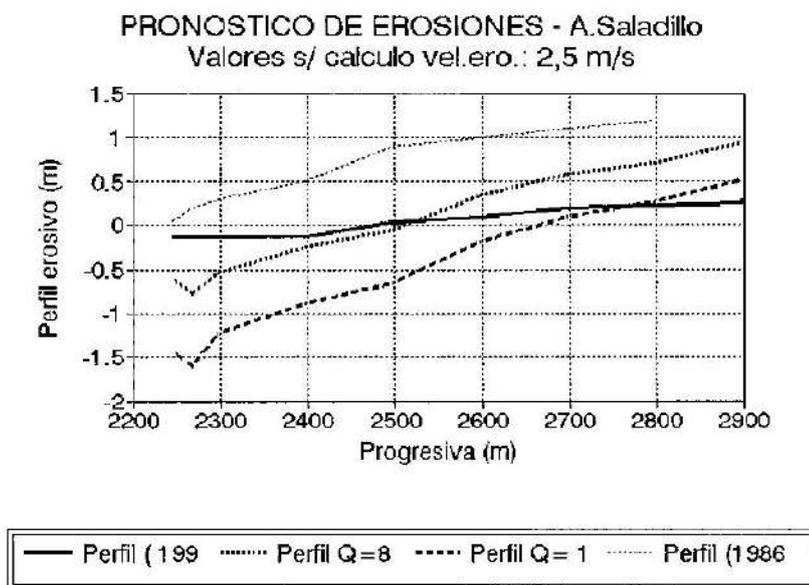


Figura 2. Pronóstico Erosivo utilizando el Modelo Experimental de Alta velocidad

la zona de chorro vertical de la cascada. De corresponder, la fórmula teórica de Mirstjulava, resulta una excelente herramienta de cálculo, dado que allí se desarrollan velocidades del orden de los 8 a 10 m/s.

Como conclusiones de esta parte del estudio experimental en canal vidriado con

estructura monolítica de muestreo, es posible establecer nuevas pautas metodológicas:

- El Modelo Experimental (MECVEM) es válido para suelos cohesivos confinados sometidos a descompactación y preferentemente con características dispersivas, dado que

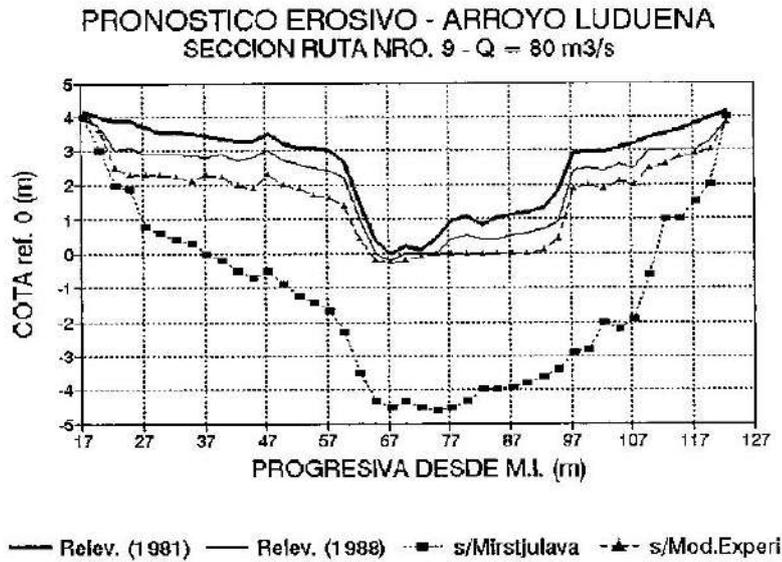


Figura 3. Pronóstico Erosivo utilizando el Modelo Experimental de Alta Velocidad

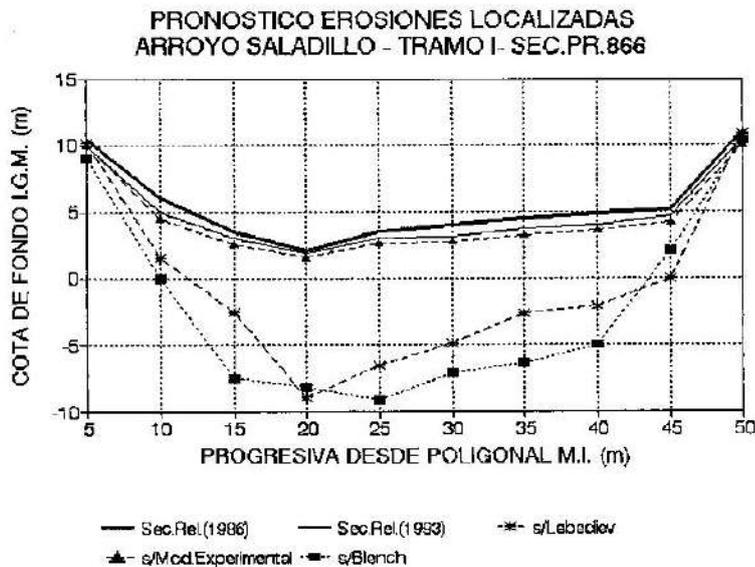


Figura 4. Pronóstico Erosivo utilizando el Modelo Experimental de Alta Velocidad

es posible su erosión a bajas velocidades del flujo en el canal.

- Cuando se aplican fórmulas empíricas de alta complejidad, por ejemplo Mirstsjulava u otra, (es decir que tienen en cuenta factores de ajuste, diámetro de partículas, etc) los resultados obtenidos en la determinación de la velocidad admisible de

erosión se alejan substancialmente de la velocidad erosiva real.

- En cuanto a la relación entre los valores obtenidos de erosión vs. el tiempo de sumergencia, se puede observar la imposibilidad de ajustar una ley funcional

- Resulta necesario el diseño de un nuevo Modelo Experimental para altas ve-

locidades, que permita evaluar la velocidad admisible de erosión para el muestreo de la zona de estudio.

2.5. Modelo experimental para altas velocidades

El presente ítem significa un avance en la investigación experimental en suelos cohesivos dado que permite realizar ensayos en muestras que por sus características físico-químicas, entre otras, no pueden ser erosionadas en un canal convencional de ensayo con estructura monolítica de muestras. Agradezco el trabajo conjunto con el Dr. G. Onipchenko durante el mes de mayo del año 1994, en el Laboratorio de Hidráulica «Ing. Jorge Mosconi» de la Facultad de Ciencias Exactas, Ingeniería y Agrimensura de la Universidad Nacional de Rosario, que permitió lograr el diseño y las pautas de operación del nuevo dispositivo de ensayos para suelos característicos de nuestra región.

2.5.1. Diseño

Para el diseño fue necesario recopilar y estudiar las características mecánicas de los suelos cohesivos de la zona en estudio, como así también los datos disponibles de aforos y relevamientos topográficos.

Estos aspectos permitieron acotar rango de velocidades de ensayo, tipo de registro experimental a utilizar, factibilidad de realización en un laboratorio de hidráulica manteniendo algunas pautas metodológicas anteriormente descriptas, válidas para todo estudio experimental sobre suelo cohesivo. A modo de ejemplificar la no alteración del suelo a ensayar. Por otra parte se realizaron numerosos cálculos hidráulicos correspondientes a fin de ajustar las dimensiones definitivas del modelo, de tal manera que no se produzcan alteraciones en la configuración hidráulica (remolinos) que distorsionen la distribución del flujo.

El MEAV (Modelo Experimental de Alta Velocidad) consiste en:

- Un dispositivo experimental se compone de una cañería que permite lograr

altas velocidades por medio de una alimentación que asegura una carga de presión hidrostática de 10 a 20 m.

- Dicha cañería de sección circular se transforma en rectangular en la zona de experimentación (donde se coloca la muestra de suelo cohesivo), terminando en un dispositivo aforador de caudales.

- Desde el punto de vista hidráulico, se tiene en cuenta la fórmula de Schlijting:

$$\frac{V}{V_m} = \left[1 - \left(\frac{y}{h/2} \right)^{3/2} \right]^2 \quad (3)$$

donde:

V_m : velocidad media (m/s)

y : altura descontando la rugosidad (m)

h : altura total (m)

- Aplicando dicha formulación en las condiciones del modelo experimental:

V_m : 5 m/s h : 5 cm

altura de rugosidad: 4 mm

y : 2,1 cm

reemplazando en 3, resulta por ejemplo para $V_m = 5$ m/s una $V = 0,26$ m/s (a nivel de la rugosidad)

- Estudiados los efectos hidráulicos en el modelo experimental se recomiendan las siguientes relaciones (ver Fig.5):

$l_1 = (D - h) \cdot 5$

$l_2 = 5 \cdot d$

$l_3 = (2 \text{ a } 3) \cdot d$

$h = 4 \text{ a } 5 \text{ cm}$

$c = 1,5 \cdot d$

$l = (1,5 \text{ a } 2) \cdot d$

$a = (0,6 \text{ a } 1) \cdot d$

donde:

d : diámetro de la muestra

2.5.2. Metodología

* Las pautas metodológicas para las muestras a ensayar son las mismas que las consideradas en el ítem anterior, cuando se trabaja en canal vidriado con monolito de muestreo.

* Cabe agregar, en el aspecto de medición, que en esta estructura se visualiza el arrastre de material cohesivo, con lo cual se da a ese valor de velocidad como la admisible erosiva.

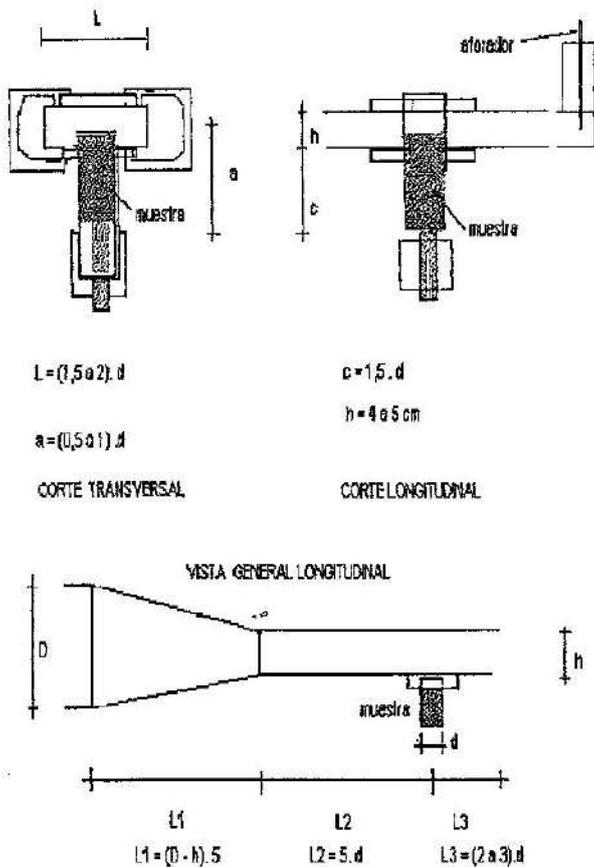


Figura 5. Esquema del Modelo Experimental de Alta velocidad (Pouey, Onipchenko,1994)

* De los datos disponibles correspondientes a los cursos de la zona de estudio, se seleccionaron perfiles transversales y de fondo en los cuales se contaba con mediciones realizadas antes y después de una crecida, y además en relación al muestreo de suelos.

* Esto permite una vinculación entre tipos de lecho - caudales - erosiones. La misma es sencillamente lo que permite el pronóstico erosivo, objeto de la presente tesis.

* Para el Arroyo Saladillo se analizaron los perfiles del Tramo I (Puente Molino Blanco - Cascada) y las secciones transversales a progresivas 889 y 1989. En el arroyo Pavón el perfil de autopista P08 y para el Arroyo Ludueña el perfil puente de la Ruta Nac.nro 9 L12.

* Para contrastar resultados se utilizaron las fórmulas empíricas de Mirstsju-

lava, Lebediev, Blench y Rosinsky (ver capítulo anteriores).

* La primera de alta complejidad como se ha demostrado anteriormente, y la segunda, dado que fue el punto de partida metodológico.

* En los gráficos siguientes es posible observar los resultados de los pronósticos erosivos utilizando diferentes metodologías.

* Evidentemente se desprende la confirmación de la hipótesis establecida que: la determinación de la velocidad no erosiva en suelos cohesivos a través de la modelación experimental produce el pronóstico más certero.

2.6. Conclusiones y recomendaciones

* Para el estudio de erosiones en cursos de llanura sobre lechos cohesivos, el modo principal de abordar el problema, es similar al correspondiente a los suelos rocosos, es decir, determinación de las velocidades no erosivas, y con su ayuda, determinar la profundidad límite de erosión.

* La obtención de la velocidad no erosiva para suelos cohesivos deberá realizarse por medio de ensayos experimentales en laboratorio de hidráulica y para cada caso en particular.

* Dentro de un contexto de complejidad, ya sea por los aspectos fisiográficos, geológicos y geomorfológicos que presentan los cursos de llanura sobre lecho cohesivo, el pronóstico erosivo constituye un desafío para los proyectistas e investigadores. Existen numerosas formulaciones empíricas para la cuantificación de dicho proceso, pero que difieren en sus resultados, dado que han sido producto de análisis en zonas específicas que a veces no corresponden a las características en las cuales son aplicadas.

* Teniendo en cuenta, lo antecedente, el estudio de investigaciones teóricas y experimentales más recientes, analizando su carácter determinístico o esatocástico, las metodologías empleadas, las expresiones propuestas para la evaluación de la erosión, permitió seleccionar especialmente, entre otros aspectos, el camino experimental y a

su vez determinar qué parámetros se evaluarían. Se seleccionó la formulación de Rosinsky, donde la erosión es función de la velocidad admisible correspondiente a un tirante de un metro, en contraposición de las formulaciones de Lebediev, Mirstsjulava, Blench, etc. , donde la erosión es función del diámetro de la partícula del suelo cohesivo. Esto contribuyó al cumplimiento de uno de los objetivos establecidos que es la justificación para la selección metodológica.

* La obtención de la velocidad no erosiva por medio de alguna ecuación empírica ofrece en mayor o menor medida un grado de incerteza no recomendable para su utilización definitiva en proyectos de ingeniería. Puede ser una herramienta de primera aproximación. Sin embargo, para los cursos de la zona en estudio se ha verificado que la sustitución del diámetro de partícula por el diámetro medio correspondiente a los trozos de suelo cohesivo de los depósitos de erosión observados in situ, ofrecen un excelente pronóstico erosivo.

* Se realizaron ensayos (en 48 muestras) granulométricos de desagregación y de dispersión de las muestras correspondientes a los cursos en estudio, lo que permitió determinar el diámetro de partícula a incorporar en las fórmulas. La contrastación de los resultados con valores medidos de erosión presentó una disparidad excepcional. Se comprobó que incorporando a dichas fórmulas el diámetro de las partículas observado en los depósitos del material erosionado insitu (aproximadamente $d = 20$ cm), los resultados prácticamente coinciden con los valores de velocidad aforados . Por lo cual los ensayos granulométricos de desagregación contribuyeron a reafirmar la premisa del rol en la caracterización del tamaño del suelo en la determinación de la velocidad vs. diámetro.

* Las unidades taxonómicas no brindan una buena base para los estudios químicos, de desagregación y de dispersión; obteniéndose una clasificación no correcta de arcillas dispersivas. Esto ha quedado demostrado por las investigaciones experi-

mentales realizadas en nuestro Laboratorio. Se realizaron ensayos de dispersión a través del Test de Sherad, como así también Test de desagregación, en las muestras en estudio. Los resultados obtenidos mostraron que no respondían a las características establecidas por las unidades taxonómicas, lo cual contribuyó a la imposibilidad de regionalización de los parámetros erosivos, segunda hipótesis establecida en las investigaciones expuestas en el presente trabajo de investigación. Por lo cual se recomienda realizar estudios específicos para cada situación en concreto e incorporar este aspecto como pauta metodológica en la modelación experimental.

* El empleo del Modelo Experimental utilizado en el año 1980 en el Proyecto Paraná Medio, fue adaptado a las condiciones del canal vidriado del Laboratorio de Hidráulica «Ing. Jorge Mosconi» de la FCEIA de la UNR y al tamaño de las muestras disponibles del área en estudio. De los estudios realizados se establecen las siguientes conclusiones:

- la resistencia a la acción del flujo de las muestras disminuye cuando aumenta la profundidad de dónde han sido extraídas las mismas. Las muestras más profundas se han desintegrado durante el período de sumergencia.

- se puede pensar que la descompactación que sufren las muestras al ser extraídas produce una alteración estructural que trae como consecuencia la disminución de la resistencia al flujo con el aumento de la profundidad de las muestras y la disgregación de las mismas durante el período de sumergencia. Cabe recordar, que para la comprobación de este supuesto, las muestras (PPM) fueron consolidadas bajo una carga de $4,5 \text{ kg/cm}^2$ equivalente al que soportaban en la realidad, obteniéndose en los ensayos iguales resultados que para las muestras no consolidadas. Por otra parte, las muestras de la zona de estudio, que se caracterizan por ser no confinadas, disminuyen su resistencia a la erosión en función del tiempo de sumergencia . Por lo tanto se deduce que la tendencia que se registra con

el aumento de la profundidad obedece a características estructurales y mineralógicas de las propias arcillas.

- se plotearon los valores de erosión vs. tiempo de sumergencia, correspondientes a muestras PPM (PC-25 y PC-24) y muestras regionales (L02 -P08 - SP869). No se puede establecer una ley funcional entre los valores obtenidos.

- para velocidad límites de ensayo en canal vidriado con estructura monolítica de muestreo de hasta 2 m/s, los valores de erosión registrados se pueden considerar despreciables en el caso de las muestras regionales.

* Dado que un gran número de factores físico-químicos controlan la erosión, debiera prestarse atención en duplicar de la mejor manera posible en el modelo las condiciones naturales. Para los cursos en estudio los valores de pH oscilan entre 7 y 7,5, por lo cual no resulta necesario modificar la calidad del agua de ensayo.

* Un ítem, respecto del cual se dispone de pocos datos, es el referente al efecto de la duración del flujo (características del hidrograma) sobre la estabilidad de los suelos cohesivos. Este punto ha sido analizado específicamente, constituyendo un soporte para la justificación teórica en relación a la pauta metodológica de la duración o tiempo de ensayo. Para los cursos de llanura estudiados, resulta válido un tiempo de duración de ensayo de seis horas, si se analiza en función de sus hidrogramas.

* Las conclusiones anteriores, llevaron a la necesidad de diseñar un Modelo Experimental de Altas Velocidades (MEAV), dado que las arcillas confinadas mioceánicas del Río Paraná presentan características diferentes a las de los cursos en estudio, hecho que permitió ir mejorando la visión mecanicista con la cual se había empleado el Modelo Experimental en Canal Vidriado con estructura monolítica de muestreo (MECAVEM) convirtiendo las pautas normativas en pautas metodológicas con justificación teórica.

* La aplicación del MECAVEM para los cursos del área en estudio fueron contrastados con valores observados y formu-

laciones empíricas, arrojando resultados preliminares satisfactorio.

* Los suelos que permanecen permanentemente bajo agua (muestras regionales en lecho), resultan más estable a la erosión, que aquellos que están sujetos a variaciones de la humedad (muestras regionales de márgenes), en tanto y en cuanto la variación de la saturación conlleva a la alteración de la estructura vincular y disminución de la cohesión. Por esta razón suelos iguales en zonas inundables se erosionan más durante una creciente, que los suelos en el lecho (para igualdad de profundidades y velocidades). Esto fue comprobado al analizar los resultados de erosión en las muestras regionales. Específicamente en el A.Saladillo, cabe destacar que los resultados obtenidos experimentalmente fueron contrastados con el pronóstico realizado por el estudio geológico y geotécnico, realizado por el Dr.M.Iriondo y Ing. M. Ramonell, para el Estudio del Tramo I, en el cual me desempeñé como Directora de Proyecto (CFIPT1AS, Volumen 2, 1993).

* Dicho modelo podrá ser mejorado con investigaciones futuras, en sus pautas metodológicas, como así también con la incorporación de alta tecnología de medición en laboratorio.

Bibliografía

1. ACKERS, P. and WHITE, W., «Sediment transport: New approach and Analysis», Journal of the Hydraulics Division, ASCE, Vol. 99 N° HY11, Proc. Paper 10167, November 1973, pp 2041-1060
2. ACKERS, P. and WHITE, W., Closure: «Sediment transport: New Approach and Analysis» by Ackers, P., and White, W.,(Proc. Paper 10167), Journal of the Hydraulics Division,ASCE, N° HY5,May 1975, pp 621-625
3. ALTOCHAEFFL A.G.: Discusión sobre «Erosión of Cohesive Soil», (Erosión de Suelos Cohesivos por Emmanuel Parthenaides, Journal of the Hydraulics Division, ASCE, Vol. 81, Nro. HY5, Proc. Paper 4454, Setiembre, 1965, p. 201
4. AMIN, M.I. and MURPHY, P.J., «Two Bed-Load Formulas: An Evaluation», Journal of the Hydraulics Division, ASCE, Vol

- 107, N° HY8, Proc. Paper 16448, August 1981, pp 961-972.
5. ANDERSON, A.G., «Distribution of suspended sediment in a natural stream», Transactions of American Geophysical Union, Vol 33, Pte. 2m 1942, 678-683
 6. ANDREW, E.D., «Measurement and Computation of Bed Material Discharge in a Shallow Sand-Bed Stream, Muddy Creek, Wyoming», Water Resources Research, Vol 17, N° 1, February 1981, pp 131-141
 7. ANTSYFEROV, S.M. y KOSYAN, R.D., «Sediments suspended in stream flow», Journal of the Hydraulics Division, ASCE, Vol 106, N° HY2, EUA, February 1980, 313-331
 8. ARIATHUARAI R. y ARULANANFAM K.: «Erosion Rates of cohesive Soils»; Technical Notes; ASCE; Nro. HY2; February 1978
 9. ASERSOSN A.C.: «Sediment Transportation Mechanics: Erosion of Sediment», (Mecánica del Transporte de Sedimentos), Journal of the Hydraulics Division, ASCE, Vol. 88, Nro. HY4, Proc. Paper 3195, pp. 109-127
 10. BEASLEY R. y SMERDON T.: «Critical Tractive Forces in Cohesive Soils» (Fuerza de tracción en suelos cohesivos). Agricultural Engineering, St. Joseph, Mich., pp. 26-29, 1961
 11. BAGNOLD, R.A., «An Approach to the Sediment Transport Problem from General Physics», U.S. Geol. Survey, Proc. Paper 422-I, USA, 1966
 12. BARFIELD, B.J., «Prediction of sediment profiles in open channel flow by turbulent diffusion theory», Water Resources Research, Vol 5, N° 1, 1969, 291-299
 13. BISHOP, A.A., Simons, D.B. and RICHARDSON, E.V., «Total Bed-Material Transport», Journal of the Hydraulics Division, ASCE, Vol 91, N° HY2, May 1965, pp 175-191
 14. BOGARDI, J.L., «European Concepts of Sediment Transportation», Journal of the Hydraulics Division, ASCE, Vol 91, N° HY1, Proc. Paper 4195, January 1965, pp 29-54
 15. BOGARDI J.L., «Sediment Transport in Alluvial Streams», Akadémiai, Kiadó, Budapest, 1978
 16. BOWLES E.: «Propiedades geofísicas de los suelos». Ed. Mc. Graw Hill, 1979.
 17. DUNN, I.S.: «Tractive Resistance of Cohesives Channels» Journal of the Soil Mechanics and Foundations Division, ASCE Nro. SM3, pp. 1-24, 1959
 18. FLAXMAN E.M.: «Channel Stability in Undisturbed Cohesive Soils». Journal of the Hydraulics Division, ASCE, Vol. 89, Nro. HY2, 1963
 19. FUENTES R, AGUIRRE PE J. y MONCADA A.: «Distribuciones de velocidad en flujo cargado de sedimentos». XVI Congreso Latinoamericano de Hidráulica. Chile. 1994
 20. GARCÍA M., ONIPCHENKO G., «Erosión en arcillas Proyecto Paraná Medio Cierre Sur Chapetón», Informe AyEE. 1981
 21. GONCHAROV V.: «Dynamics of channel flow»; Leningrad 19 2; Israel Program for Scientific translations, Jerusalem 1964
 22. GRISSINGER E. y ASMUSSEN L.: «Chanel Stability in Undisturbed Cohesive Soil» (Estabilidad de canales de suelos cohesivos no perturbados); Journal of the Hydraulics Division, ASCE, Vol. 89, Nro. HY5, Paper 3708, Noviembre, 1953, pp. 259-254
 23. GRISSINGER E.H.: «Resistance of Selected Clay System to Erosions by Water». Water Resources Research, Vol.2; Nro.1, pp.131-138, 1966
 24. HENESAL P.: «Le risque d'erosion hydrique des sols». Rapp. rech LPC, Ref. 3175. Spt-oct. France, 1987
 25. KAMPIUS J.W. y HALL K.R.: «Cohesive material Erosion by Unidirectional Current»; Journal of Hydraulics Division; Vol. 109; Nro. 1, January 1983.
 26. KUTI E. Y YEN C.L.: «L' affouillement des sols cohésifs»; Journal de Recherches Hydrauliques 14 (1976) Nro. 3
 27. KISELIEV A.: «Manual de Hidráulica», 1976
 28. METHA A.J. y PARCHURE T.: «Erosion of soft Cohesive Sediment Deposits»; Journal of Hydraulics Division; ASCE; Vol. III; Nro. 10; October 1985
 29. METHA A.J. y PARTHENAIDES E.: «Kaolinite Resuspension Properties»; Technical Notes; ASCE; HY4; April 1979
 30. MORRE W. y MASCH F.: «Experiments on the Scour Resistance of Cohesive Sediments», (Experimentos sobre la Resistencia a la erosión de Sedimentos Cohesivos), Jr., Journal of Geophysical Research, Vol. 57, Nro. 4, Washington D.C., Abril 1962, pp. 1437, 1949
 31. NIKURADSE J.: «Strommgsgesatze in Rauhem Rohrem. Forschg. Geb. d. Ing. Weswns»; Heft 361. 1933

32. PARTHENAIDES E.: «Erosion of cohesive soils» (Erosión de Suelos Cohesivos), Journal of the Hydraulics Division, ASCE, Vol. 91, Nro. HY1, Proc. Paper 4204, Enero, 1965, pp. 105-139
33. PARTHENAIDES E.: «The Present State of Knowledge and needs for future research on cohesive sediment dynamics»; Third International Symposium on River Sedimentation; The University of Mississippi; March, 1986
34. PARTHENAIDES E. y PAASWELL R.: «Erodibility of channels with cohesive Boundary»; Journal of the Hydraulics Division, ASCE, Nro. HY3, March, 1970
35. POUHEY N.E.: «Algunos aspectos sobre la erosión hídrica. Estudio del caso para escurrimientos difusos en suelos cohesivos»; Facultad de Ciencias Exactas, Ingeniería y Agrimensura, UNR, Rep. Nro. 1, Argentina, 1992.
36. POUHEY N. y PORTAPILA M.: «Methodological Aspects for an Environment Impact Evaluation of the Hidric Resources in Plain Zones. The Ludueña Stream Basin. Santa Fe. Argentina». International Conference on Integrated River Basin Development. Wallingford. Enland. Ed. Willey. Pag.229.,1994.
37. RAHMANN N.M.: « The Effect of Flowing Water on Cohesive Beds» , Contribution Nro. 55, , Zurich, Suiza, 1964, pp. 1-114
38. RAUDKIVI A.J.: «Erosion of cohesive soils»; University of Auckland, N.Z.; Hydraulic Research; Vol. 22; 1984; Nro. 4
39. ROSSINSKY K.I.: «Internal Currents in Rivers», Hidrologicheskie osnovy gidrotekhniki, Moskua. Akademii Nauk SSSR. 1950.
40. TEREENTIEV, L.I.: «Cálculo de las deformaciones del lecho por la constricción del mismo por ataguías», Trabajos de Hydroproyectos, Moscú, 1967
41. TORRENCE R.M.: Discusión sobre «Experiments on the Scour Resistance of Cohesive Sediment» (Experimentos sobre la Resistencia a la Erosión de Sedimentos Cohesivos) por Walter L. Moore y Frank D. Masch, Jr., Journal Geophysical Research, Vol. 57, Nro. 4, Waschington, D.C., Abril, 1962, pp. 1447-1449

Manuscrito recibido en febrero de 1999.

UN NUEVO CONDICIONANTE DE CARÁCTER ECOLÓGICO AL DISEÑO HIDRÁULICO DE DISIPADORES A RESALTO

Julio C. De Lio

Laboratorio de Hidráulica y del Ambiente. Instituto Nacional del Agua y del Ambiente.
Secretaría de Recursos Naturales y Desarrollo Sustentable. Presidencia de la Nación.

Resumen

El presente trabajo se refiere a la problemática desatada con motivo de la mortandad de peces ocurrida aguas abajo de la presa de Yacyretá en el año 1994. Se describe la evolución de los criterios de diseño de ingeniería para los aliviaderos de este tipo de obras, incluyendo la incorporación de soluciones novedosas tendientes a lograr la mayor seguridad y durabilidad de las mismas. Se analiza cómo el accidente con los peces plantea un conflicto entre los objetivos ingenieriles del diseño de los aliviaderos de crecida, vertederos y cuencos disipadores de energía a resalto, y la necesidad de garantizar la vida de los peces. Se plantea el desafío que significa desarrollar nuevos criterios de diseño para estas obras a fin de lograr una condición ambiental segura y sustentable.

Abstract

The present paper deals with a problem of fish mortality occurred downstream Yacyreta dam in 1994. The evolution of the classical hydraulic design criteria for this type of dam spillway is described, including the incorporation of original solutions in order to improve the structure security and durability. The conflict between the classical objectives of the engineering design, and the necessity of guarantee fishes survival, is analyzed. The challenge to develop new design criteria for this kind of dams, in order to get a safe and sustainable environmental condition, is pointed out.

Introducción

La Argentina con El Chocón, inicia la construcción de grandes presas en sus caudalosos ríos de llanura. La presa Binacional de

Salto Grande (realizada en la década de 1970) fue la primera construida de una serie de emprendimientos pensados durante décadas para los caudalosos ríos de la Mesopotamia argentina (Paraná y Uruguay).

Estas obras, por su magnitud, exigieron un cambio conceptual de escala para pensarlas y proyectarlas en condiciones óptimas, técnicas y económicas, y también en cuanto a su seguridad. En particular la problemática

Acto realizado con motivo de la entrega del premio "José S. Gandolfo" en Ingeniería Hidráulica, el 21 de noviembre de 1997.

sustancial se vincula al manejo de los formidables caudales que los dos ríos principales son capaces de transportar en épocas de crecida.

Tareas como el desvío y cierre del río en las sucesivas etapas constructivas, la evacuación de crecidas, la disipación de energía, plantearon un desafío a los proyectistas hidráulicos, a las empresas constructoras, y también a los laboratorios de ensayo que participaron activamente en la verificación y optimización de los diseños hidráulicos.

Salto Grande, Yacyretá, Corpus, Paraná Medio, fueron concebidas y proyectadas, por grandes consorcios de consultores internacionales que acreditaban vasta experiencia en obras similares realizadas en otros lugares del mundo.

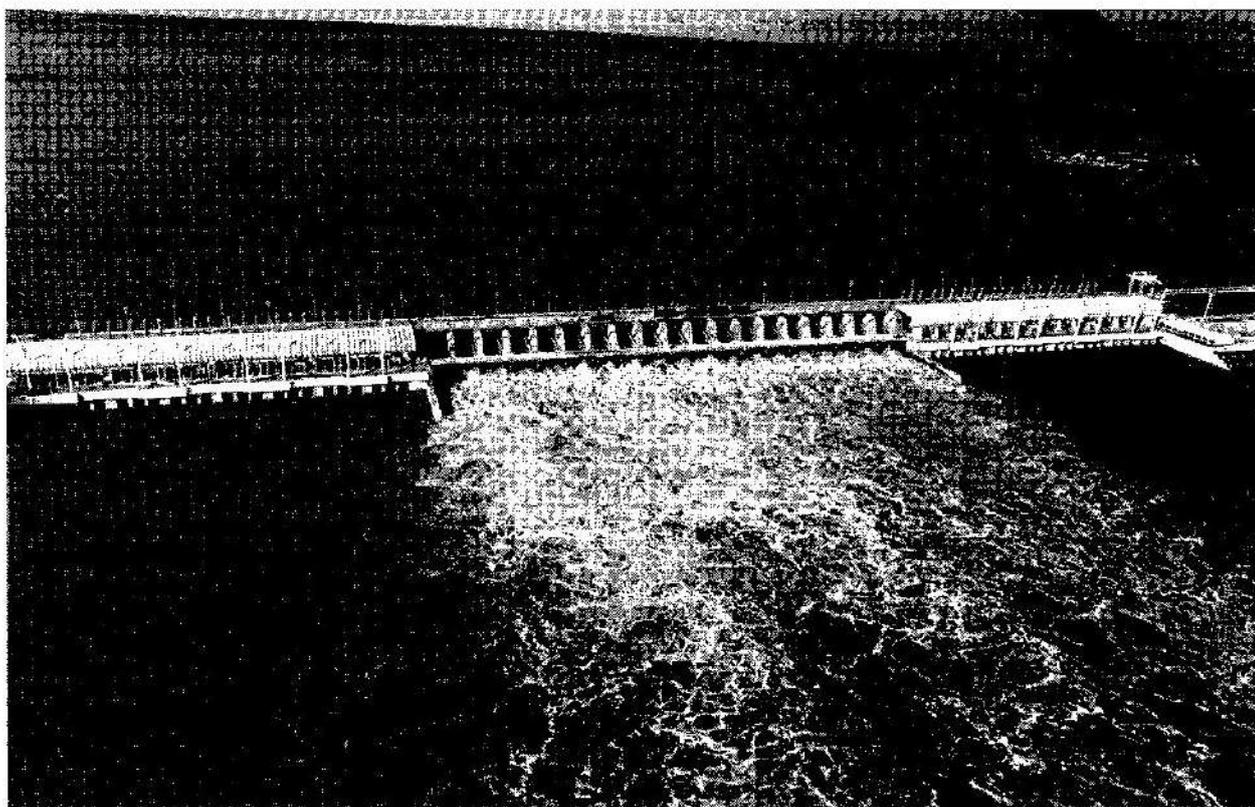
Dentro de esta problemática, este trabajo se refiere a un conflicto entre diseño hidráulico y ecología producido a partir de un accidente ambiental acaecido aguas abajo de la presa binacional de Yacyretá.

Antecedentes

El Laboratorio de Hidráulica y del Ambiente (LHA) del INA (ex INCYTH) en Ezeiza, y en conjunto con el Laboratorio de Hidráulica de la ANNP de Asunción Paraguay, a partir de 1979, con excepción de la esclusa de navegación, realizaron la totalidad de los estudios sobre modelo físico necesarios para la definición de las estructuras hidráulicas de la presa. En el LHA, con anterioridad (1972), se habían iniciado los estudios de la presa binacional de Salto Grande.

En ambos proyectos uno de los problemas más dificultosos y críticos por resolver, fue la disipación de la energía de las masas de agua que debían ser evacuadas a través de los aliviaderos de crecida de las presas (Fotografía 1).

En efecto, si bien estas presas son de bajo salto (desniveles menores de 25 m), durante las crecidas inmensos volúmenes de agua deben ser evacuados por sobre la presa.



Fotografía 1: Presa de Salto Grande. Evacuación de una crecida del Río Uruguay.

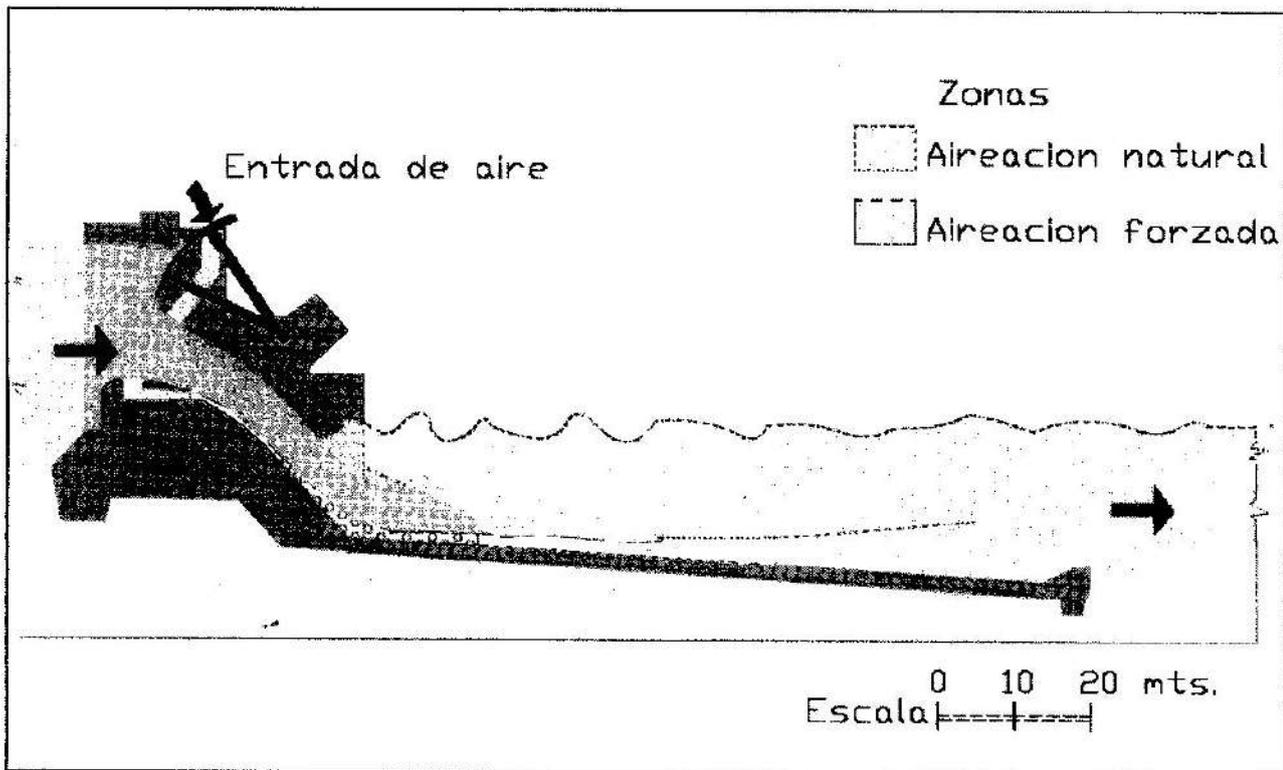


Fig. 1: Perfil del vertedero y dissipador de energía de Yacyretá (Brazo Principal).

Para ello deben disponerse obras de hormigón armado especialmente diseñadas (vertederos), capaces de permitir el sobrepaso del agua en condiciones de seguridad y estabilidad estructural, y sin producir elevaciones del embalse por encima de las cotas máximas admitidas para el resto de la presa.

Razones sustancialmente económicas indujeron a los proyectistas a diseñar vertederos estrechos, para la magnitud de los caudales líquidos a evacuar, con el resultado de que por cada metro de vertedero y a niveles normales de embalse, estas obras son capaces de evacuar más de 200 metros cúbicos por segundo de agua. No se tenían muchos antecedentes de obras semejantes, que hayan funcionado con grandes caudales de crecida.

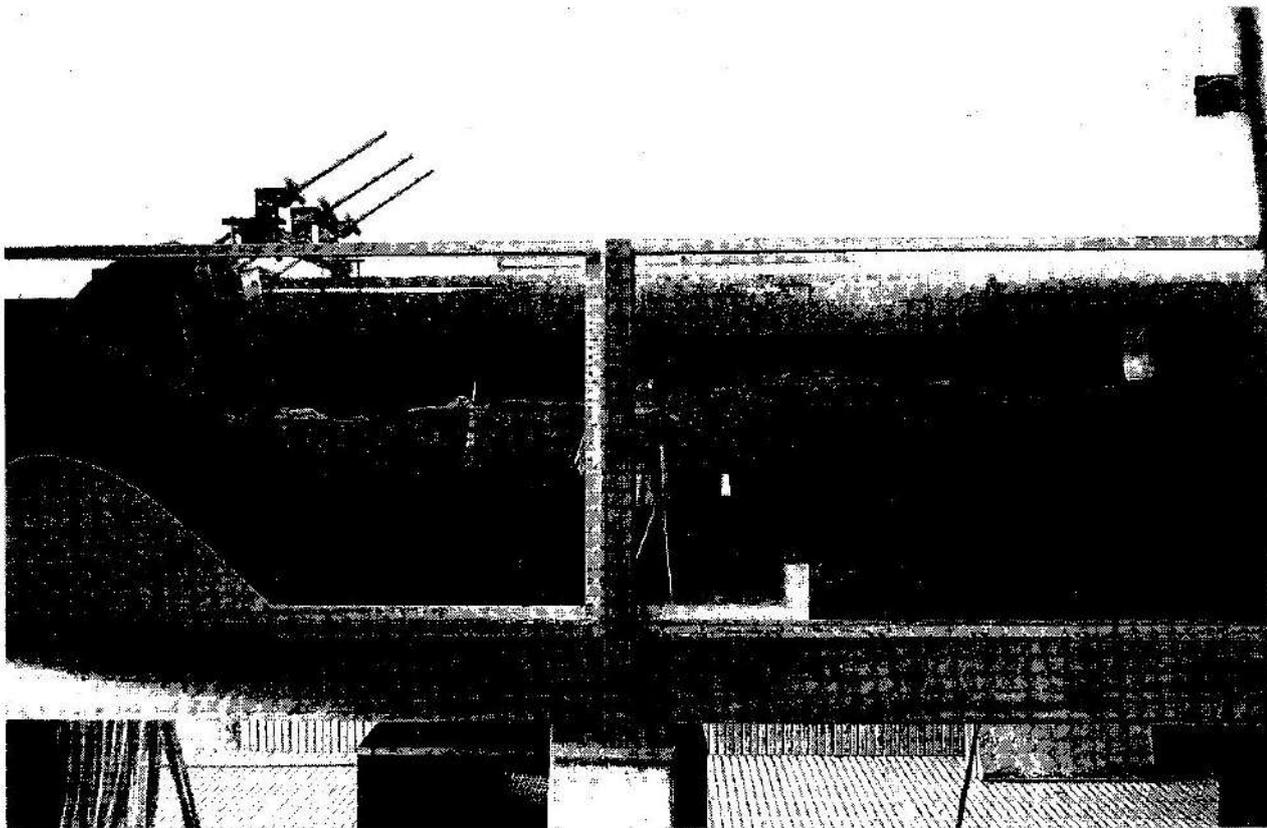
El problema planteado significaba la disipación de la energía cinética de láminas de agua de espesores cercanos a los siete metros, que se desplomaban hacia el pie del vertedero a velocidades del orden de 20 metros por segundo.

Disipación de energía

La forma clásica de disipar esta energía es generar un colchón de agua al pie del vertedero, para que a ésta se produzca a partir del impacto de la lámina vertiente con el colchón de agua. De esta forma el agua puede ser restituida al río sin producir impactos que afecten la estabilidad de la obra misma, o la del lecho, más allá de una distancia razonable dentro de la zona de implantación de la obra. En Salto Grande y Yacyretá esto se logró mediante la construcción de cuencos planos, horizontal o ligeramente inclinado, de hormigón armado.

En estos cuencos dissipadores se logra una transición abrupta y violenta entre el escurrimiento veloz de la lámina que ingresa y el régimen fluvial mucho más lento que egresa aguas abajo (Figura 1).

El fenómeno hidráulico que se produce se denomina resalto, y está caracterizado por la existencia de grandes remolinos que



Fotografía 2: Cuenco dissipador de Salto Grande. Modelo físico.

producen turbulencia a gran escala (macro-turbulencia), inestabilidad de la superficie del agua, y gran incorporación de aire a la masa líquida. La degradación de estos grandes remolinos, en lo que se denomina la cascada de energía, produce finalmente la disipación energética por fricción viscosa.

La naturaleza física del resalto es tan compleja, que la única forma, hasta el presente, de estudiar los aspectos relevantes que hacen al diseño, sólo puede lograrse mediante la hidráulica experimental. El estudio y la investigación mediante modelos físicos, constituyen las herramientas fundamentales a las que deben recurrir los diseñadores hidráulicos.

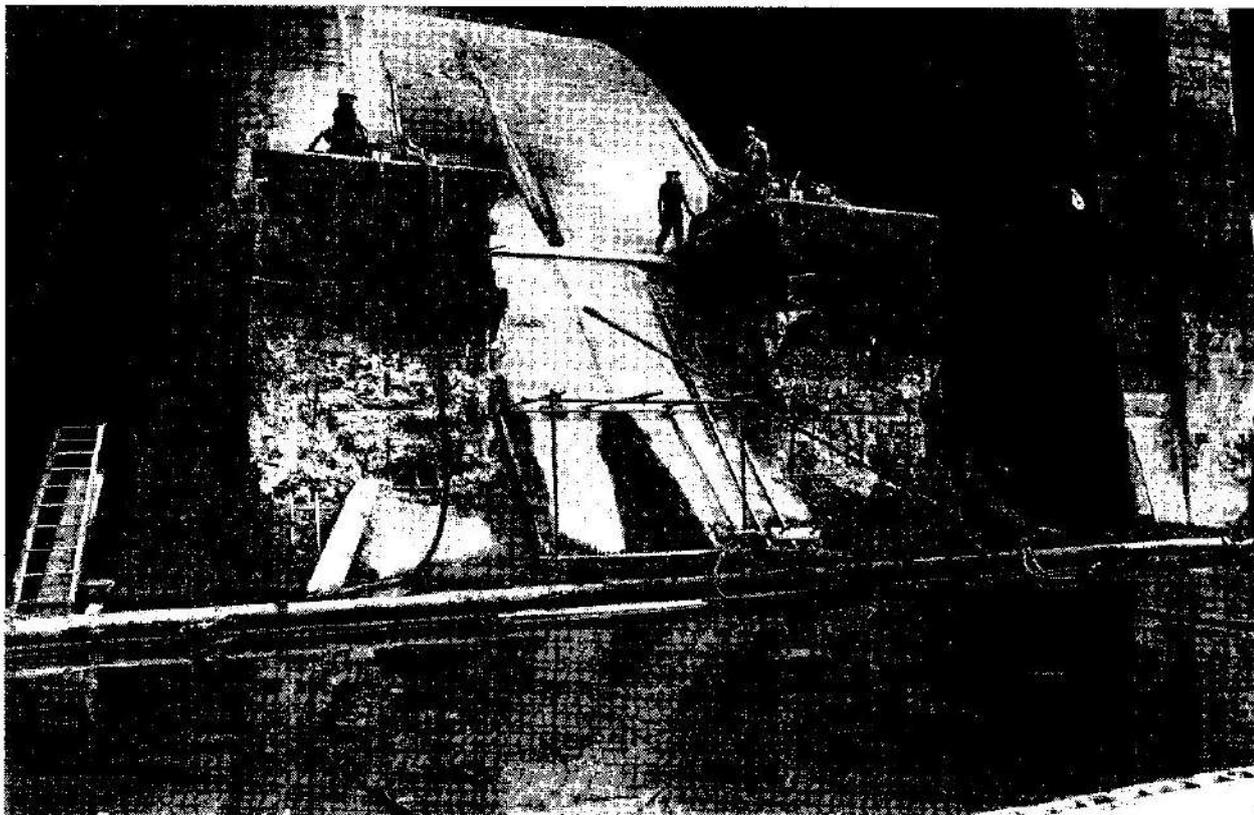
Daños producidos por la cavitación

En oportunidad de iniciarse el proyecto definitivo de los vertederos de la presa de Yacyretá, comenzaron a recibirse la primeras

y alarmantes noticias de daños estructurales producidos en el cuenco dissipador del vertedero de la presa de Salto Grande. Estos daños si bien no afectaban la seguridad de la presa, si obligaron a costosas reparaciones.

El LHA (Laboratorio de Hidráulica y del Ambiente) del INA, participó activamente en los estudios posteriores a estos hechos y fue uno de los primeros en identificar a la cavitación, un fenómeno conocido en la hidráulica de máquinas, como el origen de los daños. Todo este proceso fue acompañado por un acelerado desarrollo de las técnicas de medición, procesamiento estadístico e interpretación de datos provenientes del modelo, que al cabo de pocos años puso al LHA en un primer plano de la experticia en todo el mundo.

Este fenómeno, formación de burbujas de vapor de agua a temperatura ambiente, se produce en presencia de ciertas características del agua (presentes en condiciones normales) y a muy bajas presiones cercanas



Fotografía 3: Presa de Salto Grande. Bloques de caída erosionados por cavitación.

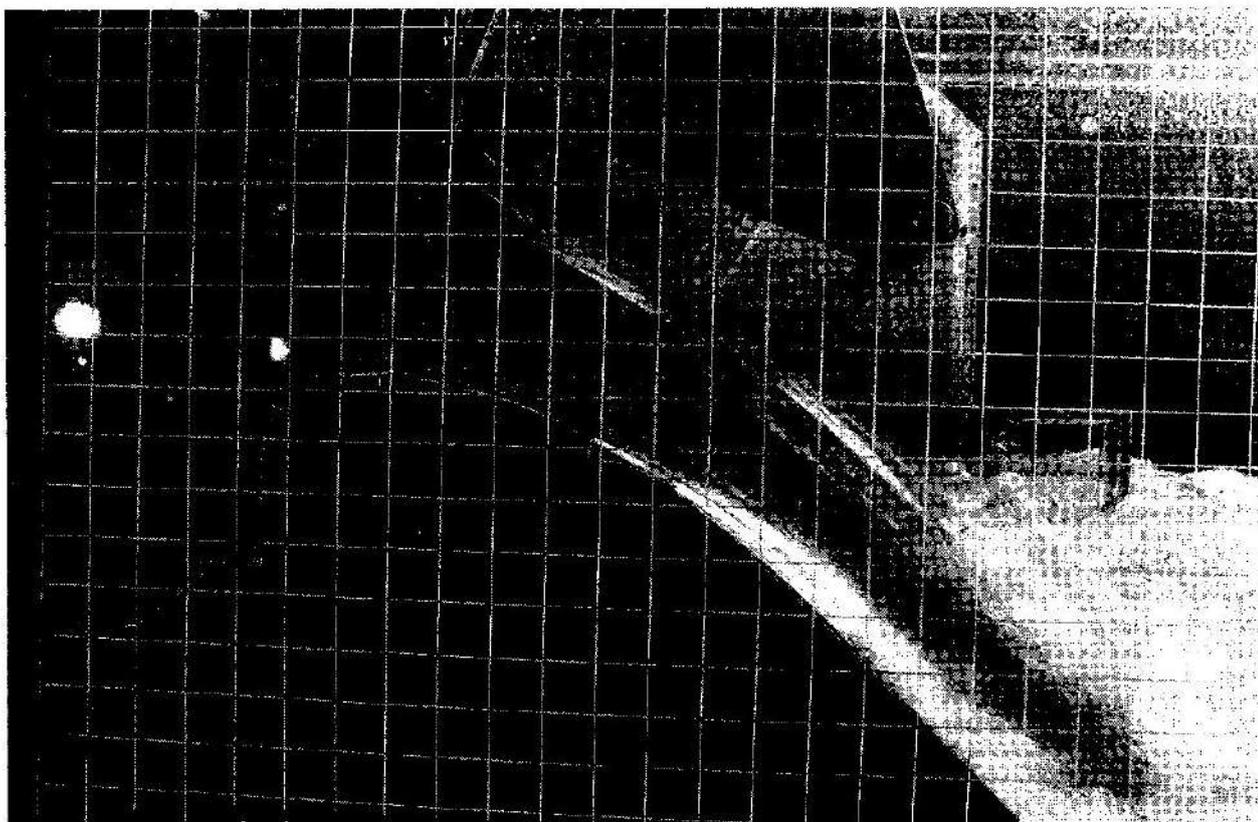
a la presión de vapor para esa temperatura. La destrucción de estas burbujas en lugares de mayor presión, si se localiza en el contacto con superficies sólidas, produce el arranque de partículas de dicha superficie y una rápida degradación de la misma.

Los cuencos amortiguadores a resalto plantean el riesgo de una cavitación de características singulares generada por los pulsos de presión que inducen los grandes remolinos (macroturbulencia). Allí, y sobre un punto de la superficie sólida, la presión puede alcanzar valores tan bajos y altos, rápida y sucesivamente, como para que se forme una burbuja de vapor y luego se destruya erosionando la superficie. Este riesgo es más intenso en el caso de recurrir a la inclusión de bloques de choque en el cuenco disipador que tienen la función de acelerar los procesos de disipación energética. En Salto Grande fueron demolidos grandes bloques disipadores erosionados por la cavitación (Fotografías 2 y 3).

El aire como medio de atenuar los daños por cavitación

Por estos acontecimientos, para Yacyretá se realizaron extensos estudios de laboratorio en los distintos modelos físicos a fin de optimizar las formas de las estructuras y las condiciones de operación de la obra. Se definieron los perfiles estructurales de manera de minimizar la causas generadoras de excesos adicionales de macroturbulencia que pudieran agregarse a la natural del resalto, y pusieran en riesgo la integridad y durabilidad de las obras. De esta manera se llegó a definir la geometría básica de los vertederos y sus cuencos disipadores.

Simultáneamente se empezó a probar, en Salto Grande, la posibilidad y la eficiencia de la incorporación forzada de aire en vertederos de baja caída. Las burbujas de aire arrastradas por la corriente de agua se necesitan cerca de la superficie de las estructu-



Fotografía 4: Presa de Yacyretá. Dispositivos aireadores en el vertedero.

ras, especialmente contra el piso en las partes profundas del cuenco. Este recurso conocido para otras aplicaciones, era inédito para vertederos de baja caída con relativamente bajas velocidades de escurrimiento.

También en este tema el LHA encaró acelerados planes de desarrollo para implementar en los modelos físicos las técnicas necesarias para el estudio experimental del problema. En algunos años se contó con medios, instrumentos de medición especialmente diseñados por el LHA, y experiencia suficiente para recomendar al proyectista de la obra, la aplicación de esta técnica a los vertederos de Yacyretá. Las burbujas de aire cerca de la superficie sólida en concentraciones no demasiado elevadas, permiten controlar y aún eliminar los riesgos de daños por la cavitación.

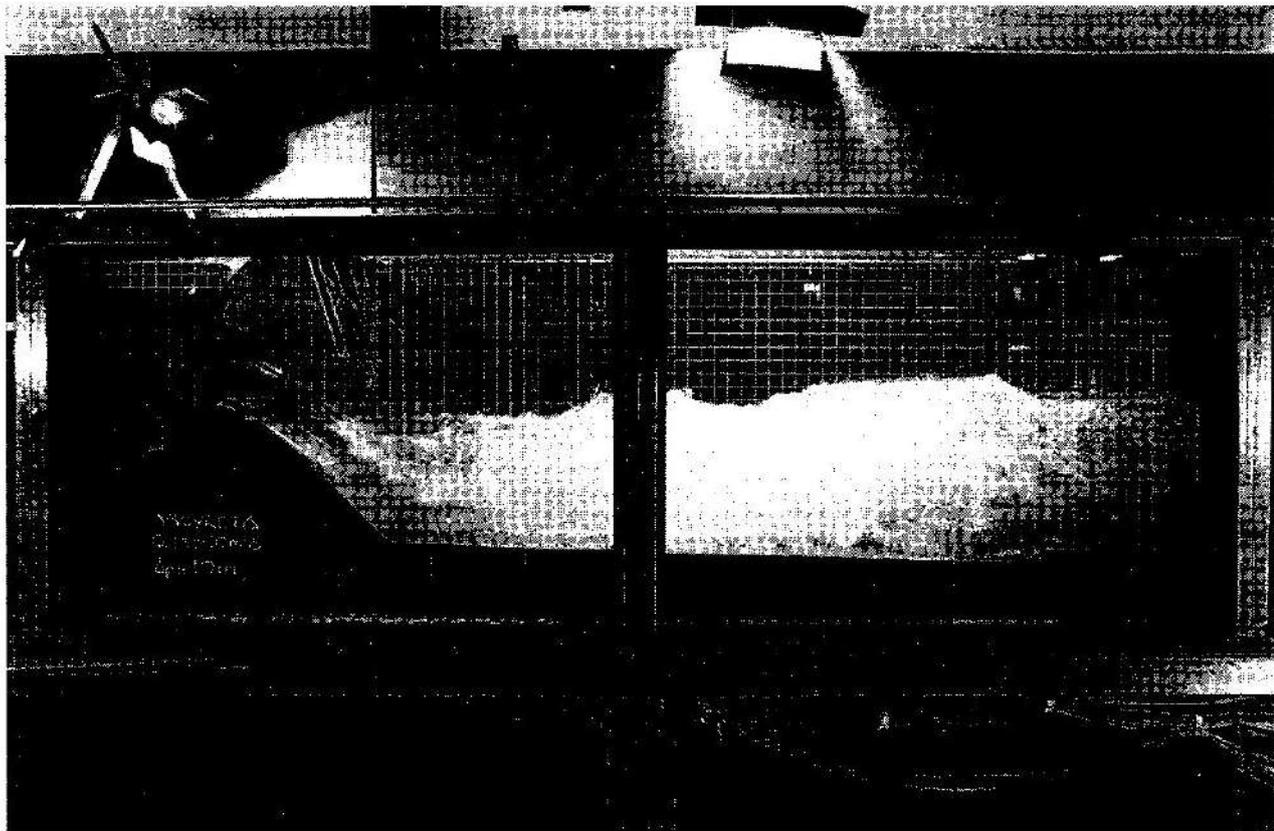
Así se llegaron a implementar, en los diseños definitivos de Yacyretá, rampas para la aireación forzada que permitían el ingreso de burbujas de aire que se desplazaban a lo

largo del piso en un tramo importante del dissipador. Estos dispositivos fueron considerados como elementos de seguridad adicional para las estructuras. De esta manera Yacyretá se convirtió en la primera obra donde este recurso fue adoptado en el proyecto original para su uso en forma continua y permanente (Fotografía 4 y 5).

Mortandad de peces en Yacyretá

Luego de varias etapas constructivas del vertedero del brazo principal del río en Yacyretá, a mediados de 1994 se alcanzó finalmente la condición de diseño donde el vertedero debe operar con aperturas uniformes de todas sus compuertas y los aireadores realizan su mejor aporte.

En el mes de octubre se dio esta condición de operación, y pudo observarse un óptimo funcionamiento del dissipador de energía. La macroturbulencia dentro del cuenco



Fotografía 5: Presa de Yacyretá. Cuenco disipador brazo principal. Modelo Físico.

era la mínima natural de un resalto ideal bidimensional en todo el ancho del disipador. El agua descargada desde el aliviadero hacia el río aguas abajo, presentaba un aspecto lechoso reflejando la intensa presencia de aire. Las condiciones de funcionamiento eran las ideales y las que intencionalmente se buscaron tan intensamente en los estudios experimentales, siguiendo los criterios de seguridad y durabilidad de la obra.

Unos pocos días después de que el vertedero comenzara a operar según las consignas establecidas, se empezaron a detectar abundantes peces muertos en el brazo principal del río aguas abajo de la obra. En pocos días más se confirmó el alarmante accidente ambiental producido con más de 120.000 peces muertos según la estimación que pudo hacer la EBY (Entidad Binacional Yacyretá) dadas las dificultades naturales de la zona afectada.

Luego del desconcierto inicial comen-

zaron a realizarse los estudios correspondientes, y expertos nacionales e internacionales determinaron que la causa de la muerte de los peces, que era conocida como "la enfermedad de la burbuja", se produjo por la formación de burbujas de nitrógeno dentro del caudal sanguíneo y en los tejidos conjuntivos de los peces. Esto necesariamente requiere que los peces se hallen sometidos a un ambiente sobresaturado de gases disueltos en el agua.

Las mediciones realizadas por la EBY confirmaron un alto grado de sobresaturación de gases y también de oxígeno en el agua, aguas abajo del vertedero, suficiente para producir el deceso de peces. Este fenómeno que en forma natural se disipa lentamente, y por consiguiente tiene una alta permanencia en el agua, se mantenía por muchos kilómetros aguas abajo de la presa.

Para producir la efectiva muerte de los peces, se conjugaron varios factores decisivos, la alta concentración de gases presen-

tes en el agua del río Paraná que ingresa al embalse luego de atravesar las cataratas (río Iguazú) y la presa de Itaipú (Alto Paraná), el masivo ingreso de aire que el vertedero proyectado induce, y las bajas profundidades de agua disponibles en el río que no proporcionan abrigo seguro a los peces contaminados con la sobresaturación de nitrógeno en sus cuerpos.

Los mecanismos de dilución de gases en el agua, que normalmente se realiza desde la superficie líquida, se intensifican severamente cuando se introducen burbujas de aire al agua y se las somete a altas presiones. Este es el caso de las burbujas que naturalmente introduce el resalto y los dispositivos aireadores, y que pueden alcanzar el fondo del cuenco por un cierto tiempo. En algunos sectores del fondo del cuenco de Yacyretá las presiones se incrementan a más de dos veces la presión atmosférica (más de 20 metros de profundidad).

Prioridad ambiental en el manejo de Yacyretá. Ecología y diseño

Esta situación ambientalmente inadmisibles para el proyecto, motivó una rápida respuesta de la EBY que recurrió a una operación de emergencia del vertedero tal que el ingreso de aire fuera substancialmente disminuido. Esto se logró mediante aperturas totales de algunas compuertas, el cierre de otras, y la clausura de los ingresos de aire previstos para las rampas de aireación del vertedero.

Esta condición de operación del vertedero contradice los principios rectores de operación de un vertedero como el diseñado, y perjudica severamente las cuidadosas medidas que fueron largamente estudiadas en los modelos físicos.

Simultáneamente se iniciaron en el Laboratorio de la ANNP de Paraguay y en el LHA del INA, intensos estudios tendientes a lograr, mediante modificaciones del perfil de

los vertederos, una solución de compromiso para asegurar la calidad del agua, garantizar la vida de la fauna íctica, y minimizar los riesgos de daños a las estructuras.

Este grave problema resulta un fuerte condicionante al diseño de disipadores a resalto. Los escasos accidentes que se habían producido con anterioridad en el mundo, vinculados a las presas, no lograron trascender con suficiente fuerza a los foros científicos y tecnológicos donde se debaten las técnicas y metodologías constructivas de las obras hidráulicas. No hay ningún incidente similar reportado en el país, ni en países como el Brasil que tiene muchísimas presas construidas sobre ríos similares y principalmente sobre el Paraná.

En los Estados Unidos de Norteamérica, donde el mismo problema se produjo en presas sobre el río Columbia, se están realizando en el presente, estudios experimentales probando soluciones que significan modificaciones sobre los vertederos y cuencos disipadores ya existentes.

En la región, a partir del accidente de Yacyretá, deberán revisarse las condiciones de funcionamiento de los aliviaderos de las obras pensadas para el río Paraná como la presa de Corpus y de Paraná Medio, también la interacción entre las mismas, a efectos de verificar y garantizar la calidad de agua del río respecto de esta nueva problemática.

El conflicto desatado entre las soluciones óptimas tradicionales y también las novedosas, conducentes a un adecuado comportamiento de los aliviadores de crecidas desde el punto de vista estructural, y aquellas necesarias para minimizar los impactos negativos que producen las presas sobre la vida de los peces, deberá resolverse en el futuro recurriendo al ingenio y a la experimentación en laboratorios, armonizando los factores a fin de lograr una condición ambiental segura y sustentable.

Manuscrito recibido en febrero de 1999.

ESTUDIOS RECIENTES EN QUIMICA ORGANOMETALICA

Norma E. Sbarbati de Nudelman

Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales,
Universidad de Buenos Aires. Ciudad Universitaria, (1428) Buenos Aires, Argentina.

Resumen

El *synton* "anión acilo" es una de las especies más buscadas por los químicos sintéticos para lograr *acilación nucleofílica* como complemento a la muy conocida y versátil *acilación electrofílica*. Por su alta inestabilidad fue denominado *elusivo e inaccesible*. El presente trabajo describe la forma de obtenerlo a partir de derivados organolíticos y CO, y atraparlo *in situ*, logrando de esta manera su utilidad sintética. Se describen estudios mecanísticos que prueban una transferencia electrónica como primera etapa determinante de la velocidad de reacción, y las evidencias experimentales para todas las etapas involucradas en el complejo esquema de reacción. Además, por primera vez se describe un intermediario *oxicarbeno* cuyo acoplamiento ocurre en un estado de transición *cisoides*. Por otro lado, por diversas metodologías, se logra direccionar la reacción hacia la obtención de una amplia gama de funcionalidades con altos rendimientos.

De similar manera se estudió la reacción de amiduros de litio con CO, generando el "anion carbamoilo", a partir del cual se sintetizaron funcionalidades diversas tales como formamidas, glioxalamidas, ureas, tartronamidas, etc. Se sintetizó por vez primera un agregado mixto "amiduro de litio-amina" que resultó ser un tetrámero doble, según indica su estructura obtenida por difracción de rayos X. También en estas reacciones se obtienen estructuras de *oxicarbeno* y se realizan cálculos teóricos a un muy alto nivel de complejidad.

Por último se describen nuevos estudios realizados con compuestos organometálicos de estaño y de cromo que permiten aplicaciones sintéticas distintas a las estudiadas previamente.

Abstract

One of the syntons that many synthetic organic chemists have looked for many years is the "acyl anion", to accomplish *nucleophilic acylation* as a complement to the very well known and versatile *electrophilic acylation*. The present paper describes its preparation from the reaction of organolithium compounds with CO and *in situ* trapping to generate a wide variety of functionalities. Mechanistic studies that prove that an electron transfer is the first slow step, as well as evidence for all the pathways involved in this complex reaction, are described. For the first time an *oxycarbene* intermediate is

described and coupling occurs in a *cisoid* transition state. By different approaches the reaction is leaded toward the production of a wide range of functionalities.

Similarly, the reaction of lithium amides with CO was studied, generating the "carbamoil anion" another synton that allows the synthesis of several nitrogenated carbonyl derivatives, such as formamides, glyoxalamides, tartronamides, ureas, etc. A lithium amide-amine "mixed aggregate" was synthesized for the first time and its structure determined by X-rays diffraction. Spectroscopic evidences for the existence of complex lithium carbamoil-lithium amides-dialquilformamides equilibria are given. Finally, recent studies with *organostannanes*, *Sn(IV)*, and *organochrommium*, *Cr(III)*, complexes are briefly discussed.

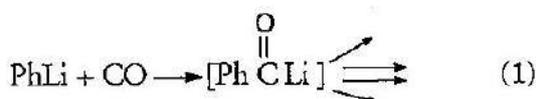
Introducción

Uno de los intermediarios claves que muchos químicos orgánicos sintéticos han buscado por muchos años, es una especie nucleofílica con carga *negativa*, el synton nucleofílico "anión acilo", que permita realizar **acilación nucleofílica**, como complemento a la muy conocida y fructífera: acilación electrofílica. Por otro lado, si el carbono negativo estuviera unido a un átomo de nitrógeno, se obtendría otro poderoso agente acilante, el "anion carbamoilo" que sería una vía útil para obtener compuestos con la funcionalidad amida y otros derivados nitrogenados carbonilados.



El contraión más adecuado sería un metal alcalino, reconocidamente electropositivo, y la forma más sencilla de producir dicho synton sería a través de la reacción de un compuesto organometálico con **monóxido de carbono**, CO.¹ Uno de los primeros intentos de preparación del anión *fenilacilo* lo realizamos con el grupo del Prof. George Whitesides en el Massachusetts Institute of Technology (M.I.T., Cambridge, U.S.A.), (ec. 1). La mayor dificultad de esta estrategia es la muy alta reactividad del intermediario que, siendo a la vez, un compuesto carbonílico y un reactivo organolítico, da lugar a una serie de reacciones paralelas produciendo varios productos. Se estudiaron cada una de ellas mediante diversas técnicas y se publicó un largo trabajo con la conclusión: "La reacción

es mecanísticamente muy interesante, pero sintéticamente "unappealing".²



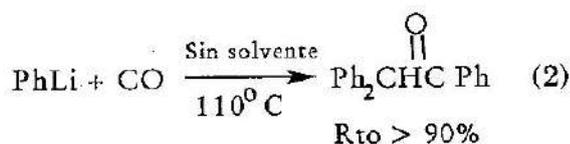
A principios de la década siguiente, un muy reconocido químico teórico, el Prof. R. von Schleyer, realiza cálculos teóricos sobre el synton PhC(O)^- y a partir de sus resultados concluye: "El anión PhC(O)^- es tan inestable termodinámicamente, que resulta totalmente *inaccesible* como un intermediario útil para síntesis orgánica".³ Por esta característica de su alta inestabilidad, el anión acilo fue denominado uno de los intermediarios más *elusivos* en química orgánica, y dada esta dificultad en la década del '80 se desarrolló la metodología llamada "umpollung" y los "carbonilos enmascarados" que logran la transformación deseada, pero con más etapas que las que llevaría la acilación nucleofílica directa.

Inserción de CO en la unión C-Li

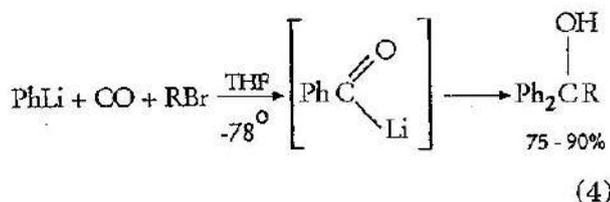
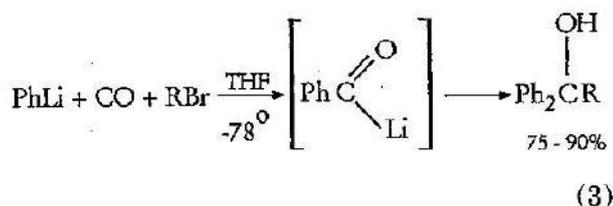
Aplicaciones sintéticas

De regreso a la Argentina, y luego de un corto pero significativo paso por el Instituto Nacional de Farmacología donde se establecieron los fundamentos para la evaluación científica de la estabilidad de los medicamentos, retomamos en la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (UBA), el estudio de la reacción $\text{PhLi} + \text{CO}$. Se examinaron diversas variables experimentales, tales como: solvente, tiempos de reacción, temperatura, estado de agregación, etc. y se

lograron condiciones para la obtención de un único producto (ec. 2)



Por otro lado, modificando las condiciones de reacción, es posible direccionar la reacción hacia la formación de productos diversos. (ecs. 3-5). La realización en una sola etapa y único reactor de reacción ("one pot-one step") de reacciones de construcción C-C y de funcionalización, obteniendo compuestos con alto valor agregado en altos rendimientos, mostró el interesante valor sintético de esta reacción.⁴

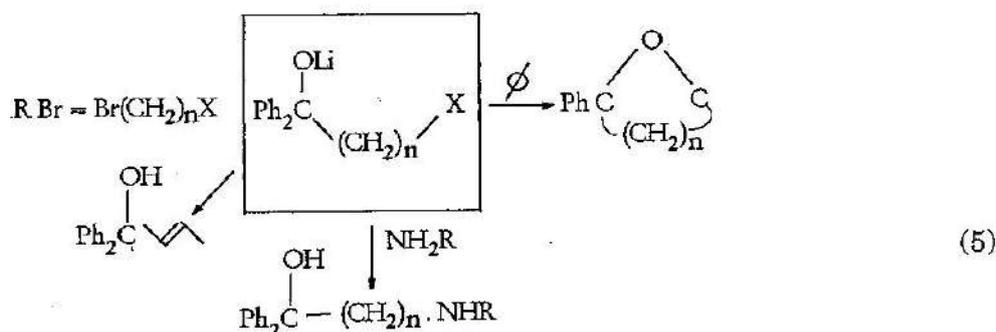


Por nombrar alguno, el atrapamiento del intermediario reactivo (*acil-litio*), por un bromuro de alquilo presente en el mismo balón de reacción conduce a la formación de muy variados compuestos de aplicaciones sintéticas y actividades biológicas diversas. En particular, si el bromuro utilizado contiene otro halógeno en la cadena, se obtiene un muy

versátil intermediario de síntesis (recuadrado en la ec. 5) que puede conducir a la obtención de éteres cíclicos, o a alcoholes α,β -insaturados. Este intermediario de síntesis está protegido por diversas patentes internacionales pues, por reacción S_N2 con una amina adecuada, conduce a la producción de medicamentos diversos con actividades muy variadas (cardiotónicos, neurolépticos, etc). Con el método desarrollado en nuestro laboratorio puede obtenerse el medicamento con alto valor agregado ("*fine chemical*") en un proceso "one pot-one step" a partir de la reacción de fenil-litio con CO .⁵ La década del '80 la dedicamos a examinar los múltiples alcances de la reacción en síntesis orgánica: por limitaciones de espacio no se darán más ejemplos, ya han sido casi todos publicados, y muchos de ellos están comentados en un review publicado en 1989, en la conocida serie editada por S. Patai.¹

Estudios mecanísticos

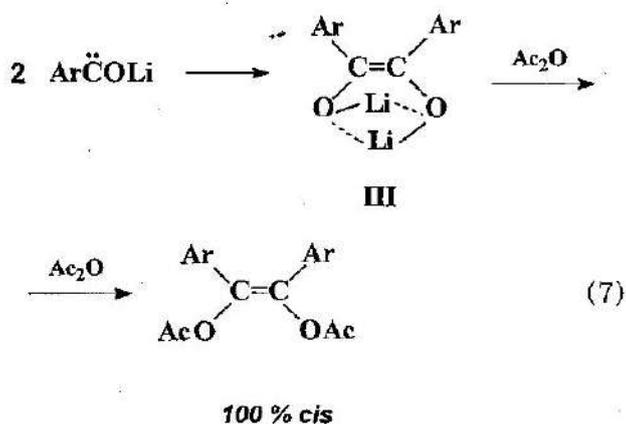
Muy temprano en nuestros estudios, tuvimos evidencias que podíamos interpretar como debidas a una estructura del *anión acilo* distinta a la propuesta hasta entonces. Una de las que más estudiamos fue la obtención con total *estereoespecificidad* de los *cis*-diacetatos de aciloínas cuando, realizada la reacción bajo ciertas condiciones, se trataba con anhídrido acético en lugar de hacerlo con las técnicas comunes que siempre involucraban solventes próticos.⁶ Propusimos entonces que la alta estereoespecificidad se debía a una estructura de *oxi-carbeno* en el primer intermediario de reacción, (ec. 6) en lugar de la de anión acilo. Recientemente, ha ocurrido un explosivo



renacimiento del interés de los químicos por los *carbenos*,⁷ a raíz de la primera síntesis de carbenos realizada en 1991, por Arduengo y col.⁸

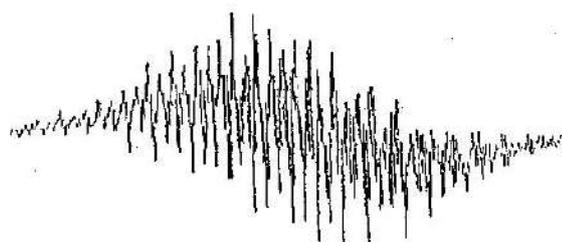


La propuesta de estructura de *oxi-carbeno* resulta la más adecuada para explicar la obtención de productos 100%-*cis*: éstos se producirían a partir del acoplamiento de dos carbenos, que en un acercamiento *cisoides* en el estado de transición, permite la coordinación de cada átomo de litio a ambos oxígenos simultáneamente (intermediario **III**, ec. 7).

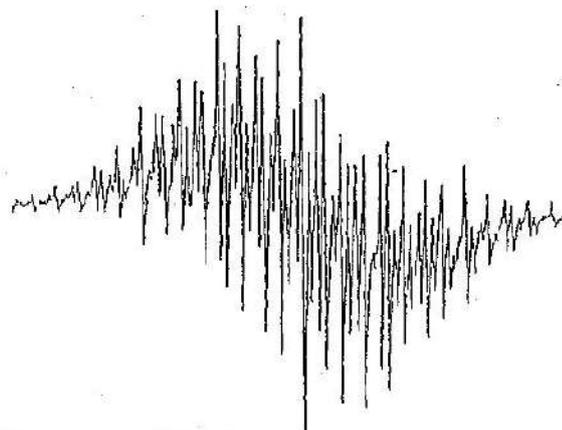


Durante el desarrollo de las reacciones mencionadas, se producían frecuentemente intermediarios fuertemente coloreados, lo que podría ser indicio de especies paramagnéticas. Se intensificó el estudio en esta dirección y se obtuvieron espectros de resonancia electrónica paramagnética que indicaban claramente la existencia de especies radicalarias.⁹ (Fig. 1) Se propuso entonces, por primera vez en la literatura, la posibilidad de un mecanismo por *transferencia electrónica* (ET ó SET) en lugar del proceso polar aceptado hasta ese momento.

Dado que los espectros de EPR deben realizarse a bajas concentraciones, la obtención de una especie detectable por EPR, no siempre es prueba contundente de que dicha especie se encuentra en la coordenada de reacción, puede tratarse de un "cul de sac" en el diagrama de energía po-



Espectro EPR de $(\text{Ph}_2\text{CO})^- \text{Li}$ en THF



Espectro EPR de la mezcla de reacción $\text{PhLi}+\text{CO}$

Fig. 1: Espectros de resonancia electrónica paramagnética

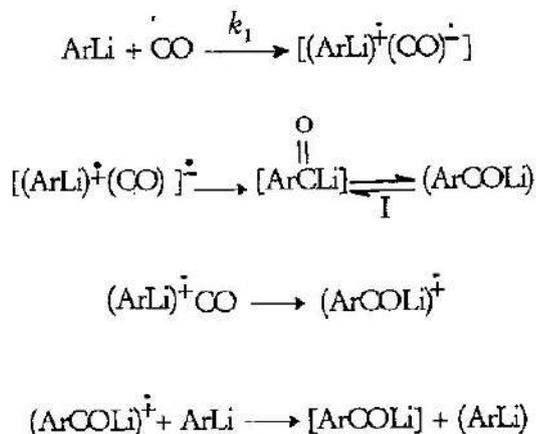
tencial. Se desarrolló entonces un método por resonancia magnética de ¹³C que permitió determinar concentraciones de radicales en un rango de 0.2-1.2M.¹⁰ El método se basa en el ensanchamiento de la banda del THF producido por la presencia de una especie paramagnética: bajo ciertas condiciones, dicho ensanchamiento resulta proporcional a la concentración de la especie. De esta manera, se pudo valorar la cantidad de radical producido en cada reacción y probar que se trataba verdaderamente de un intermediario real en la coordenada de reacción.

Por otro lado, se buscaron "atrapadores" para especies radicalarias del tipo de las posibles en el esquema de reacción y se determinó la inhibición producida en presencia de los mismos. Cantidades de "atrapador" del orden del 10-15% producen inhibición tan alta como un 85%, la alta inhibición encontrada, aún con concentraciones muy inferiores a la estequiométrica que sugería la presencia de "cadenas radicalarias". También se realizaron medi-

ciones cinéticas demostrándose que la primera etapa es la determinante de la velocidad de reacción. Con todas estas evidencias, pudo determinarse cada una de las etapas de esta compleja reacción, como se muestra en el esquema 1.¹¹

El primer paso (y el más lento) es la transferencia de un electrón (ET) desde el fenil-litio (*donor*) al CO (*acceptor*), antes de producirse el movimiento de los núcleos: se forma así un par (catión radical-anión radical). La reacción de estas especies dentro de la "jaula" de solvente, produce el primer intermediario: *acil-litio*, (*anión acilo*), que tiene una estructura *carbenoide*. Y ésta es la causa de la gran inestabilidad de este "elusivo" *synton*.¹²

El radical-catión (ArLi)^{•+} puede escapar de la jaula, reaccionar con más CO, generando el acilo catión radical, que por reacción con reactivo fresco, genera el anión acilo y un nuevo (ArLi)^{•+}, iniciándose así nuevamente la cadena: éstas son las etapas de propagación. La cadena puede terminar por acoplamiento de dos radicales arilo, o por abstracción de hidrógeno del solvente, generando el hidrocarburo: pero estos caminos son de poca importancia. La reacción puede direccionarse hacia etapas más fructíferas para producir compuestos con alto valor agregado: el *cis*-diacetato de la aroína correspondiente, la diarilcetona, ó la difenilacetofenona, por ejemplo. Cada una de estas etapas pudo probarse por atra-

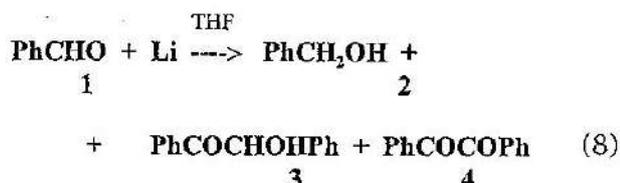


Esquema 1.

pamiento del radical precursor y determinación de sus espectros de EPR.¹¹

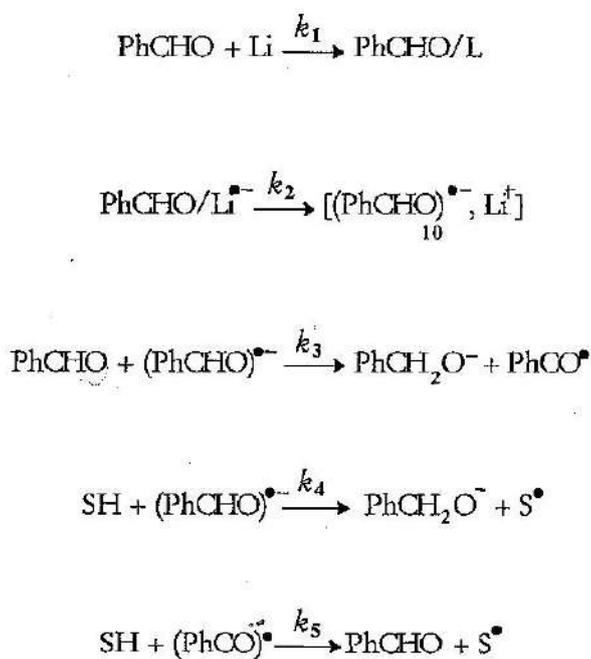
La reacción de litio metálico con benzaldehidos

La reacción de Fischer-Tropsch es una muy importante fuente alternativa, no petroquímica, para la preparación de **combustibles**, y de materia prima industrial a partir del C, constituye la llamada química de C₁. Está basada en la oligomerización del CO, y utiliza catalizadores organometálicos con metales de transición en un proceso de catálisis heterogénea. A fin de buscar un modelo para examinar los procesos de superficie, nos propusimos estudiar la transformación de benzaldehido sobre la superficie de litio metálico. (ec. 8)

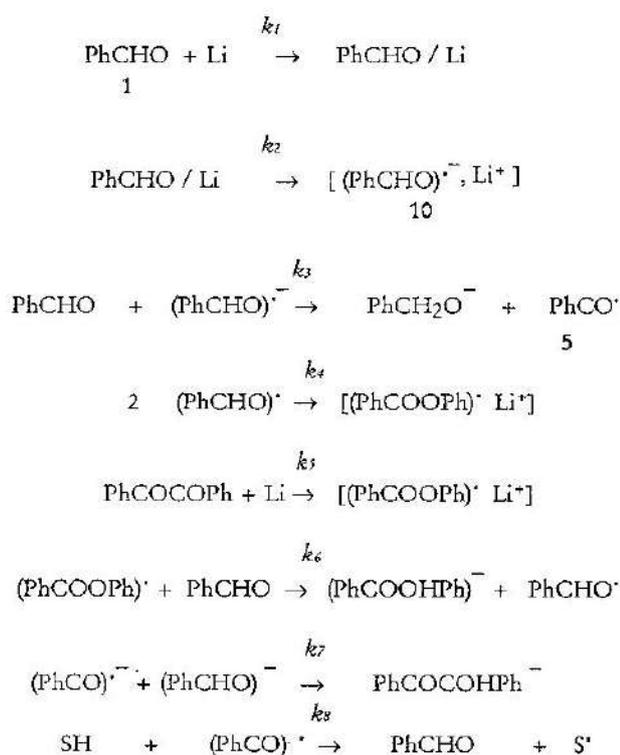


El producto mayoritario de la reacción es el alcohol bencílico, **2**, resultado de la reducción del benzaldehido, pero lo que dará mayor información es la formación de los productos laterales: **3** y **4**. Se determinó la cinética de decaimiento del PhCHO y de formación de los tres productos de reacción en THF a cuatro temperaturas. Las curvas muestran un comportamiento sigmoideo, típico de un proceso de adsorción superficial previo a la primera etapa de reacción. A baja temperatura sólo se detecta formación del PhCH₂OH: por otro lado, la determinación de espectros EPR en las mezclas de reacción permitió detectar la formación del radical dibenzoilo. Se realizó la reacción en presencia de "atrapadores de radicales" y pudo demostrarse notoria inhibición, proporcional a la concentración del atrapador.¹³

Con todas las evidencias experimentales se propuso un esquema de reacción simplificado para la estimación de las primeras constantes de reacción (Esquema 2).



Esquema 2

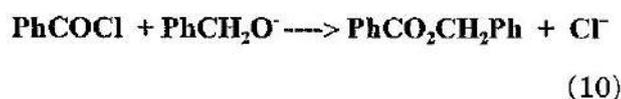
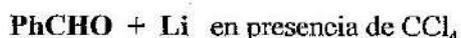


Esquema 3

En 1991, Ingold y col. midieron la velocidad de reacción del radical benzoilo (generado por flash-fotólisis) con tetracloruro de carbono, mediante la técnica de IR resuelta en el tiempo (TRIR). La constante resultó ser de $5.6 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$; mediante esta reacción pudimos demostrar la presencia del radical benzoilo en la mezcla de reacción de PhCHO + Li. (ec. 9) El cloruro de benzoilo formado en primer lugar, reacciona con el anión del alcohol bencílico, dando como producto de reacción el benzoato de bencilo, éste es el compuesto que se obtiene cuando la reacción se realiza en presencia de CCl_4 . (ec. 10).



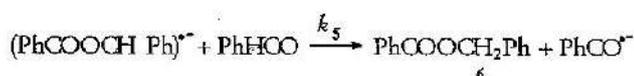
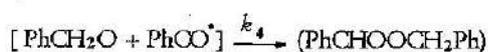
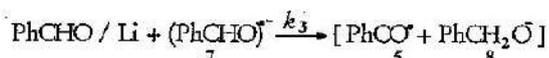
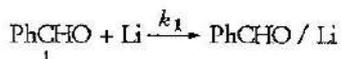
$$k = 5.6 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} \quad (\text{TRIR})$$



Con estos datos, y nuevas determinaciones cinéticas se obtuvo el esquema completo de reacción, pudiendo determinarse el valor de las 8 velocidades de reacción involucradas. (Esquema 3)

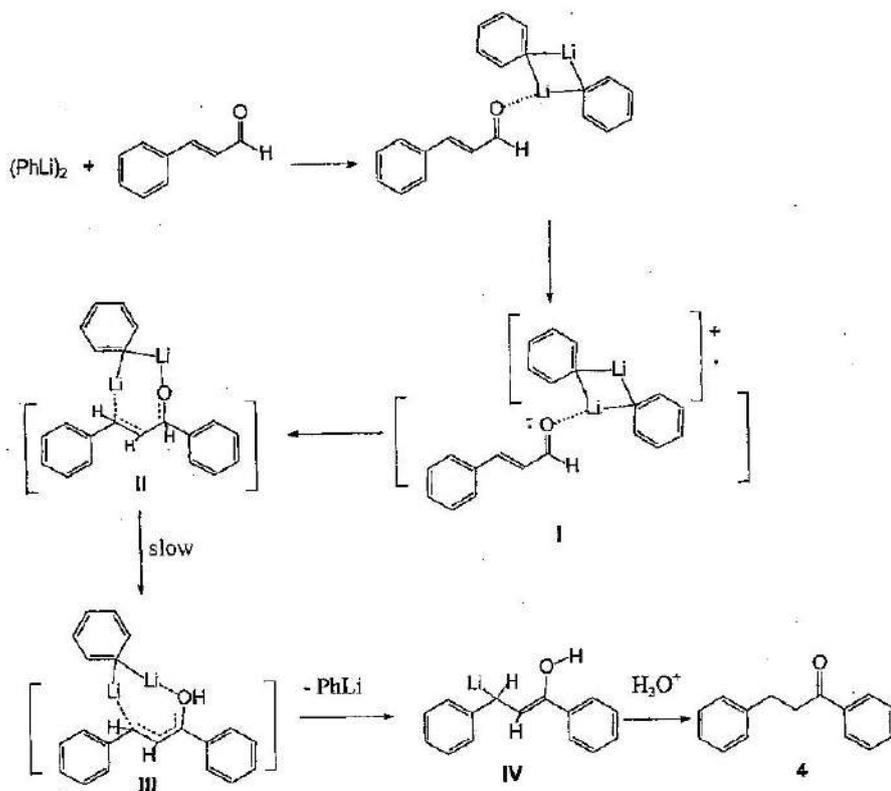
Un corolario adicional de este estudio mecanístico, fue la utilidad sintética de la reacción realizada en hexano como solvente. A fin de demorar la etapa dentro de la jaula de solvente, puede utilizarse un solvente menos polar que el THF, esto permite que los primeros intermediarios reaccionen entre sí, formando el benzoato de bencilo, aún sin la presencia de CCl_4 . Simplemente, dejando reaccionar benzaldehído con litio metálico a temperatura ambiente durante 16 hs., se obtiene una *conversión cuantitativa* a benzoato de bencilo. (Esquema 4)¹⁴ Otros benzaldehídos sustituidos, también reaccionan generando el éster correspondiente, se están examinando los alcances de esta reacción para producir *ésteres mixtos*.

Dentro también de los estudios con derivados de C-Li, cabe mencionar la reac-



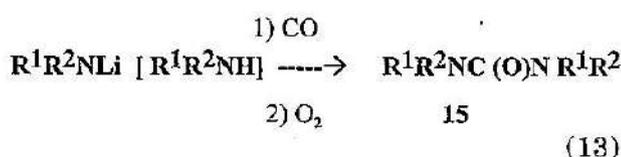
Esquema 4.

ción de cinamaldehído con fenil-litio. La reacción en THF da el producto de adición esperado: pero un examen detallado de diversas variables tales como: solvente, tiempos de reacción, temperatura, relación de concentraciones (reactivo): (sustrato), estados de agregación, etc. permitió encontrar una excelente aplicación sintética utilizando el dímico del PhLi. Así se obtiene, en primer lugar, la coordinación del dímico al oxígeno carbonílico, (intermediario I) produciendo el derivado -OLi, y simultánea coordinación del segundo átomo de Li al doble enlace (intermediario II). Por una trasposición de hidrógeno se obtiene la litiación del C β- produciendo un derivado carbaniónico hábil para ser alquilado (intermediario III). De esta manera, se produce una *reacción de adición*, seguida de *C-alkilación*, en un único paso, con excelentes rendimientos (Esquema 5).¹⁵

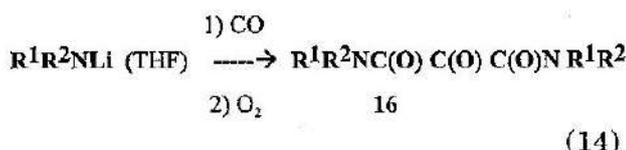


Esquema 5

quilamiduros de litio en condiciones especiales seguido de atmósfera oxidativa, obtuvimos un muy conveniente método de preparación de **dialquilureas sustituidas, 15**, con excelente rendimiento, nuevamente en un proceso "one pot-one step".¹⁶ (ec.13).



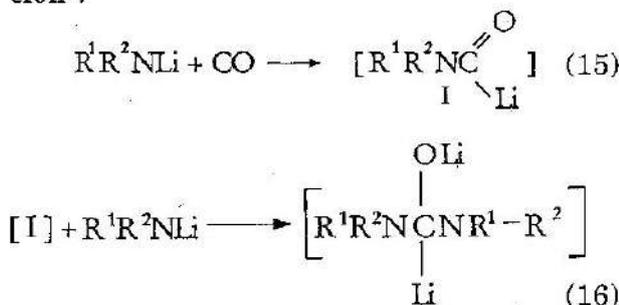
Por otro lado, realizando la reacción bajo las condiciones que conducen a la hidroxitartronamida, seguida de tratamiento oxidativo, se obtiene prácticamente conversión total a **cetomalonamidas sustituidas, 16** (ec. 14). Las cetomalonamidas constituyen otro muy interesante ejemplo de la utilidad de los reactivos organolíticos que, a semejanza de los catalizadores organometálicos de transición, pero en condiciones mucho más suaves, activan una fructífera *oligomerización* del CO: en una reacción a presión atmosférica y a 0°C, producen en *un solo paso*, el eslabonamiento de *tres unidades de CO*, transformando aminas en compuestos altamente funcionalizados y de *alto valor agregado* (ec. 14).



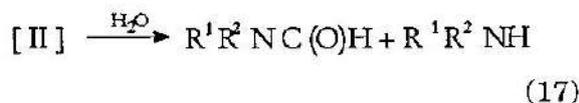
Estudios mecanísticos

El verdadero precursor de la formamida.- La experiencia anterior con los reactivos C-Li nos hizo sospechar de la mentada estabilidad del anión carbamoil-litio y los esfuerzos siguientes estuvieron dedicados a la elucidación de las diversas etapas de reacción. Siendo el carbamoil-litio **I** un intermediario organolítico con función carbonilo se propuso que podría reaccionar rápidamente con amido de litio fresco, dando un *segundo intermediario*, que, en principio, podría ser el verdadero precursor de la amida. (ec. 15-16).

La determinación cuidadosa de *todos* los productos de reacción en mezclas complejas, demostró que, efectivamente, el % de amina era muy semejante al % de amida obtenido en las distintas mezclas de reacción .

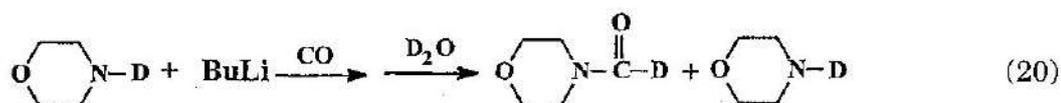
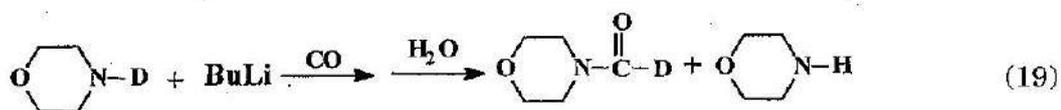
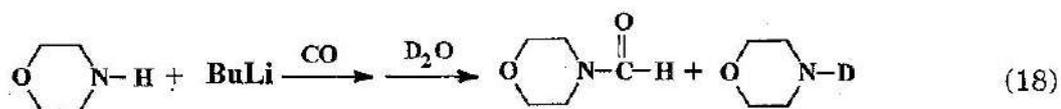


Por otro lado, los resultados obtenidos bajo condiciones oxidativas, constituyen una prueba adicional y concluyente de que el verdadero precursor de la dialquilformamida es el segundo intermediario. (ec. 17)



El rol de la amina libre.- Se retomó el estudio de las reacciones con heterociclos alifáticos nitrogenados a fin de extraer conclusiones sobre su comportamiento atípico: por qué parece que no sigue reaccionando el primer intermediario reactivo, aún bajo todos los tipos de condiciones ensayadas? Por qué no produce ureas sustituidas bajo condiciones oxidativas? Por qué no da derivados con *más de una unidad* de CO? Por qué no tiene efectos el agregado de amina libre?

Se sospechó entonces la posible co-cristalización con amina *durante* la síntesis del amido de litio correspondiente, y formación de un *agregado mixto* 1:1 con amina libre. La amina presente en el medio de reacción actuaría como *donora de protones* al primer intermediario, transformándolo en la amida correspondiente que, naturalmente, no podría seguir reaccionando con más CO. Para comprobar esta hipótesis se realizaron estudios de *intercambio isotópico* con los resultados que se muestran en las ecuaciones 18-20.



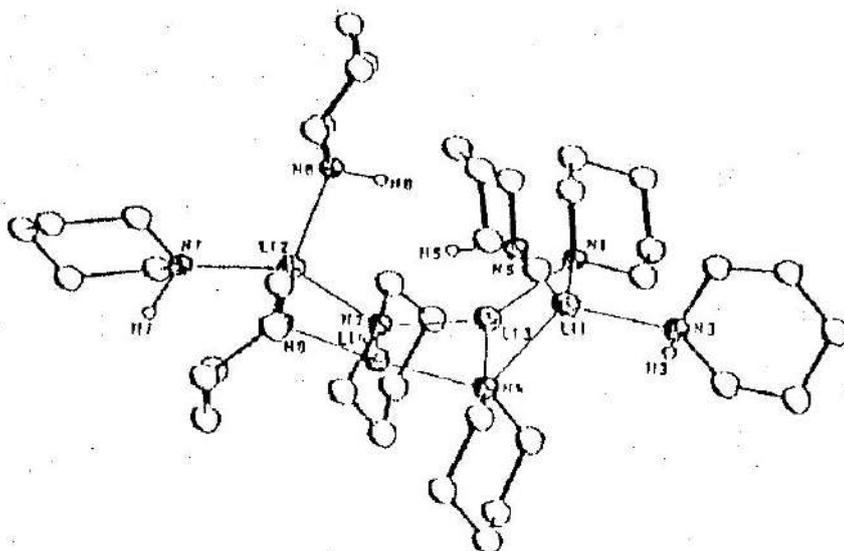
Por otro lado, se realizaron determinaciones de la acidez y basicidad relativas por formación de complejos y ^{13}C RMN en THF de los distintos amiduros de litio y aminas alifáticas, comprobándose que, efectivamente, el par morfolidamido de litio-morfolina era el que exhibía mayores propiedades de basicidad y acidez, respectivamente.¹⁷

La hipótesis del *agregado mixto* fue totalmente comprobada por la síntesis y determinación estructural por rayos X, (en colaboración con el Prof. Gernot Boche, Philipps Universität, Marburg, Alemania) de lo que resultó ser el **primer agregado mixto** descrito en la literatura.¹⁸ Se tra-

ta de una estructura oligomérica donde 4 moléculas de amiduro de litio se encuentran coordinadas con 4 moléculas de amina, en forma no simétrica. (Fig. 2)

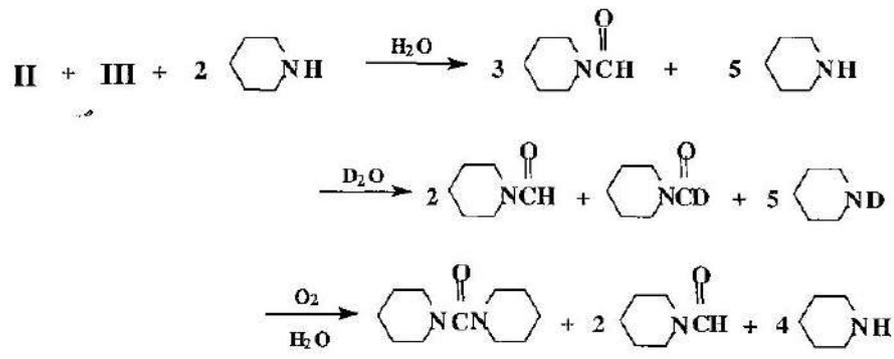
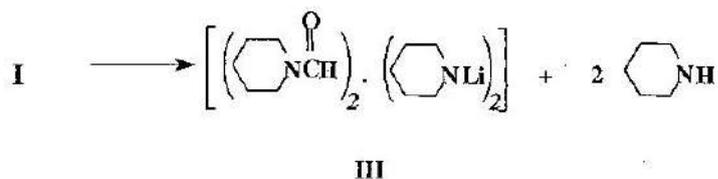
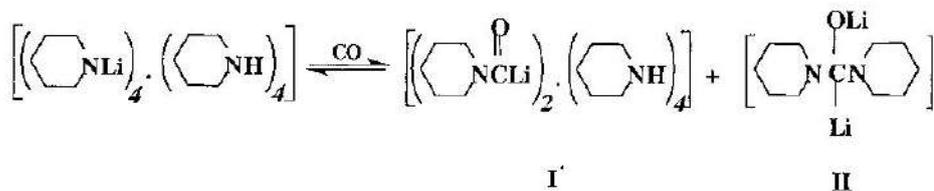
La formación de estos agregados en los amiduros cíclicos es la responsable de que solo se formen formamidas en su reacción con CO: la *transferencia intramolecular* de H al carbamilo lo transforma en una amida neutra, no reactiva. De manera similar se explican los resultados de intercambios isotópicos (Esquema 6).

Complejos con uniones heterometálicas.- Los metales de transición son capaces de formar complejos estables por la



Estructura de rayos X del $[\text{HN:LiN}]$ tetramero, N=Pip

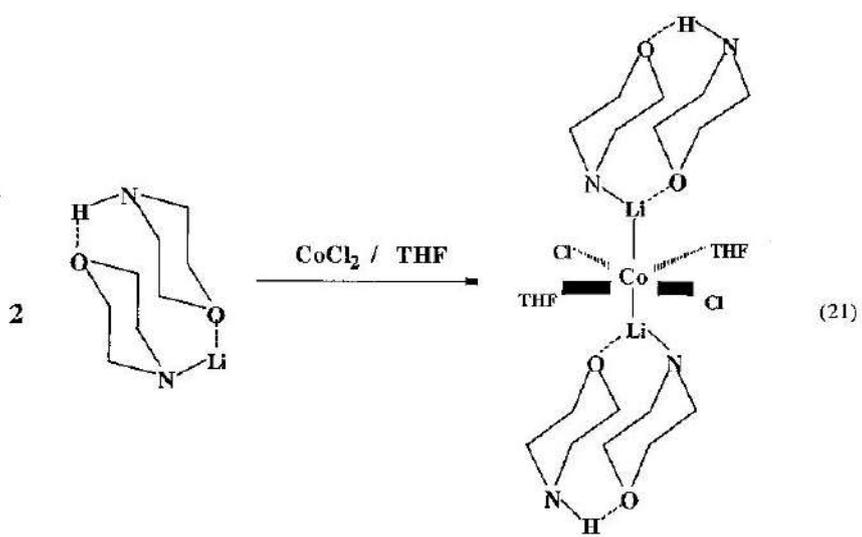
Fig. 2: Estructura por Difracción de Rayos X del "agregado mixto"



Esquema 6

posibilidad de llenar sus orbitales vacantes energéticamente muy accesibles y, al mismo tiempo, por un efecto de "back-donation" de sus electrones *d*. Habiéndose comprobado la facilidad de transferencia electrónica (ET) del organo-litio al CO como primer paso de la reacción; se examinó el efecto del

agregado de sales metales de transición. Los complejos de Ni no tienen efecto, pero las sales de Co, Cr y Cu tienen un efecto inhibitorio notable, que puede interpretarse como debido a la formación de **complejos mixtos** en los que se observan uniones **heterometálicas**. (ec. 21).¹⁹



Cálculos de orbitales moleculares de intermediarios y estados de transición

Los cálculos teóricos son una excelente herramienta cuando se trata de intermediarios transientes que no pueden detectarse experimentalmente. Dada la gran inestabilidad de la estructura *carbenoide* ya comentada, resultaba de interés realizar cálculos energéticos y estructurales por métodos de orbitales moleculares. En colaboración con el Prof. F. Tomás Vert (Universidad de Valencia, Valencia, España), pudieron realizarse estudios *ab-initio* al más alto nivel de sofisticación de los intermediarios propuestos, comprobándose que, efectivamente, la estructura de *oxycarbeno* es la de menor energía y presenta la geometría que se muestra en la Fig. 3.²⁰ Por otro lado, la *doble carbonilación*, que cálculos publicados en la literatura, indicaban como termodinámicamente desfavorable, en el avanzado nivel utilizado por nosotros muestra una estructura plana, altamente favorable energéticamente, con el átomo de litio coordinado simultáneamente a los dos oxígenos. El tercer intermediario, verdadero precursor de la *formamida* también resulta tener una estructura favorable.²⁰

Intermediario de la primera carbonilación

6-31+G//6-31G

MP2/6-31+G**/6-31G

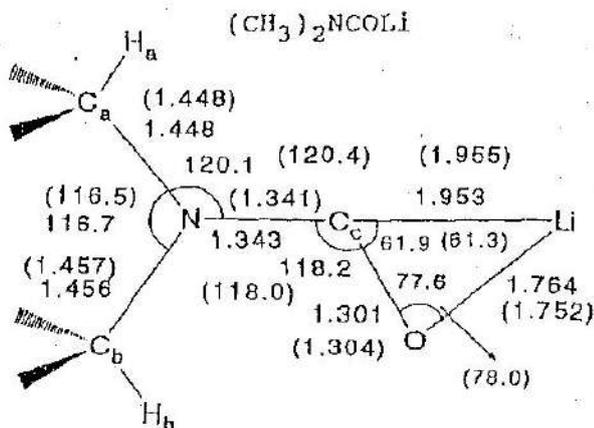
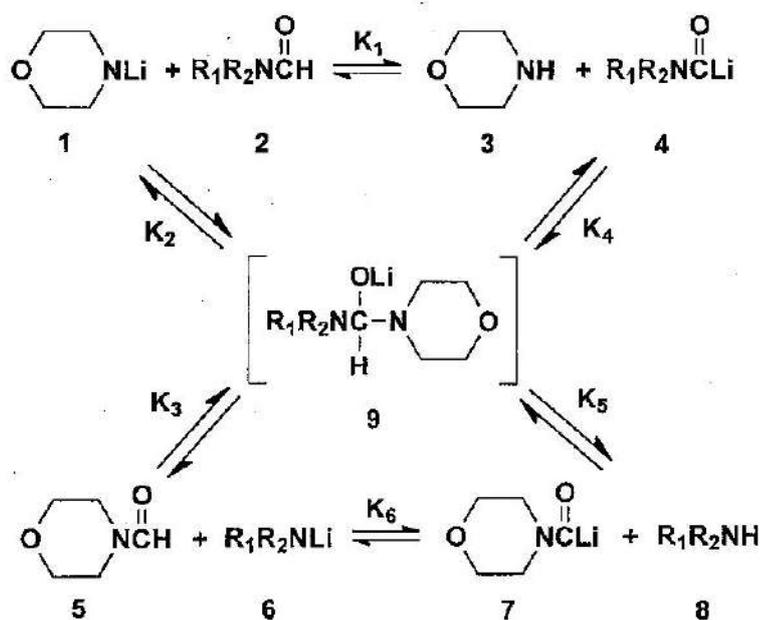


Fig. 3: Estructura de "oxycarbeno" obtenida por cálculos *ab initio*

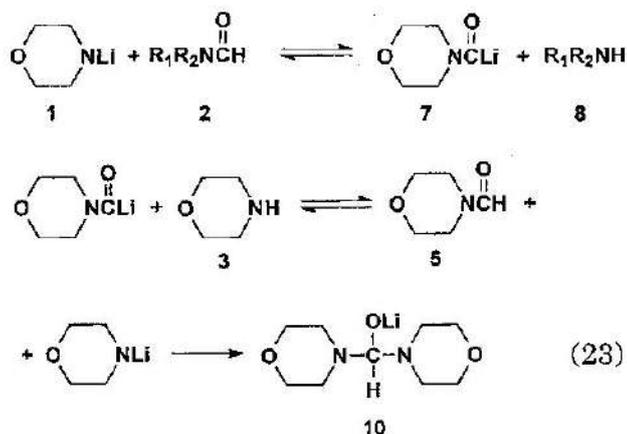
Equilibrios complejos formamidas-amiduros de litio. - A la vista de nuestros resultados, en las reacciones de amiduros de litio con CO, posiblemente se produzcan reacciones de transferencia de hidrógeno (efecto de la amina), y resulten más complejas que lo que la obtención de los productos indica. A fin de elucidar estos posibles procesos transientes, hemos estu-



Esquema 7.

diado recientemente la reacción entre morfolilamiduro de litio y varias formamidas sustituidas. Los resultados obtenidos indicaron la existencia de una serie de equilibrios complejos, representado en el esquema 7.²¹

Por otro lado, estudios por RMN ¹³C de las mezclas de reacción mostraron la presencia en forma de trazas de una *especie común* en todos los equilibrios. Se propuso que tal especie podría ser el dimorfolilmetanoato de litio, formado a través de las reacciones que se muestran en las ecs. 22-23. Se extremaron los esfuerzos para poder sintetizar dicho compuesto, lográndose obtenerlo puro y su espectro ¹³C RMN mostró como únicas señales los tres picos que se habían detectado previamente en las mezclas complejas. Quedó así demostrada la formación *in situ* del dimorfolilmetanoato de litio, y nuestra síntesis es la primera de un derivado tetrahédrico litiado con dos nitrógenos y un oxígeno sobre el mismo carbono, conformación considerada hasta ahora como altamente inestable.



Compuestos organometálicos con otros metales

Recientemente, buscando propiedades específicas distintas a las de los compuestos organolíticos, hemos comenzado estudios con compuestos organometálicos de Sn(IV) y Cr(III).

Organoestannanos.- Los compuestos de trialquilestano-litio pueden utilizarse para transferir un grupo alquilo, en condiciones en las que los alquil-litio no pueden usarse por su alta reactividad con otros grupos funcionales. Existía una controversia en la literatura sobre el mecanismo por el cual se producía la transferencia del grupo alquilo. Las propuestas eran: a) un mecanismo polar, típica S_N2 o b) por un mecanismo de transferencia electrónica (TE). Dada nuestra experiencia con el CO como un muy buen *acceptor de electrones* en reacciones de ET, estudiamos primeramente la reacción de tributilestanil-litio con diversos bromuros de alquilo y arilo. Luego se examinaron las mismas reacciones en presencia de CO, observándose una alta inhibición en la velocidad de reacción, lo que indica el efecto competitivo del CO con la reacción de alquilación. Por otro lado, la determinación de compuestos indicadores de un mecanismo *radicalario* confirmó totalmente el mecanismo que se muestra en el esquema, en el cual la primera etapa es una TE, produciéndose el par ión-radical. (Esquema 8)²²

Los compuestos organoestánicos han sido ampliamente utilizados por Stille y col.¹ en reacciones de acoplamiento, utilizando diversos complejos de Pd(0) como catalizadores. Actualmente estamos examinando la posibilidad de reemplazar esos catalizadores costosos por complejos de Cu(I), más económicos y de fácil preparación. Los resultados obtenidos con derivados de alil-estano son promisorios: de obtenerse la transformación indicada en la ec. 19, ésta podría ser un vía alternativa para la síntesis de anelonas.

Organocrómicos.- Los compuestos organometálicos de Cr(III) tienen la particularidad de adicionarse específicamente a carbonilo de aldehído, pero no de cetona: por otro lado, soportan funcionalidades que son reactivas frente a compuestos organolíticos. En el laboratorio hemos sintetizado diversos compuestos nuevos con características estructurales que los hacen aptos como ligandos no participativos.

Quiero agradecer también al Prof. Dr. George Whitesides del M.I.T. (Cambridge, U.S.A.), quien me introdujo en este fascinante mundo de la Química Organometálica; a mis profesores de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (UBA) donde la mayor parte de este trabajo fue realizada. En particular al Dr. E. Gros, director del Depto. de Q. Orgánica durante muchos años, quien nos dio libertad de trabajo y su apoyo constante para poder iniciar una línea inexistente en el mismo. A todos mis colegas y amigos en todos estos años y, muy especialmente, a todos los tesisistas de doctorado de la FCEyN cuyos nombres figuran en las referencias: ellos fueron artífices del trabajo realizado y los verdaderos merecedores de este premio y de mi profundo agradecimiento. Finalmente a mis queridos hijos, por la comprensión y el afecto, y a mi esposo, el Dr. Osmar Nudelman, por su amor y su constante apoyo y estímulo en todo momento.

Referencias

1. Nudelman, N. S., "Carbonylation of Main-group Organometallic Compounds", S. Patai, ed., Wiley, Chichester 1989
2. Trzupek, L., Newirth T. L., Nudelman, N. S. and Whitesides, G. M. J. Am. Chem. Soc., 1973, 95, 8118.
3. Schleyer, P. R., J. Am. Chem. Soc., 1981, 103, 5609
4. a) Nudelman, N. S., Vitale, A. A., J. Org. Chem., 1981, 46, 4625 b) Nudelman, N. S., Outumuro, P., J. Org. Chem., 1982, 47, 4347
5. Vitale, A. A., Doctorovich, F, and Nudelman, N. S. J. Organometal. Chem., 1987, 393, 91.
6. a) Pérez, D. G., Nudelman, N. S., J. Org. Chem., 1988, 53, 408. b) Nudelman, N. S., Pérez, D. G., J. Org. Chem., 1983, 48, 134
7. Regitz, M., Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1997, 35, 725
8. Arduengo III, A. J., Harlow, R. L., Kline, M. J. Am. Chem. Soc., 1991, 113, 361
9. Nudelman, N. S., Amorim, G., Tetrahedron Lett., 1990, 31, 2553
10. Doctorovich, F., Nudelman, N. S., Mag. Res. Chem., 1990, 28, 576
11. Nudelman, N. S., Doctorovich, F., Tetrahedron, 1994, 50, 4651-4666
12. Boche, G., Langlotz, I., Marsch, M., Harms, K., Nudelman, N. S., Angew. Chem., 1992, 104, 774
13. Nudelman, N. S., Mendiara, S., J. Phys. Org. Chem., 1997, 10, 233
14. Nudelman, N. S., Mendiara, S., Tetrahedron Lett., 1997, 38, 2245
15. Nudelman, N. S., Schulz, H., García, G., J. Org. Chem., 1998 63, 5730.
16. Pérez, D., Lewkowicz, E., Nudelman, N. S., Synthesis, 1990, 917
17. Nudelman, N. S., Doctorovich, F., J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1994, 1233
18. Boche G., Nudelman, N. S., Angew. Chem., 1992, 104, 774
19. Nudelman, N. S., García Liñares, G., Main Group Org. Met. Chem., 1995, 18, 147
20. Nudelman, N. S., Tomas Vert, F., Viruela, P., J. Am. Chem. Soc., 1994, 116, 10110-16
21. Nudelman, N. S., García Liñares, G., Schulz, H., Bonatti, A., Boche G. Organometallics, 1998, 17, 146.
22. a) Nudelman, N. S., Carro, C., J. Organomet. Chem., 1998 563, 31 b) Nudelman, M. A., Carro, C., Nudelman, N. S. App. J. Organomet. Chem., 1998, 12, 67
23. Nudelman, N. S., Schulz, H. Synthesis, 1998 7, 422.

Manuscrito recibido en mayo de 1998

ARACHIS HYPOGAEA VAR. HIRSUTA Y LAS RELACIONES TRANSOCEÁNICAS PRECOLOMBINAS

Antonio Krapovickas

Instituto de Botánica del Nordeste (CONICET-UNNE). Casilla de Correo 209, (3400) Corrientes.

Resumen

La distribución histórica del maní, frecuente en los yacimientos arqueológicos de los andes en Sudamérica (*Arachis hypogaea* L. subsp. *hypogaea* var. *hirsuta* H. A. Köhler), indica contactos transoceánicos evidentes. Aunque no se puede precisar la fecha de introducción del maní en el sudeste asiático, la variabilidad encontrada en el viejo mundo sugiere contactos remotos y no descartan la posibilidad de que los dos hallazgos de 2300 y 2700 a.C. en el sudeste de China señalados por Chang (1973) sean admisibles.

Abstract

The historic distribution of the archaeological peanut founded in Perú (*Arachis hypogaea* L. subsp. *hypogaea* var. *hirsuta* H. A. Köhler) shows evident transoceanic contacts. Although it is not possible to fix the date of the peanut introduction in the SE of Asia, the present variability of the asiatic peanuts suggests a far off transport and does not discard the possibility that the two findings of 2300 and 2700 BC in the SE China (Chang, 1973) are admissible.

Las plantas cultivadas o cultígenos, constituyen la principal herencia que recibimos del hombre primitivo y este patrimonio contribuyó en buena medida al desarrollo de la humanidad.

La historia de los cultígenos forma parte de nuestra propia historia. Fueron creados por el hombre y lo acompañaron desde hace milenios. Tan estrecha es la relación que la gran mayoría de los cultígenos han perdi-

do la capacidad de multiplicarse por sí mismos y necesitan en forma imprescindible de la mano del hombre, que los siembra o planta, para sobrevivir.

Debido a una verdadera simbiosis que se estableció entre el hombre y sus cultivos, los cultígenos pueden ser muy buenos indicadores botánicos de la prehistoria, especialmente cuando falta o es muy pobre otra información arqueológica o histórica.

El conocimiento de la variabilidad actual, patria de origen y proceso de difusión de los cultivos, requiere aun de muchos estudios y hay todavía cultivos sobre los cuales hay muy poca información.

Acto realizado con motivo de la entrega del premio "Arturo Burkart" en Botánica, el 21 de noviembre de 1997.

Es evidente que hubo procesos de domesticación independientes y es notable la diferencia entre los cultígenos americanos, al momento de la conquista, con los del Viejo Mundo, atestiguando un aislamiento cultural bien definido. Sin embargo hay un pequeño número de plantas que sugieren la posibilidad de contactos entre el Viejo y el Nuevo Mundo mucho antes de los viajes de Colón. Estas plantas son el cocotero (*Cocos nucifera*), la calabaza o mate (*Lagenaria siceraria*), el camote o batata (*Ipomoea batatas*), los algodonos (*Gossypium spp.*) y el maní o cacahuate (*Arachis hypogaea*).

La similitud de los maníes arqueológicos de la costa de Perú, con maníes actuales cultivados en China fue señalada por Dubard (1906) y por Ames (1939: 47).

Es muy llamativo el parecido de estos maníes, como también su escasez en cultivos actuales americanos y su frecuencia en el Viejo Mundo, en las cuencas de los océanos Pacífico e Índico. Por ello Anderson (1967: 167) consideró la hipótesis de contactos precolombinos transoceánicos para explicar esta dispersión.

Chang (1968: 157) señala que *A. hypogaea* fue descubierta en yacimientos arqueológicos de las provincias de Chekiang y Kiangsi, en China, y que en el primero de estos casos los restos son de alrededor de 2200 a.C. (civilización Liang-Chu). Esta fecha, extraordinariamente antigua, y la falta de evidencias de otros yacimientos, lleva a la mayoría de los etnólogos a rechazar estos hallazgos como genuinos.

Harlan y de Wet (1973) objetan la calidad de la evidencia de Chang (1968, 1970), señalando que en China no hay mención del maní hasta la década de 1530 y que en Ch'ien-shan-yang (Chekiang) la estratigrafía es tan confusa e incierta, que no se puede considerar como evidencia sobre la presencia de *A. hypogaea*.

Chang (1973) publica las fechas, por medio del radiocarbono, de los yacimientos con restos de plantas cultivadas, determinando para Ch'ien-shan-yang 2750 ± 100 (a.C.) y para P'ao-ma-ling 2335 ± 95 (a.C.), ambos sitios con restos de maní. Observa que los maníes fueron encontrados en los dos sitios en el mismo nivel cultural y en el mismo pe-

riodo de tiempo. En P'ao-ma-ling fueron señaladas cuatro semillas de maní (Chang, 1977: 167).

La introducción del maní o "lo hua shêng" (nacido de flores caídas en el suelo) o "fan tou" (poroto extranjero) en China se remonta a 1608 (Laufer, 1907) o a 1538 o temprano en el siglo XVI por vía marítima (Ho, 1955). Sin embargo Laufer también señala citas de introducción a Cantón en tiempos de Sung (960-1280) o de Yüan (1260-1368) pero considera que las fechas son erradas.

La falta de datos históricos fehacientes sobre el cultivo del maní, antes de la llegada de los primeros navegantes portugueses y españoles a China, es un argumento de mucho peso, pero no absoluto.

Por ejemplo, en Tehuacán, México, se encontraron frutos de maní en depósitos de la época de Cristo (Smith, 1968: 261) y sin embargo falta información histórica sobre el cultivo del maní en México en el momento de la Conquista (Heiser, 1965).

Skvortzow (1920) describe e ilustra 7 variedades de maní que se cultivan en China. Los más difundidos serían un maní pequeño, de introducción más temprana (*A. hypogaea* var. *vulgaris*) y un maní grande o extranjero, de introducción tardía (*A. hypogaea* var. *hypogaea*) muy parecido al tipo "Virginia" de U.S.A. Además encuentra una variante más pequeña del tipo "Virginia", dos variedades tipo "Valencia" (*A. hypogaea* var. *fastigiata*) y por último dos variedades con frutos muy parecidos a los de los maníes arqueológicos de Perú (*A. hypogaea* var. *hirsuta*), en una de las provincias centrales y la última cultivada en el norte de China y en Manchuria.

Aunque la variedad de frutos muy pequeños se ha cultivado por mucho tiempo, la extensiva industria del maní en China tiene su comienzo en 1889 cuando el Archidiácono Thomson, un misionero norteamericano, llevó 4 "quarts" de maníes Virginia a Shangay y los distribuyó para su siembra (Jamieson, 1943: 151).

En Indonesia los primeros cultivos se hicieron únicamente con "Katjang tjina", rastrojera, con frutos pequeños, con dos granos, pico acentuado y ciclo de 8-10 meses, caracteres que corresponden con la var. *hirsuta*. A partir de 1861 se introdujeron maníes mucho

más precoces, que reemplazaron a los cultivos antiguos (Bolhuis, 1955).

A fines del siglo XIX y principios del XX, se incrementó notablemente el cultivo del maní y se realizaron frecuentes introducciones de razas de Senegal y Mozambique a India, y de U.S.A. a diferentes áreas de la cuenca del Pacífico, reemplazando antiguas razas locales mucho más tardías y menos rendidoras.

El maní, *Arachis hypogaea*, pertenece a un género de plantas exclusivamente Sudamericano. Al parecer, ya Colón lo menciona en el Diario del primer viaje, 21-12-1492, con el nombre de "gonça avellanada" (López Piñero & al. 1992: 37 y 60). El centro de variabilidad más importante del género *Arachis* se encuentra en la región del Pantanal Matogrosense y la especie más primitiva crece en el sur de Mato Grosso, en la sierra de Amambay y en el NE de Paraguay. El área del género se extiende, al sur del Río Amazonas, hasta el Río de la Plata. Está constituido por unas 80 especies, que viven preferentemente en tierras bajas, pero unas pocas crecen al pie de la Cordillera de los Andes, en Salta y Jujuy, llegando hasta unos 1.800 m. de altura. Todas las especies del género producen frutos subterráneos, de modo que su dispersión es restringida. Varias de estas especies han sido utilizadas por el hombre primitivo, como lo demuestra la presencia de frutos de especies silvestres en yacimientos arqueológicos de la costa de Perú, donde no vive ninguna de ellas. Las especies más emparentadas con el maní cultivado, viven en la Cuenca del Plata. Este parentesco fue determinado por cruzamientos, compuestos fenólicos en hojas, proteínas seminales, ADN y marcadores cromosómicos (Krapovickas y Gregory, 1994).

El centro de variación morfológica más importante de *A. hypogaea* se encuentra en Bolivia y las razas locales con mayor cantidad de caracteres primitivos las encontramos en cultivos de la baja montaña del departamento de Tarija, cerca del límite de Bolivia y Argentina. En las llanuras aledañas viven las especies silvestres diploides con mayor afinidad genética con el maní cultivado y es en la entrada de la Quebrada de Humahuaca, en Reyes, Yala y Lozano, que encontramos *A.*

monticola especie tetraploide y posible antecesor silvestre del maní cultivado.

En Perú y zonas vecinas de Bolivia y Ecuador encontramos un importante centro de variación secundario de *A. hypogaea* pues allí se encuentra la mayor diferenciación a nivel de subespecies y variedades. En Perú la antigüedad del cultivo está demostrada con el hallazgo de restos arqueológicos que se remontan a unos 3.000 años a.C. (Bonavia, 1982: 314).

El maní arqueológico de la costa de Perú se reconoce fácilmente, tiene una cáscara reticulada con un relieve muy marcado, la posición de las semillas está señalada por unas jorobas dorsales y en el extremo hay un pico muy notable. En nuestros cultivos de maníes con frutos idénticos a los arqueológicos, encontramos un carácter que puede ser un buen marcador. En el envés de las hojas hay unos pelos de 1 a 2 mm. de longitud, lo que permiten reconocer el material depositado en herbarios clásicos. Sobre esta base se pudo determinar la distribución del cultivo de *A. hypogaea* var. *hirsuta*, con un área que se extiende desde la costa occidental de América hasta Madagascar, abarcando el SE de Asia y la Malasia (Krapovickas, 1995, fig. 3). Llama la atención la presencia de frutos muy pequeños en Madagascar y en Taiwan (Formosa).

Los frutos grandes, de la var. *hirsuta* los encontramos en cultivos actuales ocasionales de Perú, Guatemala y México y es el maní arqueológico de la región andina de Sudamérica. Los frutos pequeños solamente los conocemos de cultivos de Taiwan y Madagascar y de China por la ilustración de Skvortzow (1920, pl. II, fig. 1).

No sabemos a ciencia cierta cuando se produjo esta difusión del cultivo de la var. *hirsuta*, pero al parecer es bastante antigua, por la presencia exclusiva en el viejo mundo de los maníes pequeños de esta variedad. Con los datos que disponemos no podemos afirmar o negar la difusión precolombina, pero tampoco podemos dejar de considerarla.

Además de las semejanzas etnobotánicas hay también similitudes raciales y culturales significativas entre Malasia y América tropical, por las cuales se emitió la posibilidad de contactos transoceánicos precolombinos y que la hipótesis de la migración trans-

Pacífica ha sido sospechada por investigadores como Cook (1903), Rivet (1943), Nordenskiöld (1946) y Carter (1950), entre otros.

Para algunos, la migración trans-Pacífica es la más aceptable explicación para los llamativos parecidos raciales, culturales y etnobotánicos de la América tropical con la Malasia (Jett, 1968).

Por la falta de pruebas incontrovertibles podemos concluir con las últimas palabras del relato sobre el viaje de la Kon-Tiki: "Mi teoría de la migración no quedaba necesariamente probada con el éxito alcanzado por la expedición de la Kon-Tiki. Lo que si probamos es que las embarcaciones de balsa sudamericanas poseen cualidades desconocidas hasta hoy por los hombres de ciencia, y que las islas del Pacífico están situadas muy al alcance de las embarcaciones prehistóricas del Perú". (Heyerdahl, 1951).

Material estudiado de *Arachis hypogaea* subsp. *hypogaea* var. *hirsuta*

Las abreviaturas de los herbarios según Index Herbariorum (IAPT), 1990.

- *Alemania*, Horto bot. Erlang. 1817 (M).
- *México*, prov. de San Luis, VIII-1851, *Fournier* (P); Ciudad de México, mercado, IV-1955, *Krapovickas 59/394* (CTES); Hidalgo, Pachuca, 2-XII-1972, *Krapovickas 23422* (CTES).
- *Guatemala*, Chojoja, p. Mazatenango, 1867, *Bernouilli 400* (G); Guatemala, n.v. "cacahatos" (F 15504).
- *Perú*, Trujillo, Laredo, "maní trujillano", 19-IX-1978, *Bonavia 3* (CTES); Ancash, Casma, "maní criollo blanco", 19-IX-1978, *Bonavia 4* (CTES); Lima, 19-IX-1978, *Bonavia 6* (CTES).
- *Chile*, Rancagua, in hort. cult., vulgo "maní", IV-1818, *Bertero, herb. Steudel* (P).
- *Japón*, Japonia, [con fruto], *Siebold* (L).
- *China*, China, may 1798, *C.G. Osbeck* (S); Hainan, Po-ting, V-1935, *F.C. How 72411* (G); Pekin, (ex Jard. Imperial de St. Petersbourg, 1886), *Skatschkow* (P); Shang-Hai, 1865, *P.P. Hélot et d'Argy 62* (P); Ichang, prov. de Hupeh, II-1887, *A. Henry 2318* (P); prov. Chen Si, *Fauvel* (P); Hong Kong, 8-VIII-1874, *Bodinier 1282* (P); Hong Kong, *Hance 282* (P); Mong-Tze (Yun-nan), 1890, *Leduc* (P); Changyang, VIII-1901, *Wilson 1408* (P).
- *Taiwan (Formosa)*, Hokuto, IX-1914, *Faurie 1105* [fruto reticulado, con pico] (P); Formosa, 1904 (F 269883); Formosa, 1904, *F. Millspaugh* (F 269884); Formosa, 1904, (*F. Millspaugh* (F 269885).
- *Vietnam (Indochine)*, Conchinchine, 1774, *Loureiro*, tipo de *A. asiatica* Lour. (BM); Cochinchine-Tourane, I-1837, *Gaudichaud 261* (P); Cochinchine, 1862-1866, *Thorel 191* (P); Tonkin méridional, Yen Moi, n.v. "Dau lac", 29-X-1881, *N. Bau 948* (P).
- *Laos*, Luang-Pralang, 1899, *C. Dupuy 238* [un fruto muy reticulado y con pico, envés con pelos breves, adpresos] (P); Phontane, n.v. "Dok tua dine", *Spire 307* (Reçu en decembre 1903) (P).
- *Burma*, Upper Burma, Fort Stedman, 1893, *Abdul Khalil* (P); Southern Shan States. Mongpai, Peckhong, 9-X-1934, *R. Malaise 540* (S).
- *India*, herbar. India orientalis, *Schreberianum* (M); Peninsula Indiae Orientalis, *Wight 684* (P); Peninsula Ind. Orientalis, 1832, *Wight 915* (Wight & Arn. prodr. p. 279) (G, P); India, 1832, *Wallich cat. n. 5810a* (G); hort bot. Calcutta, 1832, *Wallich 5810/D* (G); Coromandel, *Macé*, (P); Indes Orient., *Jacquemont 501* (P); India orientalis, *Schumacher* (S).
- *Singapour*, Singapour, *Anderson* (P).
- *Filipinas*, Manila, 1879, *Rothauscher* (M); Luzon central, San Francisco del monte, cult., 25-VIII-1890, *A. Loher 2409* [con fruto muy reticulado y con pico] (M, P); Is-

land of Luzon, Irosin (Mt. Bulusan), prov. of Sorsogon, VII-1916, *Elmer 16631* (G, L, P, S); Laguimanoc, Tayabas, prov. Luzon, III-1913, *Merrill 4010* (P); Philippine, "pistache de terre", *Commerson 60* (P); environs de Manille, 1844, *Leclancher* (P); Batangas province, Luzón, aug. 1914, *Merrill species Blancoanae 588* (L).

- *Indonesia*, Java 1760, Cadjang Taran, Rumph, ... cap. 59, pág. 426, *herb. Burmann* (G); Cadjang tanah, *herb. Burmann* (G); Java, n.v. "katjang, katjang tanah", 8-IX-1842, *Zollinger 622* (G, P); Malacca, 1840, *A. Delessert* (G); Java, *Commerson* (P); Java, *Lechenault 372* [fruto muy reticulado] (P); Sourabava, oct. 1793 à aout 1794, (voyage à la recherche de la Pérouse, sous le commandement de d'Entrecasteaux), *Lahaie 1783* (P); Isle de Timor (P).

- *Madagascar*, Madagascar, *Goudot 112* (G); 1887, *Le Myre de Vilers* (P); *Du Petit-Thouars* (P); environs de Tananarive, 17-IV-1889, *Catat 174* (P); Nanisame, X-1905, *Ch. d'Alleizette 515* (P); Station Experimental de M'Bambey n° 69, Arachide naine de Madagascar, X-1929, *Sagot* (P).

- *Mauritius*, Isle de France, *Commerson* (G, P); île Maurice, *Dumont d'Urville* (P).

Observaciones:

- Los ejemplares del herb. Burmann (G), de Java, tienen pelos tanto en el hipofilo como en el epifilo. Lo mismo Wallich 5810/D (G), île de France, *Commerson* (G).

- El ejemplar *Zollinger 622* (G), tiene pelos pequeños, sólo en el hipofilo. El de (P) tiene frutos maduros, reticulados y con pico, pequeños, 25 mm long. x 10 mm lat., con 2 semillas.

Bibliografía

AMES, O. 1939. Economic annuals and human cultures. Botanical Museum of Harvard University, Cambridge, Massachusetts.
 ANDERSON, E. 1967. Plants, man and life. University of California Press, Berkeley and Los Angeles.

BAKER, H. G. 1968. Las plantas y la civilización. Herrero Hermanos Sucesores, S.A. México. (Traducción de "Plants and Civilization", 1965).
 BOLHUIS, G. G. 1955. La culture de l'arachide en Indonesie. *Oleagineux* 10 (3): 157-160.
 BONAVIA, B. 1982. Precerámico peruano Los Gaviñanes, oasis en la historia del hombre. Corporación Financiera de Desarrollo S.A. e Instituto Arqueológico Alemán, Lima, Perú.
 CARTER, G. F. 1950. Plant Evidence for Early Contacts with America. *South W. J. Anthropol.* 6(2): 161-182.
 CHANG, K. C. 1968. The Archeology of Ancient China, Yale University Press, 2d. ed.
 ----. 1970. The beginnings of agriculture in the Far East. *Antiquity* 44: 175-185.
 ----. 1973. Radiocarbon dates from China: some initial interpretations. *Current Anthropology* 14 (5): 525-528.
 ----. 1977. The Archaeology of Ancient China. New Haven and London. Yale University Press. 3d. edition (1977), 2d. printing (1978).
 COOK, O. K. 1903. Food plants of ancient America. Report (Annual), Smithsonian Institution: 481-497.
 DUBARD, M. 1906. De l'origine de l'Arachide. *Bull. Mus. Hist. Nat. (Paris)* 5: 340-344.
 HARLAN, J. R. & M. J. de WET. 1973. On the quality of evidence for origin and dispersal of cultivated plants. *Current Anthropology* 14 (1-2): 51-62.
 HEISER, Jr., Ch. B. 1965. Cultivated plants and cultural diffusion in Nuclear America. *American Anthropologist* 67 (4): 930-949.
 HEYERDAHL, Th. 1951. La expedición de la "Kon-Tiki". Editorial Juventud, Barcelona.
 HO, PING-TI. 1955. The introduction of American food plants into China. *American Anthropologist* 57: 191-201.
 JAMIESON, G. S. 1943. Vegetable fats and oils. 2d. edition. New York.
 JETT, S. C. 1968. Malaysia and Tropical America: some racial, cultural and ethnobotanical comparisons. *Actas y Memorias, 37 Congr. Internac. Americ.* 4: 133-177, Buenos Aires.
 KRAPOVICKAS, A. y W. C. GREGORY. 1994. Taxonomía del género *Arachis* (*Leguminosae*). *Bonplandia* 8 (1-4): 1-186.
 ----. 1995. El origen y dispersión de las variedades del maní. *Academia Nacional de Agronomía y Veterinaria* 49 (12): 18-26.
 LAUFER, B. 1907. Note on the introduction of the ground-nut into China. *XV Congr. Internat. Amer.* 1: 259-262. Quebec.
 LÓPEZ PIÑERO, J. M., J. L. FRESQUET FEBRER, M. L. LÓPEZ TERRADA y J. PARDO TOMAS. 1992. Medicinas, drogas

- y alimentos vegetales del Nuevo Mundo. Instituto de Estudios Documentales e Históricos sobre la Ciencia, Universidad de Valencia, España.
- NORDENSKIÖLD, E. 1946. Origen de las civilizaciones indígenas en la América del Sud. Editorial Bajel, Buenos Aires. Traducción de *The Origin of the Indian Civilization in South America*, Comparative Ethnographical Studies 9: 1-153, Gotteborg.
- RIVET, P. 1943. Los orígenes del hombre americano. Cuadernos Americanos, México.
- SKVORTZOW, B. W. 1920. Notes on the Agriculture, Botany and Zoology of China, XXXIV. On some varieties of peanuts grown in China. *J. N. China Branch Roy. Asiat. Soc.* 51: 142-145.
- SMITH, C. EARLE, Jr. 1968. The New World centers of origin of cultivated plants and the archaeological evidence. *Economic Botany* 22: 253-266.

Manuscrito recibido en abril de 1998.

**METALOGÉNESIS DEL YACIMIENTO DE ORO-PLATA
"MANANTIAL ESPEJO", MACIZO DEL DESEADO,
PROVINCIA DE SANTA CRUZ**

Isidoro B.A. Schalamuk, Horacio Echeveste, Ricardo Etcheverry y Silvia Ametrano

INREMI, Facultad de Ciencias Naturales y Museo, Universidad Nacional de La Plata.
Calle 47, N° 522, (1900) La Plata. E-mail: ischala@museo.fcnym.unlp.edu.ar

Resumen

El yacimiento Manantial Espejo se localiza en el límite sur del Macizo del Deseado, provincia de Santa Cruz. Está conformado por vetas y stockworks de cuarzo con oro, plata y escasa proporción de metales base. Las estructuras mineralizadas se emplazan en terrenos jurásicos de la Formación Bajo Pobre, representada por andesitas; y el Grupo Bahía Laura, integrado por sus dos formaciones, Chon Aike y La Matilde, compuestas principalmente por ignimbritas de composición riolítica, asociadas a tobas, tufitas y aglomerados volcánicos. Sobre la base de la interpretación de datos radiométricos, se atribuye una edad jurásica para la mineralización, y se la vincula a episodios tardíos del volcanismo de la región.

La naturaleza de la paragénesis mineral, la presencia de adularia hidrotermal, sumadas a las texturas, datos de isótopos estables y las características de salinidad de los fluidos que generaron la mineralización, permite clasificar al yacimiento dentro de los denominados epitermales de baja sulfuración.

Abstract

The Manantial Espejo deposit is located in the southern border of the Macizo del Deseado, province of Santa Cruz. It is composed of quartz lodes and stockworks with gold, silver and scarce base metal sulphides. The mineralized structures occur within jurassic rocks of the Bajo Pobre formation (andesites) as well as Chon Aike and La Matilde formations (both of them belonging to the Bahía Laura Group), mainly represented by rhyolitic ignimbrites, tuffs and volcanic agglomerates. Radimetric data allowed to establish a jurassic age for the mineralization, associated to the last volcanic episodes in the region.

The nature of the mineral association, together with hydrothermal adularia and also textures, stable isotopes data and salinity of fluids are in good agreement with the low sulphidation epithermal type.

Introducción

Esta contribución forma parte de un conjunto de trabajos de investigación que viene desarrollando el Instituto de Recursos Minerales (INREMI), dependiente de la UNLP-CICBA, en distintos sectores del Macizo del Deseado, a través de subsidios del sistema científico nacional y convenios con empresas mineras.

El Macizo o Nesocratón del Deseado, provincia de Santa Cruz, es una de las zonas de nuestro país que ha desarrollado en los últimos años una intensa actividad minera, a raíz del descubrimiento de amplios campos filonianos integrados por vetas y stockworks de cuarzo con oro, plata y en menor proporción sulfuros de metales base.

Trabajos de investigación geológico-mineros, realizados a partir de la década del ochenta, por el Plan Patagonia Comahue (Secretaría de Minería de la Nación), por empresas mineras, y más recientemente por el INREMI, han contribuido a un mejor conocimiento geológico-metalogénico de la región y al descubrimiento de importantes depósitos auroargentíferos. El descubrimiento [Genini, 1988], la posterior exploración y puesta en explotación del yacimiento Cerro Vanguardia, representa el ejemplo más auspicioso de un numeroso conjunto de áreas mineralizadas con metales preciosos, asociado a un evento geológico de gran importancia y extensión, representado por el vulcanismo jurásico (formaciones Bajo Pobre, Chon Aike y La Matilde, las dos últimas pertenecientes al Grupo Bahía Laura). Los depósitos de tipo epitermal se han generado como rellenos multiepisódicos de fracturas tensionales en las volcanitas jurásicas. Los contactos son mayormente netos, encontrándose la roca de caja afectada por distintos tipos de alteración hidrotermal representados por silicificación, argilización, sericitización y propilitización.

Además de Cerro Vanguardia, que registra reservas mineras de nueve millones de toneladas con una ley promedio de 10 gramos de oro y 113 gramos de plata por tonelada (información de la empresa Cerro Vanguardia S.A.), se deben citar, como importantes, otros depósitos y prospectos auroargentíferos [Schalamuk et al., 1995 y 1997], tales como

Manantial Espejo, La Josefina, El Dorado, La Manchuria y otros (Figura 1), que se encuentran en diferentes etapas de exploración.

El Yacimiento Manantial Espejo se localiza a unos 10 km al norte de la estancia homónima, en el límite sur del Macizo o Nesocratón del Deseado (Figura 1), Departamento Magallanes, en la provincia de Santa Cruz; a unos 100 km al sudoeste del Yacimiento Cerro Vanguardia.

El depósito Manantial Espejo fue inicialmente explorado por la empresa Saint Joe entre los años 1988-1990 y luego por Lac Minerals entre 1991-1994. Posteriormente Barrick Gold Corporation desarrolló una amplia exploración con ejecuciones de trincheras y perforaciones atestigadas y de aire reverso. A partir de 1997, pasó a manos de Triton Mining Corporation que realizó una evaluación de factibilidad económica y recientemente, a finales de 1998, se hizo cargo del emprendimiento la firma Silver Standard Resources. Esta empresa, sobre la base de la exploración realizada, que contabiliza más de 16.000 metros de perforaciones, informa que las reservas y recursos estimados en todas las categorías, ascienden a 7.900 millones de toneladas con leyes de 191 g/t de Ag y 2,87 g/t de Au y una relación de Au:Ag de 1:55. Las reservas y recursos estimados indican la probable existencia de 88.6 millones de onzas equivalentes de Ag en las vetas María, Concepción, Candelaria y Korina-Unión. La Veta María es la estructura mineralizada más importante, registra más de 1.000 metros de longitud, con 17 metros de espesor máximo y una profundidad comprobada superior a 200 metros.

En esta contribución se exponen los resultados de estudios geológicos, mineralógicos, inclusiones fluidas, isótopos estables y radiométricos, que permiten determinar, la edad de la mineralización, de las rocas encajantes y establecer el modelo genético del yacimiento.

Marco geológico regional

El Macizo del Deseado o Nesocratón del Deseado [Harrington, 1962; De Giusto et al., 1980], cubre un área de unos 60.000 km², desde el río Deseado al norte hasta el río Chi-

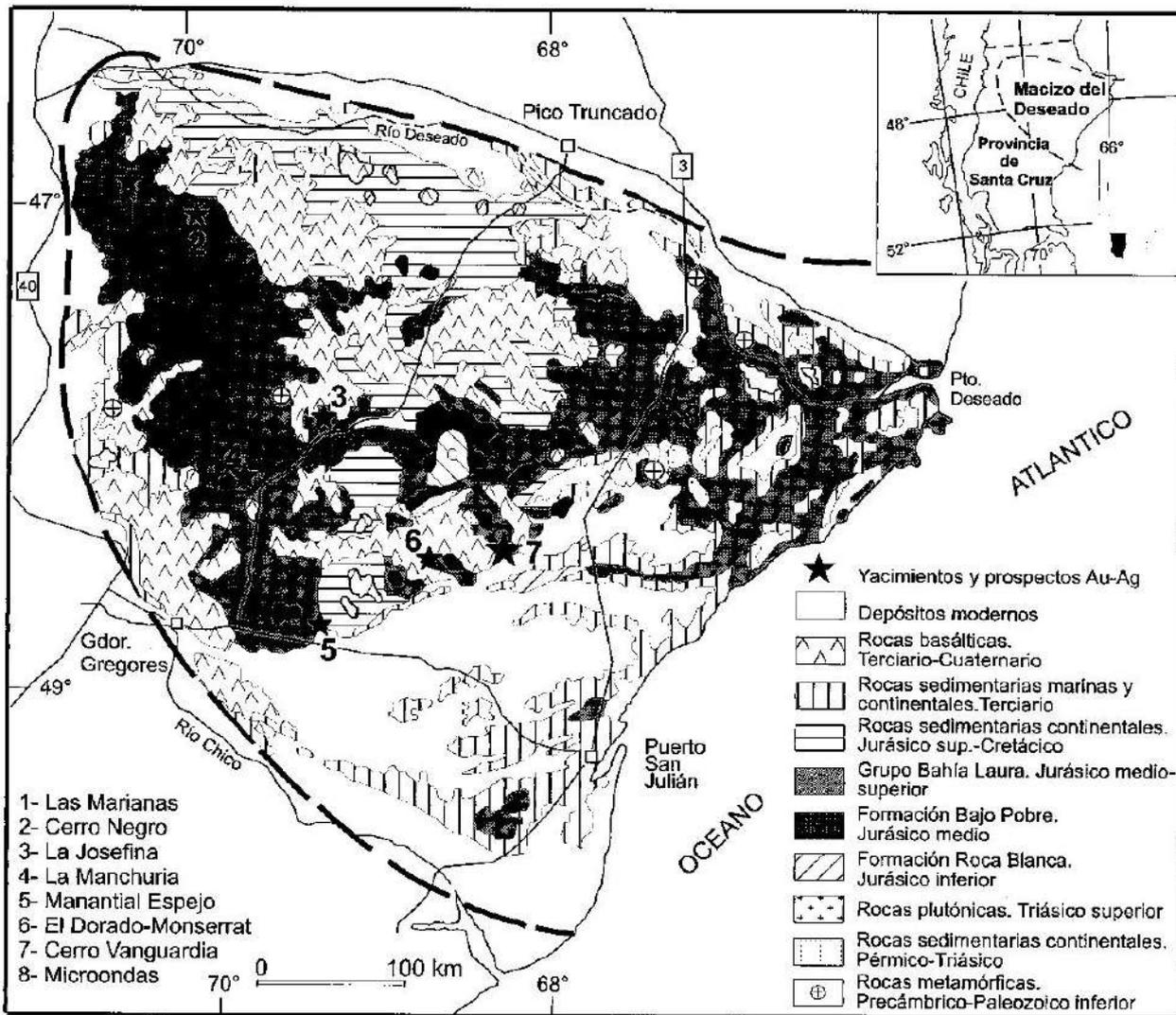


Fig. 1: Mapa geológico del Macizo del Deseado con la ubicación de los yacimientos y principales prospectos de Au-Ag.

co al sur, y desde el Océano Atlántico hasta la llamada dorsal del río Mayo, al oeste, abarcando gran parte de la provincia de Santa Cruz (Figura 1).

Las características más salientes de esta región morfoestructural son su persistencia como área subpositiva y estable y una composición litológica dominada por un episodio, piroclástico-efusivo del Jurásico medio-superior, que produjo un extenso plateau ignimbrítico.

Las rocas más antiguas corresponden a metamorfitas de bajo grado que Di Persia [1960] denominara Formación La Modesta, de edad eopaleozoica o Precámbrica superior,

restringidas a exposiciones de escaso desarrollo areal. Está integrada mayoritariamente por esquistos y filitas con inyecciones de venas de cuarzo, en general muy replegadas. Suele estar intruida por escasos granitos del Paleozoico medio a superior.

En la zona oriental del Macizo, sobre este basamento metamórfico, se apoyan sedimentitas continentales permotriásicas que corresponden a las Formaciones La Golondrina, La Juanita y El Tranquilo. En el Triásico Superior se registra un ciclo intrusivo representado por adamelitas, granodioritas y tonalitas, que interceptan hasta la Formación El Tranquilo. Varias dataciones radimétricas

[Stipanovic et al., 1971; Varela et al., 1991 y Pankhurst et al., 1993a] arrojan, para los intrusivos, edades entre 191 y 203 millones de años. Por encima de éstas continúa un potente paquete de tobas, limolitas y areniscas de la Formación Roca Blanca, portadoras de flora fósil de la parte alta del Jurásico inferior.

A partir del Jurásico Medio se desarrolla el acontecimiento geológico más importante al sur del río Deseado, que tendría su comienzo con basandesitas, andesitas y aglomerados volcánicos que representan la Formación Bajo Pobre [Lesta y Ferello, 1972], continuando con un intenso episodio efusivo-piroclástico de tipo ácido; estas rocas volcánicas constituyen el Grupo Bahía Laura [Stipanovic y Reig, 1957]; la unidad, que posee dataciones radimétricas entre el Jurásico medio y superior, está compuesta por dos formaciones que se interdigitan, una integrada mayoritariamente por ignimbritas, lavas riolíticas subordinadas y escasas tobas ácidas, Formación Chon Aike [Stipanovic y Reig, 1957; Archangelsky, 1967] y otra, eminentemente tobácea, Formación La Matilde [Archangelsky, 1967]. Las relaciones entre las vulcanitas intermedias y las ácidas han sido motivo de diversas interpretaciones; Lesta y Ferello [1972] las incluyeron dentro del Grupo Bahía Laura; De Giusto et al. [1980] separaron la Formación Bajo Pobre del Grupo Bahía Laura, considerando que la primera es concordante con la subyacente Formación Roca Blanca; Panza [1995] señala a la Formación Bajo Pobre como una unidad independiente de la Formación Roca Blanca y de la suprayacente Formación Chon Aike, señalando la presencia de discordancias erosivas en su base y techo. Los resultados isotópicos obtenidos por Pankhurst y Rapella [1995], sugieren una probable fuente magmática situada en la corteza inferior, de composición básica o en un manto superior enriquecido, y consideran que existe una fuerte vinculación genética entre la Formación Chon Aike y las vulcanitas intermedias de la Formación Bajo Pobre. Por su posición estratigráfica se le ha asignado a esta formación una edad Aaleniano-Bajociano, aunque una datación Ar/Ar [Alric et al., 1996] sobre muestras de su sección tipo, arrojó una edad algo más joven, de $156 \pm 2,3$ Ma. Reciente-

mente Tessone et al. [1999] obtienen una edad por el método Rb/Sr de 173 ± 8 Ma para la zona de La Manchuria, lo que reforzaría la idea de que estas rocas, si bien pueden estar relacionadas genéticamente a un mismo fenómeno efusivo, pertenecen a un evento previo, al menos en el sector centro-sur del Macizo.

De acuerdo a Panza [1995] el ambiente de depositación correspondería a erupciones de tipo fisural, del tipo de extensos campos de basaltos.

Las edades del volcanismo ácido, están entre los 162 y 168 Ma [Cazaneuve, 1964; Creer et al., 1972; de Barrio, 1993; Spalletti, et al., 1982; Pankhurst et al., 1993b]; mientras que para el sector central, Arribas et al. [1996] han determinado edades K-Ar sobre biotitas entre 148 a 153 Ma; Tessone, et al. [1999], 148 ± 2 Ma y Fernández et al. [1999], 150 ± 4 Ma, estas dos últimas por el método Rb/Sr. La flora y los restos de anuros [Stipanovic y Reig, 1957] presentes en la Formación La Matilde, sobre todo en los afloramientos de la costa atlántica, ubican a ésta en el Calloviano (152-159 Ma).

El régimen traccional responsable de la efusión de las rocas del Grupo Bahía Laura, culminó con la apertura del Océano Atlántico [Uliana et al., 1985], y produjo, durante el Cretácico, la evolución de pequeñas cuencas cerradas en las que se depositaron los sedimentos de origen continental de las Formaciones Bajo Grande y Baqueró que apoyan en clara discordancia erosiva sobre el Grupo Bahía Laura [Hechem y Homoc, 1985].

Durante todo el Terciario y hasta el Holoceno tuvo lugar, de forma intermitente, la efusión de basaltos, intercalados con sedimentos marinos de las Formaciones Salamanca y Patagonia y continentales de la Formación Santa Cruz.

La vinculación temporal y genética de algunos distritos epitermales auríferos del Macizo del Deseado y las rocas jurásicas del Grupo Bahía Laura ha sido puesta de manifiesto a partir de los trabajos de Arribas et al. [1996], Tessone et al. [1996], Schalamuk et al. [1997], Fernández et al. [1999] y otras investigaciones que desarrollan profesionales del INREMI. Los estudios en ejecución están orientados a definir, para todo el Macizo del

Deseado, la relación de los depósitos con la evolución del complejo volcánico y el control estructural de las mineralizaciones de metales preciosos.

Geología del yacimiento

El área presenta un paisaje de suaves lomadas, con una red de drenaje bien desarrollada y bajos endorreicos de origen eólico. Las unidades geológicas (Figura 2) aflorantes en la misma son la F. Bajo Pobre, compuesta por volcanitas basandesíticas dispuestas en el sector centro-occidental de la comarca. Estas rocas afloran en suaves elevaciones, con formas de erosión redondeadas. Son rocas de color morado oscuro a negro en fractura fresca, con textura porfírica dada por fenos de plagioclasa y piroxeno en una matriz de plagioclasa, piroxeno y opacos (magnetita), con fluidalidad algo marcada. En general se presentan alteradas; la plagioclasa, parcialmente, a minerales del grupo de las arcillas o sericita y el piroxeno transformado en serpen-

tina, epidoto y clorita. Frecuentemente están afectadas por diaclasas manchadas de óxidos de hierro.

Análisis químicos por elementos mayores y trazas indican que son rocas de medio a alto potasio, con contenidos en sílice entre 59 y 61,5 %, correspondiendo, según el cuadro clasificatorio TAS a andesitas y traquiandesitas (Figura 3) con afinidad calcoalcalina.

Por encima de estas rocas básicas se localiza el Grupo Bahía Laura, representado por sus dos formaciones, Chon Aike y La Matilde. La primera está integrada principalmente por ignimbritas de composición riolítica, asociadas con tobas de caída, tufitas y bancos de aglomerados piroclásticos. Esta unidad presenta una amplia distribución areal en la región estudiada, y la mayoría de las estructuras mineralizadas se alojan en esta formación [Schalamuk et al., 1994]. Los afloramientos son masivos, de colores rosados a rojizos y, en general, están conformados por una roca homogénea de textura porfírica con fenos de cuarzo con engolfamientos,

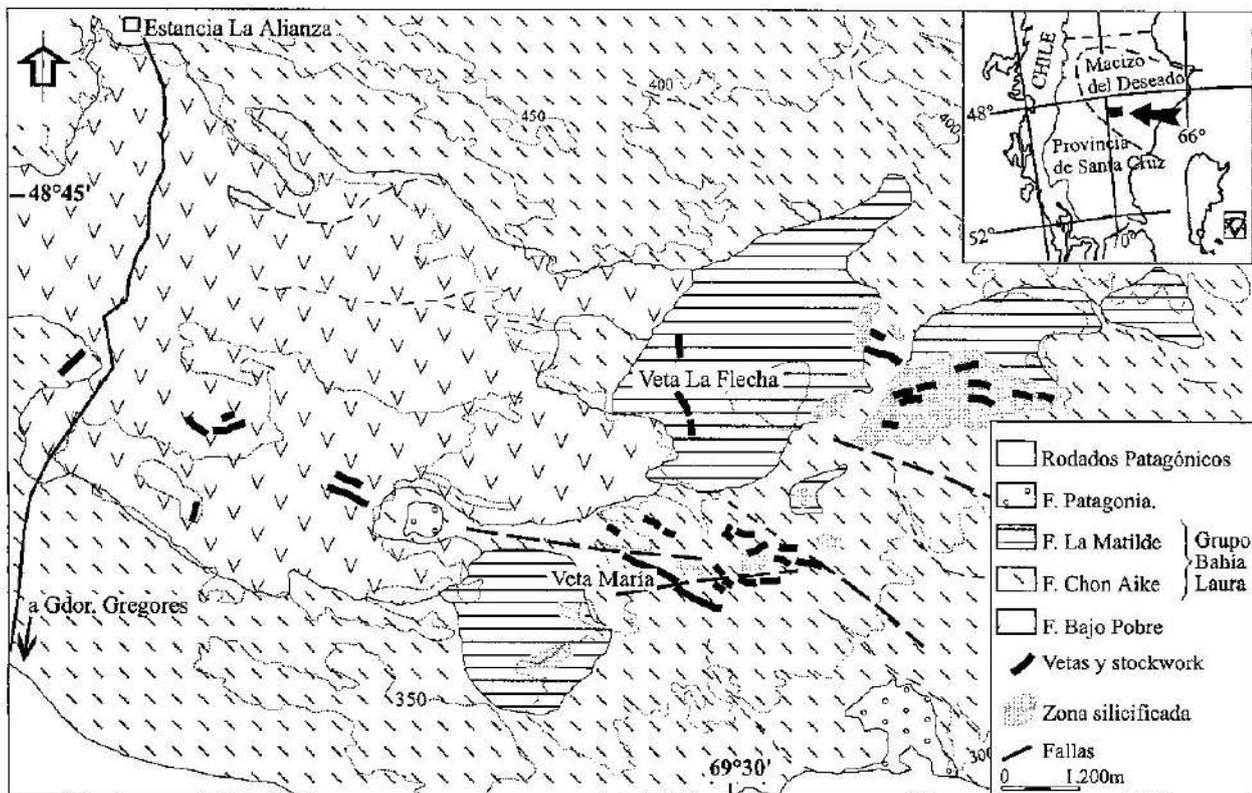


Fig. 2: Mapa geológico del yacimiento Manantial Espejo.

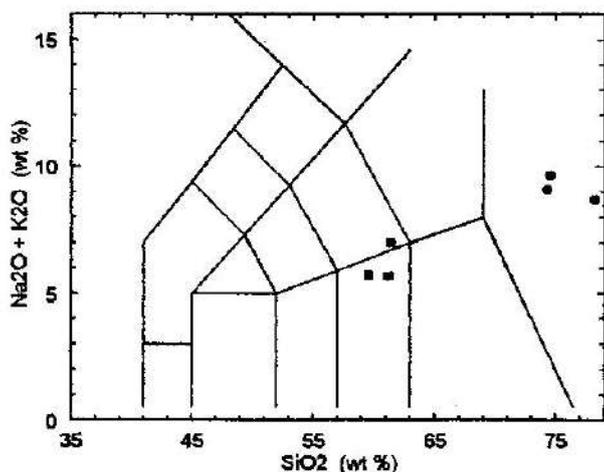


Fig. 3: Diagrama clasificatorio TAS. En círculo las ignimbritas de Chon Aike, en cuadrados, las andesitas de Bajo Pobre.

sanidina en individuos en general límpidos, plagioclasa parcialmente alterada a sericita y vidrio. La pasta, microfelsítica y en parte axiolítica, esta compuesta por una masa cuarzo-feldespática de grano fino y otros individuos radiados producto de desvitrificación.

A unos 600 m al este de Veta La Flecha aflora un cuerpo dómico de pequeñas dimensiones y composición riolítica, con fluidalidad manifiesta. Se relevó una brecha, que rodea a este bajo, compuesta por clastos subredondeados de roca muy alterada.

Geoquímicamente corresponden a riolitas (Figura 3) con contenidos de sílice de hasta 79 %, y al igual que la rocas de la F. Bajo Pobre, altos tenores de potasio (de 6,5 a 9,5 %).

En el área situada al SSO de veta "María" y en la parte centro oriental de la comarca suprayacen a las formaciones anteriores, bancos interestratificados de tobas finas con niveles silíceos de sinter pertenientes a la F. La Matilde. Estos depósitos están cubiertos en parte por aglomerados volcánicos. En algunos sectores, estas rocas están fuertemente silicificadas. Esta unidad presumiblemente pertenece a la misma edad que la anterior, ya que se la interpreta como una variación lateral y perteneciente a facies distales.

En el extremo sur de la zona estudia-

da afloran, en forma muy subordinada, sedimentos marinos de la F. Patagonia o Patagoniano [Zambrano y Urien, 1970] del Oligoceno superior. En niveles topográficos más bajos se localizan Depósitos Modernos.

Estructura

La estructura del distrito es sencilla, siendo el fallamiento el rasgo dominante. Las fallas son claramente reconocibles en la fotografía aérea e imagen satelital, aunque de difícil observación en el campo. La mayoría de ellas son fallas directas producto de una tectónica distensiva acaecida a fines del Jurásico que producen el estructuramiento en bloques. Este rasgo es característico del Macizo del Deseado y sería producto de la reactivación de fracturas regmáticas del basamento.

Las vetas de Manantial Espejo, en su mayoría están próximas a la dirección principal del sistema Bajo Grande (Figura 4), que aunque no esta claramente delimitado en el tiempo, habría comenzado a fines del Jurásico (fase Araucánica), extendiéndose hasta el Cretácico inferior, ya que afecta a sedimentos

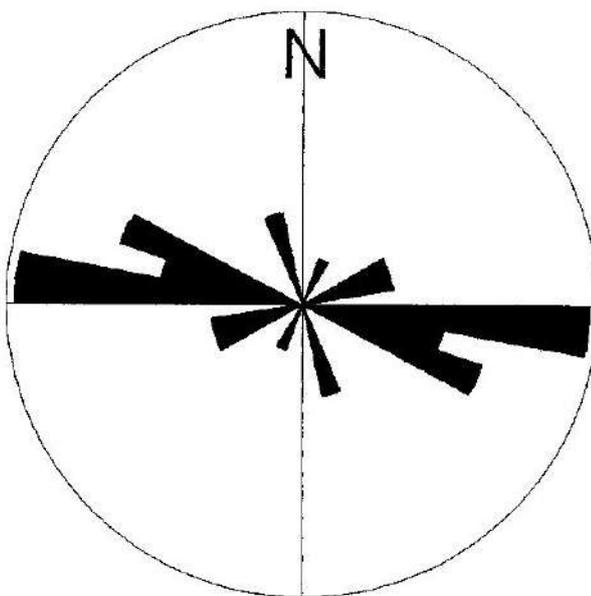


Fig. 4: Principales direcciones del sistema de vetas y venillas.

de la F. Bajo Grande de edad pre Barremiano-Aptiano y no así a la F. Baqueró de esta última edad.

Según Panza et al. [1997], estas direcciones principales habrían actuado, en algún momento de la historia geológica del área, como zonas de alivio tensional, controlando el emplazamiento de los filones de cuarzo correspondientes a los episodios póstumos del ciclo efusivo jurásico.

Estructuras mineralizadas

La mineralización auroargentífera se presenta a modo de: a- vetas de cuarzo con oro nativo, electrum y escasos sulfuros y sulfosales; b- stockworks; c- cuerpos silicificados y de reemplazo asociados a brechas y sinter silíceos.

El conjunto de fracturas ONO, controla la disposición general de las estructuras mineralizadas. Las vetas, que suman varios kilómetros de corrida, poseen potencias variables (algunos decímetros hasta varios me-

tros), y sobresalen en el terreno debido a erosión diferencial, alcanzando longitudes individuales de centenares de metros (con interrupciones) y han sido reconocidas hasta profundidades superiores a 150 m. Se disponen en un sistema de rumbo principal entre 90° y 110° y otros dos con valores próximos a 70° y 160°, e inclinaciones entre 50° y 80° S.

Presentan típicas estructuras bandeadas (Figura 5 y Lámina I a, b), compuestas de bandas paralelas de cuarzo de varias generaciones, de algunos milímetros a centímetros de espesor, escasamente anastomosadas, y de coloraciones blanquecinas, amarillentas, rosadas y grisáceas. Localmente se observan amatista, citrino, calcedonia y opalo rojizo-amarillento.

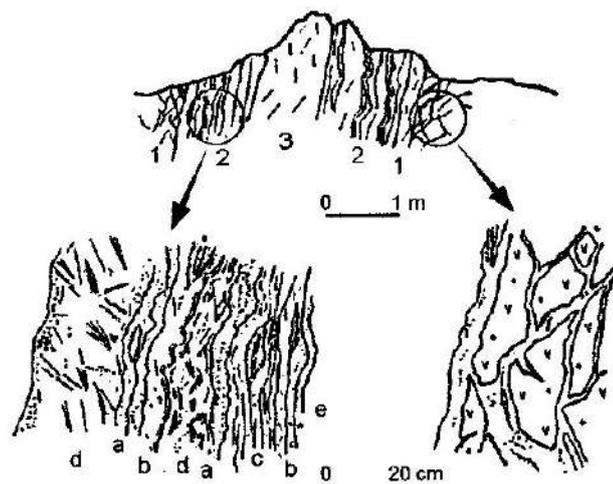
También se reconocen estructuras coliformes de sílice, compuestas por láminas concéntricas de SiO₂ de diferentes colores, en general manchadas por limonitas; y a veces otros sectores masivos de cuarzo sacaroide. Transversalmente al bandeamiento citado se observaron microfisuras ocupadas por pátinas de óxidos.

Por otra parte en una estructura de dirección 110° y buzamiento variable al S, continuación de la veta María hacia el E, se reconoció además de las mencionadas bandas, la presencia de estructuras brechosas, integradas por clastos irregulares de volcanitas, de distintos tamaños, cementados por cuarzo blanco (con geodas donde se desarrollan cristales idiomorfos de cuarzo de hasta 2 cm de longitud) y ópalo rojizo.

Intercrecida con el cuarzo se presenta adularia, mineral de ganga distintivo para la tipología de depósitos epitermales.

En los filones también se reconocen espacios abiertos, geodas y drusas, que se combinan con la sílice y conforman otras texturas y estructuras menos habituales.

En veta María, según Dubé [1997], se registran alternancias de segmentos con orientaciones preferenciales de 130° y 110°-115°. Los segmentos de 130° muestran un bandeado con texturas coliformes y altos contenidos en oro (Tabla I); mientras las secciones de 110°-115° registran mayormente cuarzo masivo y escasas texturas coliformes, con contenidos mayores de plata respecto a oro en relación al segmento 130° y mayores valo-



- 1- Stockwork, 2- Cuarzo bandeado, 3- Cuarzo masivo
- a- Cuarzo grisáceo de grano fino
- b- Cuarzo blanco grisáceo con finas bandas de adularia rosadas a amarillentas.
- c- Bandas finas de cuarzo, grises y amarillentas
- d- Cuarzo blanco grisáceo de grano grueso con estructuras de reemplazo de baritina
- e- Geodas y drusas con cuarzo en peine

Fig. 5: Esquema de la distribución de las distintas texturas de sílice. Veta María.

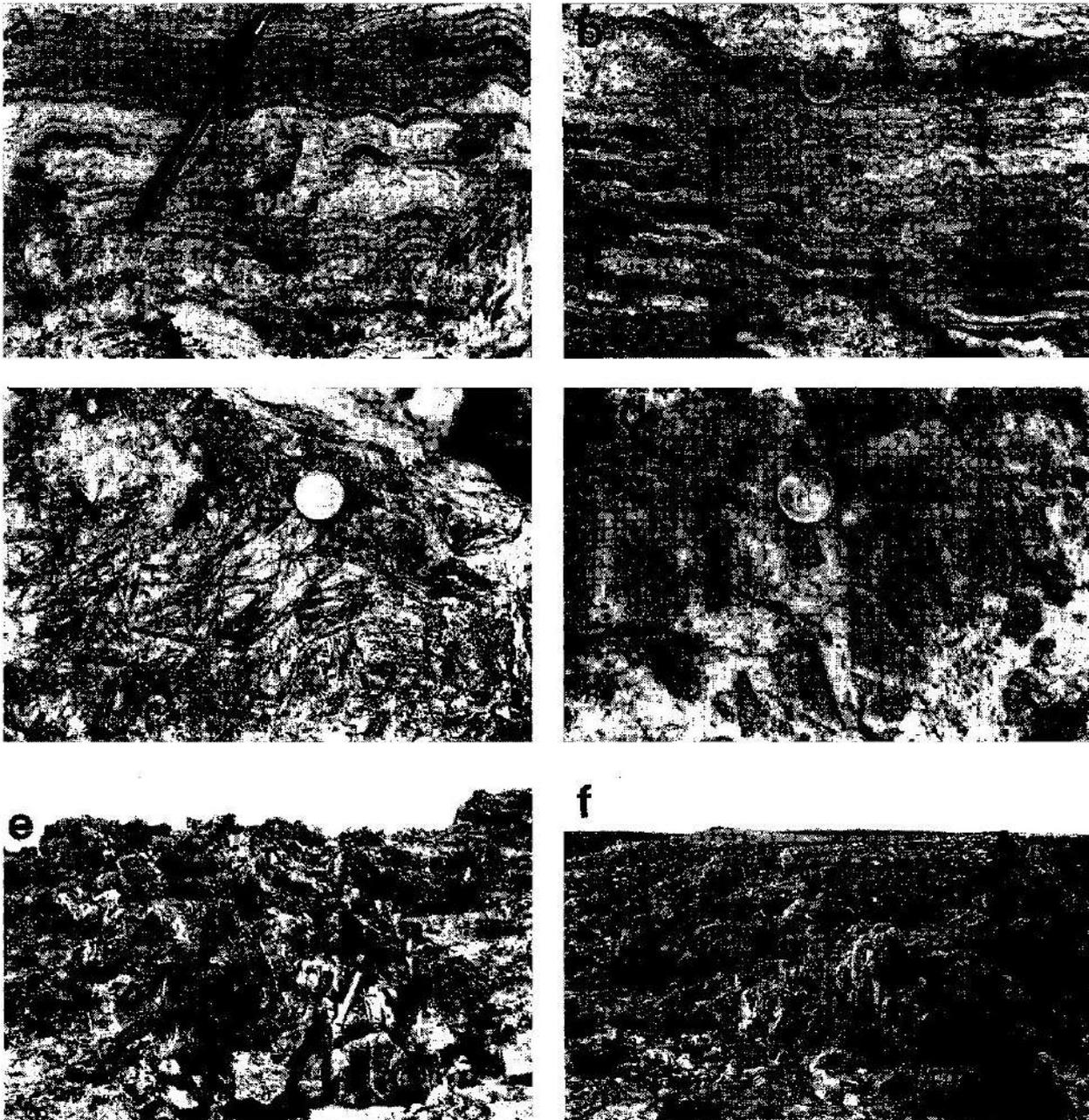


Lámina I: a, b) Típica textura de cuarzo bandeada. Veta María. c) Vista de sector marginal de Veta María, con cuarzo, baritina, calcita y fibras de truscotita reemplazada por sílice. d) Hastial de Veta María con desarrollo de brecha y stockwork. e, f) Vistas de un sector de stockwork María.

res en arsénico. Se reconocen varios clavos ricos en Au-Ag, con posiciones preferentemente verticales, vinculados a procesos de cizallamiento. Se señala que la veta María presenta una relación $Ag/Au \geq 40/1$, por lo que se puede considerar como un depósito de plata-

oro.

En general la presencia de "boxworks" es escasa; sin embargo en el filón "Flecha" son comunes, reconociéndose limonitas, hematita especular y óxidos de manganeso de hábito botroidal como minerales asociados. En esta

última estructura se identificaron además sulfuros, como galena, esfalerita, argentita y arsenopirita.

Son frecuentes las texturas de reemplazo de minerales de hábito tabular, baritina y calcita y fibrosos, truscotita, por cuarzo (Lámina I c). La baritina se presenta en algunas venas de la zona, particularmente en el sector occidental de la comarca. Se trata de pequeños filones de rumbo 150°/subverticales, con potencias inferiores a 50 centímetros y emplazados en la F. Bajo Pobre. Estas vetas son cortadas y reemplazadas parcialmente por otras de dirección E-O, rellenas por cuarzo. Asimismo en un sector próximo a la veta Candelaria (Ea. La Alianza) también se identificaron reemplazos según calcita.

Megascópicamente se reconoció en estas estructuras la presencia de pirita, escasa calcopirita y oxidados ("limonitas") asociados a la sílice.

En las zonas próximas a estas estructuras se identificaron como principales alteraciones: silicificación, argilitización y sericitización. Los minerales reconocidos por difracción de rayos X fueron caolinita e impurezas de esmectita e illita, asociados a cuarzo y/o tridimita.

Los stockworks se presentan acompañando las zonas de contacto de las vetas con la roca de caja (Lámina I d), o bien en forma aislada cubriendo áreas de 30 a 40 m de ancho por 200 m de largo (como por ejemplo en stockwork "María", Lámina I e f). Consisten en una serie de venillas de unos pocos milímetros hasta 20-30 centímetros de espesor, si bien a veces se entrecruzan, generalmente se disponen en forma más o menos paralela a la dirección 90°-100° e inclinaciones variables al sur. Se emplazan en la toba de flujo de composición riolítica, y entre las venas suele existir una separación de unos pocos milímetros a algunos decímetros de roca. La toba se presenta comúnmente silicificada y alterada a minerales de las arcillas. Estas venillas están compuestas por cuarzo sacaroide, blanquecino y homogéneo. Es común la presencia de espacios, en la parte central de las venillas, con cristales idiomorfos de cuarzo.

A unos 3 km al NE del sector de veta María aflora un manto de aglomerado volcánico silicificado que cubre un área de aproxi-

madamente 230 hectáreas. Dentro de este manto de posición subhorizontal, sobresalen varios crestones (de entre 5 y 10 metros de altura) alineados en dirección ENE e inclinación al sur, compuestos por una brecha integrada por clastos subredondeados a angulosos de sílice opalina (cuarzo, tridimita de baja temperatura y ópalo) cementados por una matriz rojiza de ópalo con abundantes granos de opacos, posiblemente óxidos de hierro. Lateralmente pasa a una variedad más fresca donde se reconoce la composición original de los clastos: riolita y trozos de brecha, en una matriz cuarzosa y un material ferruginoso muy fino. En base a algunas muestras preliminares, obtenidas por los autores de este trabajo, los sectores anómalos en oro estarían limitados a los cuerpos de material brechoso.

Mineralogía

Los estudios microscópicos realizados en probetas pulidas y secciones delgadas, difracción de rayos X y microsonda electrónica, han permitido definir una asociación mineralógica compuesta esencialmente por metales preciosos acompañados por pirita, pequeños contenidos de sulfuros de metales base y sulfosales.

Entre los minerales metálicos primarios se identificaron: oro, electrum, galena, esfalerita, pirita, calcopirita, arsenopirita, tetraedrita, pirargirita, freibergita, stromeyerita, uytenbogaardtita y argentita (Lámina II y Tabla II). Las especies supergénicas reconocidas son: covelina, calcosina y acantita, y entre los de oxidación, abundante "limonita" (esencialmente producto de oxidación de pirita) y óxidos de cobre (especialmente malaquita).

Los minerales transparentes, que constituyen la ganga, están representados por las distintas variedades de sílice (cuarzo, calcedonia, amatista y ópalo), que conforman la mayor parte de las estructuras, así como baritina y calcita, ambas reemplazadas por cuarzo y adularia. Según Browne [1978] la presencia de esta última especie en venas de sistemas geotermales es un indicador de ebullición en los mismos.

Ametrano y Echeveste [1996] realizan una caracterización de la adularia de veta

Tabla I

Trinchera 07, Sección 500 W

N° muestra	Potencia (m)	Au g/t	Ag g/t	Mo ppm	Cu ppm	Pb ppm	Zn ppm	As ppm	Sb ppm	Hg ppm
1	0,71	0,15	69,10	7,00	57	581	27	132	17	550
2	0,90	0,30	34,70	7,00	31	757	17	149	17	705
3	1,02	0,05	12,10	1,00	7	821	8	56	4	200
4	0,97	0,09	10,30	1,00	4	413	7	20	5	150
5	1,04	0,19	73,40	4,00	20	442	28	55	6	510
6	0,98	0,11	24,80	2,00	5	324	12	15	5	415
7	1,01	0,18	22,40	1,00	5	417	39	40	3	335
8	0,99	0,68	124,30	6,00	66	952	119	94	9	1040
9	0,93	0,66	80,20	25,00	70	392	55	55	14	605
10	0,94	3,56	308,40	14,00	271	2596	150	140	33	1665
11	1,00	177,50	624,90	9,00	256	2106	117	268	71	485
12	1,01	1,36	23,40	6,00	80	1269	87	83	13	570
13	0,98	1,99	99,20	5,00	36	1376	38	186	16	975
14	1,18	12,01	46,40	5,00	21	969	28	43	8	290
15	0,80	7,61	47,50	11,00	44	928	25	234	18	480
16	1,02	1,06	82,00	25,00	21	1242	33	244	19	1155
17	0,95	0,40	18,80	6,00	16	1139	39	56	6	520
18	0,96	0,57	5,00	2,00	12	465	22	29	4	220
19	1,02	0,88	94,90	4,00	41	513	55,3	35	6	N/A
20	0,58	156,23	284,10	24,00	285	1810	76,6	227	198	N/A
21	0,48	4,84	288,10	21,00	96,9	601	31,8	188	35	N/A
22	1,22	1,34	98,10	14,00	9,90	359	18,5	146	11	N/A

Análisis geoquímico del segmento 130° de Veta María, Manantial Espejo (de Pedro Vera, Triton) extraída de Dubé, 1997.

Continuación Tabla I

Trinchera 13, Sección 450 W

N° muestra	Potencia (m)	Au g/t	Ag g/t	Mo ppm	Cu ppm	Pb ppm	Zn ppm	As ppm	Sb ppm	Hg ppm
1	0,98	0,14	4,80	24,00	94	630	51	230	21	205
2	1,01	0,48	5,30	31,00	99	1598	92	960	39	460
3	0,92	0,18	4,40	23,00	87	758	69	417	25	380
4	1,01	0,42	15,90	23,00	97	1801	87	1072	40	695
5	0,60	0,32	5,10	17,00	76	2630	61	1586	49	355
6	1,04	0,51	12,80	32,00	111	3882	129	2410	118	750
7	0,46	0,84	7,70	33,00	163	2130	134	1193	72	665
8	0,87	0,22	3,60	13,00	118	1866	77	353	41	195
9	0,39	0,31	7,30	4,00	48	1271	30	233	15	595
10	1,06	0,33	51,80	9,00	45	214	27	30	8	1040
11	1,06	0,20	39,90	6,00	46	131	24	14	6	480
12	0,60	0,44	26,50	5,00	22	97	17	17	3	205
13	1,00	0,28	31,50	7,00	27	153	8	30	6	330
14	0,98	0,25	14,60	5,00	90	123	14	13	7	285
15	0,96	0,32	26,80	5,00	95	123	12	15	7	290

Análisis geoquímico del segmento 110-115° de Veta María.

María, diferenciando dos variedades, una tabular y otra rómbica, de menor tamaño. Asimismo efectúan un análisis de su estado estructural en relación con la mineralización aurífera. El tipo tabular se presenta en individuos de hasta 2 mm, asociada y constituyendo capas con la sílice. Posee coloración rosada y microscópicamente desarrolla una incipiente alteración sericítica. La otra variedad aparece en granos idiomorfos aislados (típicas secciones rómbicas, Lámina II a), de hasta 200 micrones. La adularia tabular es la que se forma en primer lugar y se dispone hacia los hastiales de la veta, y su estado estructural es relativamente desordenado. La rómbica corresponde a los últimos eventos del sistema termal y no fue estudiada en cuanto a su ordenamiento, debido a su pequeño tamaño. De acuerdo a los autores citados precedentemente, el feldespato tabular de Manantial Espejo muestra un escaso orden Al/Si, que resulta indicador de un crecimiento rápido en condiciones de supersaturación, como respuesta a cambios bruscos de presión y temperatura durante fenómenos de ebullición.

Se ha identificado ocasionalmente un mineral fibrorradiado, en fibras delgadas, en gran parte reemplazadas por sílice que se caracterizó en base a estudios microscópicos y análisis con microsonda electrónica, como truscottita $[\text{Ca}_7\text{Si}_{12}\text{O}_{29}(\text{OH})_4\text{H}_2\text{O}]$. Esta fase mineral es una variedad de silicato de calcio hidratado cuya formación es rara, y sólo se menciona para algunos yacimientos epitermales de Au. Izawa y Yamashita [1995] señalan para el yacimiento de Hishikari (Japón) la presencia de truscottita que se genera a partir de la adición del Ca^{++} en los fluidos silíceos, posiblemente como consecuencia de la reacción de los fluidos hidrotermales con fragmentos de la roca de caja.

El oro se presenta disseminado y en pequeñas fisuras, especialmente en cuarzo gris (de las últimas generaciones) y suele alojarse en boxworks de pirita. Se lo observa en granos irregulares, en escamas, con formas arborescentes, y, también en granos subredondeados, frecuentemente con marcada zonación, de tonos amarillos más intensos hacia los bordes, que se corresponde con un mayor grado de pureza. Las determinaciones puntuales con microsonda electrónica indican con-

tenidos de oro más elevado en los bordes de grano (hasta 99% de Au), mientras en las porciones centrales e intermedias se incrementa el contenido de plata.

Esta zonación parece deberse a un enriquecimiento en oro a partir de la removilización de la plata por procesos secundarios que daría lugar a la formación de acantita (SAg_2) por procesos supergénicos. El tamaño de los individuos de oro, es muy variable, oscilando normalmente entre 5 y 250 μm , si bien son más frecuentes los tamaños de 70 a 125 micrones.

El electrum es bastante frecuente en granos alotriomorfos y también en individuos subredondeados, es común observarlos asociados a granos de oro de gran pureza alojados en cuarzo y en boxworks de pirita. Solo ocasionalmente se presentan zonados, sus tamaños oscilan entre 50 y 150 micrones.

El contenido de los sulfuros se incrementa en profundidad (Veta María). Sin embargo, ese aumento no es significativo. Las mayores concentraciones de galena y esfalerita identificadas en superficie se observaron en Veta La Flecha.

La pirita es el sulfuro más abundante, en gran parte oxidado y transformado parcialmente en "limonita". Se presenta en todos los sectores mineralizados. Se la observa en distintas generaciones de cuarzo, en las venillas de las salbandas y hastiales de las vetas; observándose fuertemente disseminada en las rocas de caja en fajas de varios metros de ancho, paralelas a las estructuras vetiformes. Se observan mayormente en individuos euhedrales a subeuhedrales, de tamaño mediano a fino. En algunos individuos se identifican pequeñas inclusiones de oro y raramente de argentita y calcopirita.

La esfalerita como relleno de cavidades, se encuentra asociada a galena; ambas se presentan disseminadas y en venillas incluidas en cuarzo de las últimas generaciones. La esfalerita algunas veces muestra formas euhedrales, presenta inclusiones de calcopirita en forma de gotas, frecuentemente alineadas paralelamente a direcciones cristalográficas o a los límites de granos. También suele registrar raramente inclusiones de oro nativo.

La galena se presenta en masas irregulares y muestra pequeñas inclusiones de

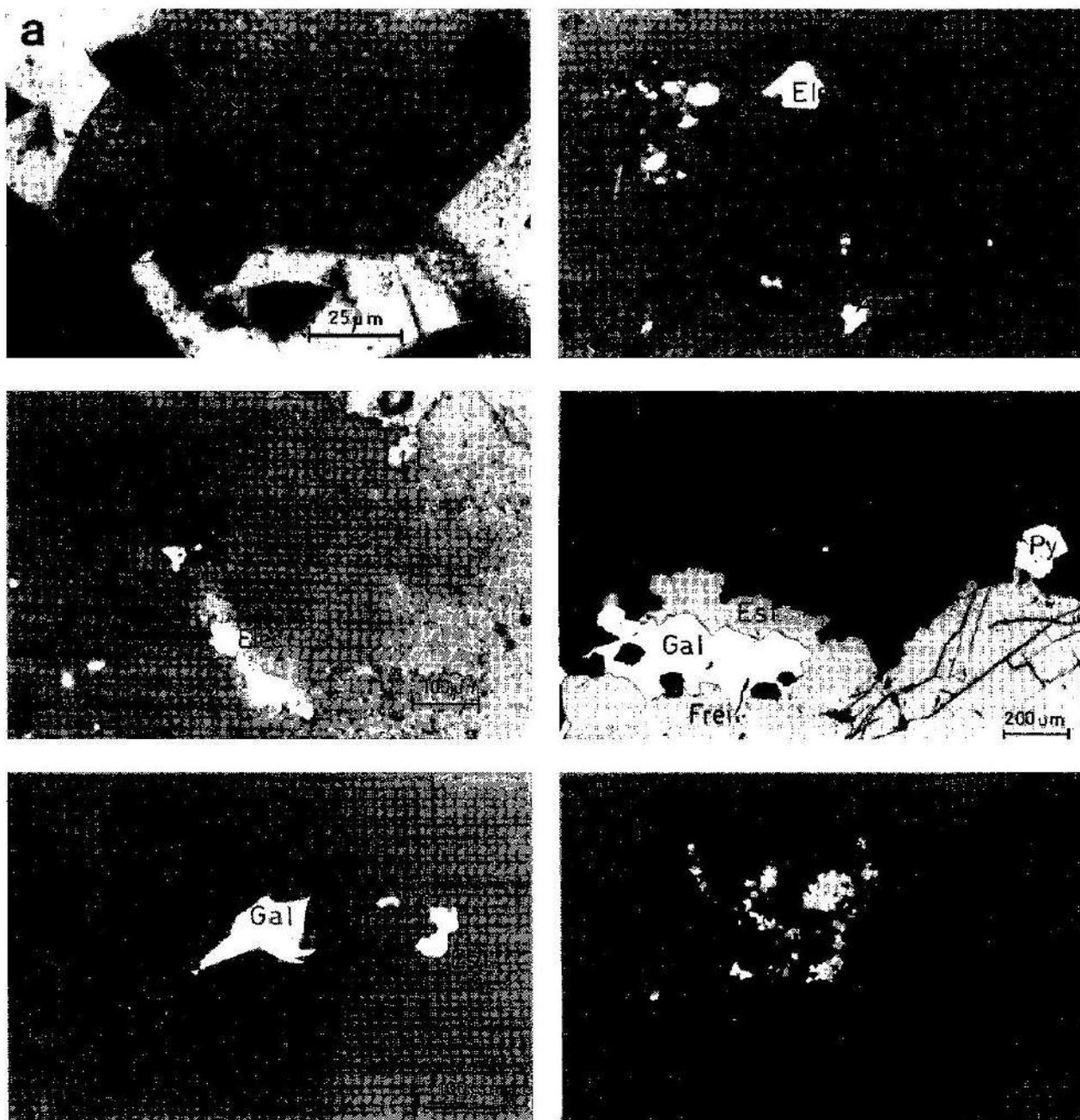


Lámina II: Microfotografías de secciones pulidas y delgadas. a) Adularia rómbica en cuarzo. Nícoles cruzados. b) Sección pulida con oro (Au) y electrum (Elec) diseminados en cuarzo. c) Sección pulida con oro (Au), electrum (Elec) y "limonita" (Li). d) Sección pulida con galena (Gal); pirita (Py), esfalerita (Esf) y freibergita (Frei), en cuarzo. e) Sección pulida con galena (Gal); esfalerita (Esf) y tetrahedrita (Tet). f) Galena (Gal); esfalerita (Esf); tetrahedrita (Tet) y argentita (Ar) en cuarzo.

pirargirita, polibasita, freibergita y stromeyerita. Estas sulfosales también se presentan en pequeñas venillas, rellenando fisuras en cuarzo.

La calcopirita se halla en escasa proporción en venillas, asociada a tetrahedrita, en

forma diseminada y asociada a esfalerita como inclusiones dentro de ella. Normalmente la calcopirita en venillas se la observa alterada parcialmente a calcosina y covelina. La arsenopirita es escasa, se presenta diseminada en cuarzo, en cristales pequeños idiomorfos.

Tabla II

Mineral	n° de análisis	Cu % en peso	Fe % en peso	As % en peso	Sb % en peso	Ag % en peso	Zn % en peso	Pb % en peso	Bi % en peso	Te % en peso	Au % en peso	S % en peso	Total
Calcopirita	10												
Valor prom.		34,4	30,15	0,65		0,02	0,03			0,01	0,07	35,4	99,79
Esfalerita	10												
Valor prom.		0,32	8,3	0,02	0,02	0,15	58,22		0,03		0,12	32,88	100,08
Galena	5												
Valor prom.					0,32	0,25		86,05	0,16	0,11	0,06	13,46	100,52
Arsenopirita	5												
Valor prom.		0,1	33,86	38,65	2,35	0,22	0,05				0,08	24,1	99,46
Pirita	10												
Valor prom.		0,12	47,03	0,05							0,19	53,26	100,66
Freibergita	6												
Valor prom.		14,86	3,08	0,34	26,42	30,88	2,16			0,18	0,14	20,16	98,27
Pirargirita	4												
Valor prom.				0,42	21,23	61,82					0,06	16,68	100,21
Polibasita	4												
Valor prom.		0,18	0,08	0,09	16,42	68,89	0,11					13,54	99,37
Stromeyerita	3												
Valor prom.		31,28	0,68	0,14	0,09	52,48					0,05	14,85	99,57
Tetraedrita	4												
Valor prom.		41,38	1,55	1,43	27,45	0,09	1,92	0,21				25,36	99,39
Acantita	5												
Valor prom.		0,62	0,35		0,12	85,89					0,32	12,76	100,06
Uytenbogaardtita	4												
Valor prom.		1,37		0,08	0,08	56,65					29,55	11,75	99,48
Oro	20												
Valor prom.		0,32	0,01	0,05	0,12	3,98			0,25	0,05	94,85		99,63
Electrum	10												
Valor prom.		0,3		0,06	0,03	31,28			0,15	0,07	68,45		100,08

Análisis con microsonda electrónica de muestras de superficie y de sondeos de Veta María.

La argentita se halla en pequeños individuos irregulares, diseminada en cuarzo gris, asociada a oro, electrum y "limonitas" y, también, en venillas junto a tetraedrita. Los individuos alojados en limonitas, producto de alteración de pirita, corresponden a la variedad acantita, originada probablemente por removilización de plata a partir de partículas de electrum.

Dentro del conjunto de minerales analizados mediante microsonda electrónica (Tabla II) y microscopio de reflexión, se identificó uytenbogaardtita (Ag_3AuS_2). Se lo observa en pequeños individuos irregulares de 50 a 100 μm , asociado a acantita y "limonita" en ocasiones a pirita y calcopirita. Se lo distin-

gue por su coloración blanco-amarillento y un fino maclado polisintético. Esta especie es rara a nivel mundial, descrita por Barton et al. [1978] en depósitos de Comstock Lode, Nevada (EEUU) y más recientemente por Castor y Sjöberg [1993] en el distrito de Bullfrog, Nevada. Esta especie es bastante frecuente en el yacimiento Cerro Vanguardia, se presenta en individuos desarrollados y en asociación similar a veta María. De acuerdo a los autores mencionados, se trata de un típico mineral epitermal, formado en rangos de baja temperatura.

Magnetita y hematita son otros de los minerales primarios reconocidos en el depósito. La magnetita se la observa esporádica-

mente en cristales irregulares y de reducido tamaño (1 a 2 milímetros) intercrecida en cuarzo, adularia y sericita. La hematita también se presenta con distribución restringida, preferentemente en individuos de formas tabulares, algunos de aspecto lamelar.

Composición química de los minerales de mena identificados

Todos los minerales mencionados precedentemente han sido investigados en su composición química por medio de una microsonda electrónica Cameca X50 del Laboratorio de microscopía electrónica de la Universidad Federal de Río Grande do Sul, Brasil. Las mediciones microanalíticas fueron realizadas bajo las siguientes condiciones: Aceleración de corriente 20kv, Intensidad 20 mA; Au L α ; As L α ; Te L α ; Bi L α (LiF); Pb L α ; Cu L α ; Zn L α ; Fe L α (PET); S Cd (sintético); standards: oro y acantita, SZn (sintético).

Los programas operativos utilizados fueron CALIB (Calibraciones standards), DECLAR (Condiciones analíticas) y CUANTI (Análisis cuantitativos). Los resultados obtenidos se reproducen en la Tabla II, con valores porcentuales en peso, en base al promedio de varios análisis puntuales en diferentes individuos examinados.

Alteración hidrotermal

Los procesos de alteración se encuentran circunscriptos preferentemente en torno a las estructuras mineralizadas. La excepción la constituye la silicificación, la cual se encuentra en distintas áreas del yacimiento representada por cuarzo, tridimita, cristobalita, calcedonia y ópalo. Esa silicificación, que se desarrolla a partir del contacto con las vetas cuarcíferas, se caracteriza por la incorporación de cuarzo como venillas reemplazando a la base de grano fino de las rocas encajantes.

La sericitización y argilización (illita-caolinita) se restringe especialmente a las zonas con estructuras mineralizadas, en fajas que contienen a las mismas, pasando transicionalmente a la alteración propilitica. Los fenocristales de plagioclasa aún conservan su individualidad, se encuentran parcialmente alteradas a sericita a partir de fractu-

ras y planos de maclas, son frecuentes los parches de sericita y también los crecimientos esferulíticos, la presencia de caolinización es esporádica, solo raramente como finas venillas que reemplazan a feldespatos potásico.

Se observa adularización en torno de las estructuras vetiformes, este feldespato alcalino, se desarrolla sobre las plagioclasas en individuos euhedrales a anhedrales. Tal como se señala en otro apartado la adularización es también común en las zonas centrales de las estructuras mineralizadas.

La cloritización (propilitización) se presenta en halos difusos donde se preserva totalmente la textura original, dado que la alteración se encuentra restringida parcialmente a los fenocristales; se desarrolla preferentemente en zonas contiguas a las fajas sericitizadas.

Análisis de inclusiones fluidas de Veta María y Sinter Brechado

Los estudios realizados en Veta María se llevaron a cabo en cuarzo de varias generaciones y en esfalerita [Schalamuk et al., 1995 y Ríos et al., 1998]. Los cristales de cuarzo de primera generación presentes en las paredes, son poco frecuentes y no muestran líneas de crecimiento ni inclusiones fluidas primarias, solo se registran inclusiones de materiales fundidos. Los cristales de cuarzo de las generaciones más jóvenes, que constituyen la estructura principal del filón, son euhedrales con bordes rectos y muestran líneas de crecimiento e inclusiones primarias. Predominan las inclusiones bifásicas (líquido y vapor) y monofásicas (líquido acuoso o vapor de agua), también trifásicas y raramente multifásicas. La fase sólida está poco representada.

La esfalerita, en cristales de hasta 2 mm, ocupa espacios libres entre cristales de cuarzo, y contiene inclusiones de calcopirita, pirita y cuarzo. Las inclusiones fluidas son preponderantemente bifásicas, aunque se constató la presencia de monofásicas (líquidas) y trifásicas.

Los estudios criométricos indican que los fluidos poseían baja salinidad con registros entre 0,35 y 6,54% equivalentes en peso

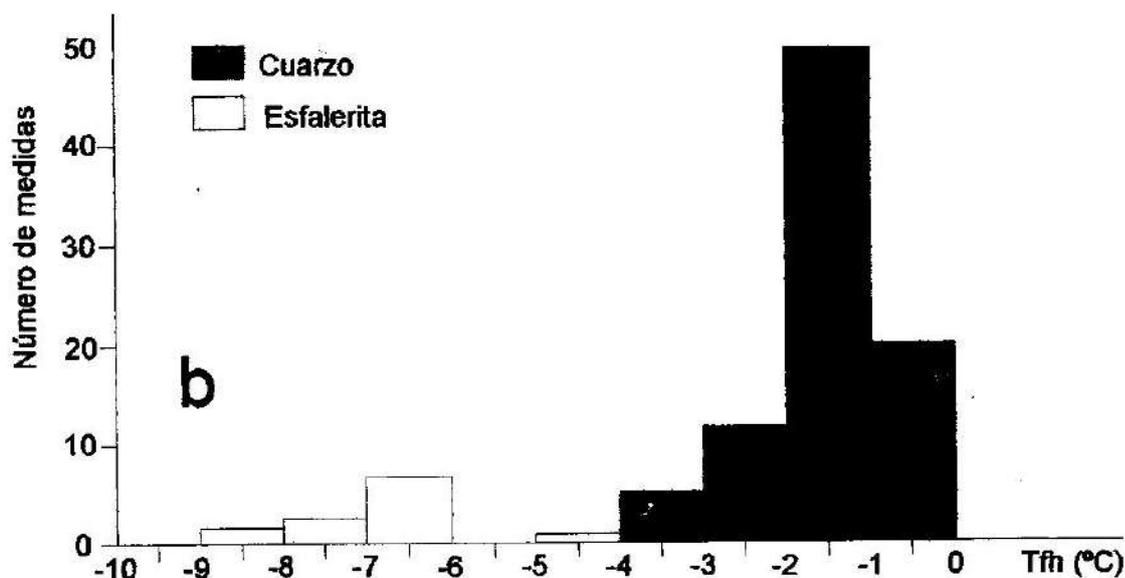
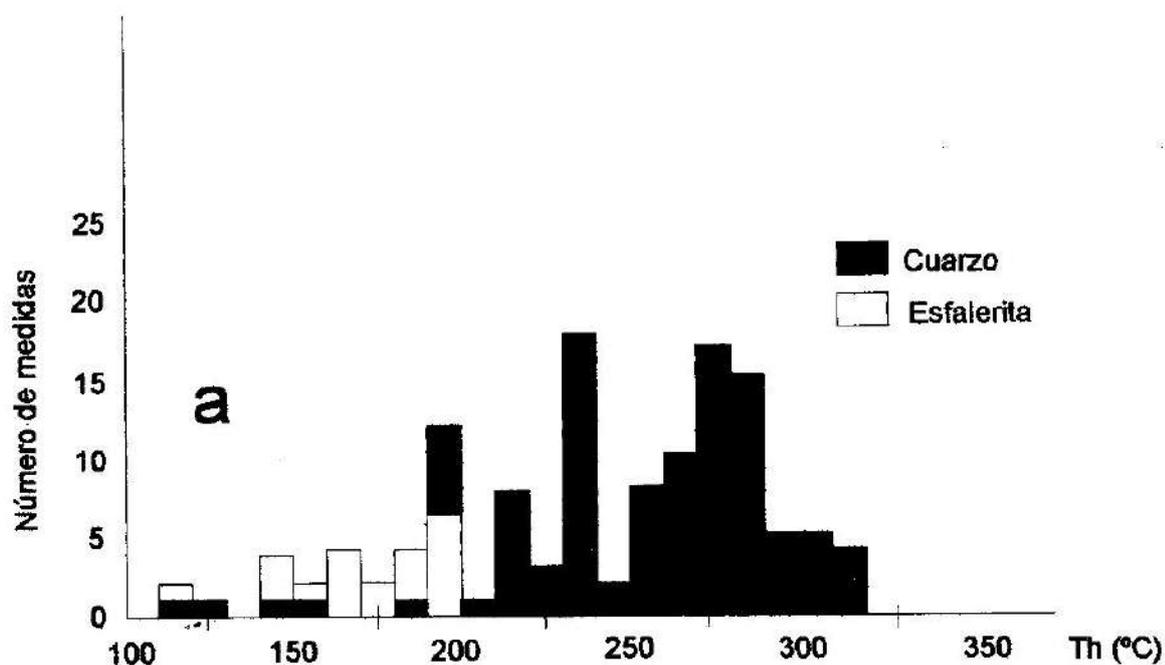


Fig. 6: a) Histograma de Temperaturas de Homogeneización (Th) de las IF estudiadas en Veta María. b) Temperaturas de fusión de hielo (Tfh).

de Na Cl. Los análisis por microsonda Raman no determinaron presencia de fase carbónica. Las temperaturas de homogeneización (Th) en muestras de testigos hasta profundidades de 150 m [Rios et al., 1998], oscilan entre 180° y 320°C, con picos principales de 200°, 240° y 275°C (Figura 6 a y b). Estas temperaturas

son levemente superiores a las registradas en muestras de superficie, donde la mayor parte de los valores de homogeneización se ubican en el rango de 200° y 270°C. Las I.F. de los cristales de cuarzo de la pared de la veta homogeneizan, preferentemente, entre 260° y 320°C. Valores inferiores de Th (entre 180° y

230°C) fueron observados en las I.F. de los cristales de cuarzo tardíos del sector central de Veta María.

La microtermometría indica que las inclusiones fluidas primarias bifásicas de la esfalerita, homogeneizan a temperaturas entre 140° y 197°C (en fase líquida). La fusión final del hielo (Tfh), muestra salinidades altas, con valores máximos equivalentes a 12,28 en peso de Na Cl (Figura 6 a y b).

La temperatura del punto eutéctico del sistema salino de los fluidos fue estimada entre -52° y -48°C. Estos valores determinan que las soluciones contienen iones Na^+ , Ca^{++} y probablemente Mg^{++} . Las paleotemperaturas obtenidas en Veta María evidencian que los fluidos (observados en las distintas generaciones de cuarzo), se desplazaron desde el sector centro-oeste del filón hacia el sector este. Se verificó también [Ríos et al., 1998], que el gradiente termal de paleotemperaturas aumenta en profundidad, a razón de 50°C cada 100-150 metros.

Las determinaciones microtermométricas, y las observaciones petrográficas y mineralógicas, destacan que hubo varios pulsos de silicificación, que dieron lugar a las características texturas de la veta. Se puede aseverar que durante este proceso la composición del fluido acuo-salino permaneció constante con precipitación sucesiva de minerales de cuarzo a temperaturas progresivamente decrecientes.

El cuerpo de sinter brechoide de Manantial Espejo presenta microvetas que poseen fluidos de composición semejante a los de Veta María, con temperaturas de homogeneización de 140°C a 260°C, predominando un pico de 180°C y salinidades menores de 6% en peso equivalente en Na Cl. El sinter laminar muestra escasas inclusiones fluidas, con temperaturas de homogeneización que oscilan entre 80° y 100°C.

Geoquímica de isótopos estables (oxígeno y azufre)

Las mediciones isotópicas ($\delta^{18}\text{O}$) de cinco muestras de cuarzo de Veta María y de dos muestras del sinter brechado, indican los siguientes rangos: +8,8 a +12,7 $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ para el cuarzo de veta y de +18,2 a +19,3 $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$

para las muestras de sílice laminar del sinter de la zona de brecha. Determinaciones de Veta María indicadas por Ríos (com. personal), muestran valores $\delta^{18}\text{O}$ de cuarzo con rangos de +10,5 a +15,7; los valores mayores corresponden a cuarzos más jóvenes. Los respectivos cálculos isotópicos de los fluidos, de acuerdo con la ecuación de Friedman y O'Neil [1997] determina valores entre +0,6 y +2,8.

Los contenidos en $\delta^{18}\text{O}$ del cuarzo de las distintas generaciones de Veta María son algo superiores a los obtenidos por Echavarría [1997] en el depósito de El Dorado Monserrat y en vetas de Cerro Vanguardia.

No se cuenta con datos isotópicos de hidrógeno, sin embargo los valores de $\delta^2\text{H}$ calculados para el fluido, independientemente del valor de δD , indican que está alejado de la composición de los fluidos magmáticos y más próximo a una evolución a partir de aguas meteóricas, dado que en el proceso se van enriqueciendo en $\delta^{18}\text{O}$, por interacción con las rocas encajantes.

Las muestras de sinter arrojan valores en $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$, típicos de ambientes someros y de bajas temperaturas tal como lo señala Field y Fijarek [1985] para el área de Broadlands-Wairakei y Schalamuk et al. [1999] para el sinter de El Macanudo, en el Macizo del Desseo.

Determinaciones de isótopos de oxígeno y carbono en calcitas indican los siguientes valores promedio: $^{13}\text{C}_{(\text{PDB})}$ -8,3‰; $^{18}\text{O}_{(\text{PDB})}$ -26,4‰; $^{18}\text{O}_{(\text{SMOW})}$ -3,8‰.

En cuanto a los contenidos de $\delta^{34}\text{S}$ medidos en sulfuros (esfalerita, galena y piritita) de las Vetas María y La Flecha, se registran rangos entre 0,4 +/- 0,5 a 4,2 +/- 0,5 $\delta^{34}\text{S}$ (Figura 7), que son similares para los sulfuros de Tui (Nueva Zelanda), tal como lo reporta Robinson [1974] y para El Dorado Monserrat, según Echavarría [1997].

Podemos inferir en base a las mediciones isotópicas, que el azufre deriva de una fuente magmática, con escasa actividad supergénica, conclusión a que también arriba Echavarría [1997] para El Dorado Monserrat.

Edad de la mineralización

En relación a la edad de la mineralización, es dable señalar que Arribas et al.

- GENINI, A., 1988. Cerro Vanguardia, provincia de Santa Cruz, nuevo prospecto auro-argentífero. *Act. III Cong. Nac. de Geol. Econ.*, t.3: A97-A110.
- HARRINGTON, H.J., 1962. Paleogeographic development of South America. *Bull. American Assoc. of Petroleum-Geologists*, 46 (10): 1773-1814. Tulsa.
- HEALD, P., FOLEY, N.K. y HAYBA, D.D., 1987. Comparative anatomy of volcanic-hosted epithermal deposits: acid-sulfate and adularia sericite type. *Economic Geology*, 82: 1-26.
- HECHEM, J. y HOMOVC, J., 1985. Modelo de facies volcanoclástico y consideraciones estratigráficas para la Fm. Bajo Grande y el Grupo Bahía Laura, Jurásico superior - Cretácico inferior, provincia de Santa Cruz. *YPF (informe inédito)*.
- HEDENQUIST, J.W. y LOWENSTERN, 1994. The role of magmas in the formations of hydrothermal ore deposits. *Nature*, 370: 519-527.
- IZAWA, E. y YAMASHITA, M., 1995. Truscottite from the Hishikari mine, Kagoshima Prefecture. Japan. *Journal of the Society of Resource Geology*. Vol 45 (4) N° 252: 251-252.
- LESTA, P.J. y FERELLO, R., 1972. Región extraandina de Chubut y norte de Santa Cruz. *En Geología Regional Argentina*. Academia Nacional de Ciencias: 601-654. Córdoba.
- PANKHURST, R., SRUOGA, P. y RAPELA, C., 1993a. Estudio geocronológico Rb/Sr de los Complejos Chon Aike y El Quemado a los 47°30' L.S. *Act. XII Cong. Geol. Arg.*, t.IV: 171-178.
- PANKHURST, R., RAPELA, C. y MÁRQUEZ, M., 1993b. Geocronología y Petrogénesis de los granitoides Jurásicos del NO del Macizo del Deseado. *Act. XII Cong. Geol. Arg.*, t.IV: 134-141.
- PANKHURST, R. y RAPELA, C., 1995. Production of Jurassic rhyolite by anatexis of the lower crust of patagonia. *Earth Planetary Science Letters*, 134: 23-36.
- PANZA, J., 1995. Hoja geológica 4969-II Tres Cerros escala 1:250.000, provincia de Santa Cruz. *Serv. Geol. Nac. Boletín* 213: 103 pp.
- PANZA, J., MARIN, G. y ZUBIA, M., 1997. Hoja geológica 4969-I Gobernador Gregores escala 1:250.000, provincia de Santa Cruz. *Serv. Geol. Nac. Boletín* 239.
- RIOS, J., VIEIRA ALVES, J., FUZIKAWA, K. y SCHALAMUK, I., 1998. Estudio de inclusiones fluidas en el distrito aurífero epitermal de Manantial Espejo, Santa Cruz, Argentina. *IV Reunión de Mineralogía y Metalogenia*. U.N.S. Bahía Blanca: 219-226.
- ROBINSON, B.W., 1974. The origin of mineralization at the Tui mine, Te Aroha: New Zealand, in the light of stable isotope studies. *Economic Geology*, v.69: 910-925.
- SCHALAMUK, I., ETCHEVERRY, R. y ECHEVESTE, H., 1994. Consideraciones geológicas y metalogénicas del área comprendida entre los 69°24' a 69°45' de longitud oeste y los 48°45' a 48°49' de latitud sur, provincia de Santa Cruz. Argentina. *Act. Intern. Miner. Meeting*, p.87-92. S.E.M.. Bs.As..
- SCHALAMUK, I., FERNÁNDEZ, R. y ETCHEVERRY, R., 1995. Gold-silver epithermal veins in the Macizo del Deseado, Argentina. *Mineral Deposits*, Balkema, Rotterdam, p.385-389.
- SCHALAMUK, I., RÍOS, F.J., FUZIKAWA, K. y PIMENTA, M.A., 1995. Fluid inclusion studies in epithermal auriferous quartz veins of Macizo del Deseado, Santa Cruz, Argentina. *XIII Ecofi, Vol. Esp. del Bolet. de la Soc. Española de Mineralogía* 18: 220-221. Barcelona.
- SCHALAMUK, I., DE BARRIO R., FERNANDEZ, R. y GUIDO D., 1999. Hot spring structures from El Macanudo-El Mirasol area, Deseado Massif, Argentina. *Mineral Deposits Processes to Processing*, Stanley et al. (eds.): 577-580. Balkema, Rotterdam.
- SCHALAMUK, I., ZUBÍA, M., GENINI, A. y FERNÁNDEZ, R., 1997. Jurassic epithermal Au-Ag deposits of Patagonia, Argentina. *Ore Geology Reviews*, 12: 173-186.
- SPALLETI, L., IÑÍGUEZ, M. y MAZZONI, M., 1982. Edades radimétricas de piroclástitas y vulcanitas del Grupo Bahía Laura, Gran Bajo de San Julián, Santa Cruz. *A.G.A. Rev.*, t.XXXVII (4): 483-485. Buenos Aires.
- STIPANICIC, P. y REIG, A., 1957. El complejo porfírico de la Patagonia Extraandina y su fauna de anuros. *Act. Geol. Lilloana*, 1: 185-297. Tucumán.
- STIPANICIC, P., TOUBES, R.O., SPIKERMANN, J.P. y HALPERN, M., 1971. Sobre la composición y edad de algunas plutonitas del nordeste de la provincia de Santa Cruz, Patagonia (República Argentina). *A.G.A. Rev.*, 26 (4): 459-467. Buenos Aires.
- TESSONE, M., DEL BLANCO, M. y MARCHIONNI, D., 1996. Mineralización epitermal de veta Speme, Macizo del Deseado, provincia de Santa Cruz. *III Reunión de Mineralogía y Metalogenia*: 231-235.
- TESSONE, M., DEL BLANCO, M., MACAMBIRA,

- M. y ROLANDO, P., 1999. New radiometric ages of the Chon Aike and bajo Pobre Formations in the central zone of the Deseado Massif, Santa Cruz, Argentina. *II Simposio Sudamericano de Geología Isotópica, Actas, Carlos Paz*, 132-135.
- ULIANA, M., BIDDLE, K., PHELPS, D. y GUST, D., 1985. Significado del vulcanismo y extensión mesojurásicos en el extremo meridional de Sudamérica. *A.G.A. Rev.*, t.40 (3-4): 231-253. Buenos Aires.
- VARELA, R., PEZZUCHI, H., GENINI, A. y ZUBIA, M., 1991. Dataciones de rocas magmáticas en el Jurásico inferior del nordeste del Macizo del Deseado, Santa Cruz. *A.G.A. Rev.*, t.46 (3-4): 257-262. Buenos Aires.
- ZAMBRANO, J. y URIEN, C., 1970. Geological outline of the basins in Southern Argentina and their continuation of the atlantic Shore. *Journ. of Geophysical Research*, 75 (8): 1363-1396.

Manuscrito recibido en marzo de 1999.

ESTRUCTURA TOPOLÓGICA DE FLUJOS A PARTIR DE SEÑALES TEMPORALES

Bernardo G. Mindlin

Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, U.B.A.
Ciudad Universitaria, Pabellón I, (1428) Buenos Aires, Argentina.

Resumen

En este trabajo resumimos la aproximación topológica al análisis de datos caóticos, e indicamos posibles caminos hacia la extensión de estas técnicas hacia problemas en los cuales el flujo responsable de la dinámica caótica en observación necesite ser reconstruido en más de tres dimensiones.

Abstract

In this work we briefly report the topological approach to chaotic time series data analysis, and outline possible ways to extend those techniques to problems in which the underlying flow responsible for the observed chaotic dynamics requires to be embedded in a dimensionality higher than three.

Algunos de los resultados obtenidos por los dinamicistas en los últimos veinte años han tenido un impacto profundo en las ciencias naturales. En particular, éste ha sido el caso de la idea de que reglas determinísticas simples dan lugar a comportamientos complejos, impredecibles en el largo plazo (caos). Así, uno encuentra dos problemas principales al enfrentar un problema caótico: cómo descubrir la regla determinística sencilla mencionada antes y, una vez persuadidos de lograr

este punto, cómo validarla a partir de los datos [Abarbanel 1993, Abarbanel 1996].

En los últimos años, hemos propuesto, junto a una serie de colaboradores, un modo de analizar datos que apunta a describir la estructura topológica de flujos caóticos. Para sistemas sumergibles en tres dimensiones (esto es, cuando el espacio de fases es de dimensión tres), este método nos llevó a clasificar atractores extraños en términos del modo en que las órbitas inestables coexistentes con el atractor extraño se anudaban y enroscaban entre sí. Así, segmentos de un atractor extraño que fueran asimilables a aproximaciones de órbitas inestables eran tomados como trayectorias casi cerradas en el espacio de fases. Cuantificando mediante invariantes

Acto realizado con motivo de la entrega del premio "Ernesto E. Galloni" -instituido por la familia Galloni- en Fisicomatemática, el 21 de noviembre de 1997.

topológicos la estructura de dichos segmentos, es posible identificar si un conjunto dado de órbitas son compatibles con algún mecanismo capaz de producir soluciones caóticas [Mindlin 1990, Mindlin 1991]. El resultado final de dicho procedimiento consiste, entonces, en develar dicho mecanismo, típicamente mediante la identificación del templado o sostenedor de nudos capaz de sostener a todas las órbitas periódicas de dicho mecanismo [Birman 1983]. Numerosos casos experimentales han sido analizados desde esta perspectiva en los últimos años.

Pese a estos logros, la aplicabilidad del método está restringida por a) la dimensionalidad del espacio de fases en el cual la dinámica se lleva a cabo y b) la posibilidad de reconstruir buenas aproximaciones a órbitas periódicas inestables coexistentes con el atractor extraño bajo estudio (lo cual requiere series temporales largas y poco contaminadas por el ruido). Para superar estas dificultades, se ha propuesto caracterizar a los flujos caóticos mediante otros invariantes topológicos [Muldoon 1993, Sciamarella 1999]. En este trabajo construimos sobre esfuerzos previos con el fin de mostrar cómo es posible aproximar la variedad invariante visitada por una trayectoria compleja mediante una descomposición en bloques. Luego, mostramos cómo es posible manipular algorítmicamente las prescripciones necesarias para ensamblarlos. De este modo, logramos la descripción de un complejo (complex): una suerte de esqueleto del atractor en estudio vía su descripción simplicial. El resultado de este procedimiento permite obtener tanto una cuantificación como una visualización intuitiva de los procesos de estiramiento y compresión característicos de los mecanismos responsables del comportamiento complejo [Sciamarella 1999].

Los resultados presentados aquí ilustran este mecanismo mediante una aplicación al problema de la voz humana (esto es, del análisis de la señal temporal proveniente de las fluctuaciones de presión que ocurren cuando un sonido voceado es pronunciado) [Sciamarella 1999].

Determinar cuándo dos espacios topológicos son equivalentes es un problema no trivial. Los pasos consisten básicamente en describir cómo pegar un conjunto de "blo-

ques" (n-celdas) de modo tal de construir un conjunto equivalente a aquel en estudio [Kinsey 1993]. El primer paso en este programa consiste en identificar, para cada celda, sus caras. Esto se puede lograr mediante un mapa de borde **b**. El mismo se define de tal modo que, aplicado a una celda, retorna sus caras (una cadena de celdas de dimensión menor que la de la celda en una unidad). Una representación matricial de dicho mapa permite definir un conjunto de invariantes "escalonados". Entre ellos, los grupos de cadena, los cíclicos, y los de homología. Estos, son independientes de la descomposición particular empleada. Los pasos son algorítmicos y sencillos [Sciamarella 1999].

La importancia de variedades enramadas en la teoría de sistemas dinámicos se basa en la habilidad de los mismos para sostener una variedad de nudos complejos: una variedad enramada capaz de sostener órbitas periódicas inestables que coexistan con un atractor extraño ayuda a entender los mecanismos geométricos responsables por el comportamiento en estudio [Holmes 1985]. La variedad enramada de la Figura 1 es compatible con el estiramiento y dobles presentes en la suspensión de la herradura de Smale. Para la misma, una descomposición en celdas explícita es mostrada en la Figura 2. Basado en la misma, computamos su homología:

$$\begin{aligned} H_0=Z_1 &= [[P]] \\ H_1=Z_3 &= [[e+n, a-e+j+k, -b-c-d-e+g]] \\ H_2 &= [[\Phi]]. \end{aligned}$$

Para llevar a cabo una aplicación de estas ideas al análisis de datos temporales, debemos pues obtener una representación multidimensional de la señal (embedding) [Abarbanel 1993]. Luego, tenemos que lograr aproximantes localmente euclídeos (a modo de parches), preservando las reglas de pegado necesarias para construir un complejo que aproxime a aquel en estudio. Así, uno básicamente necesita suficientes puntos que puedan ser centros de celdas (las cuales contendrán puntos vecinos a los centros), de modo que todo punto en el objeto en estudio esté comprendido en una celda. Para eso, elegimos arbitrariamente el primer punto, y ordenamos los demás de acuerdo con su distancia al mismo.

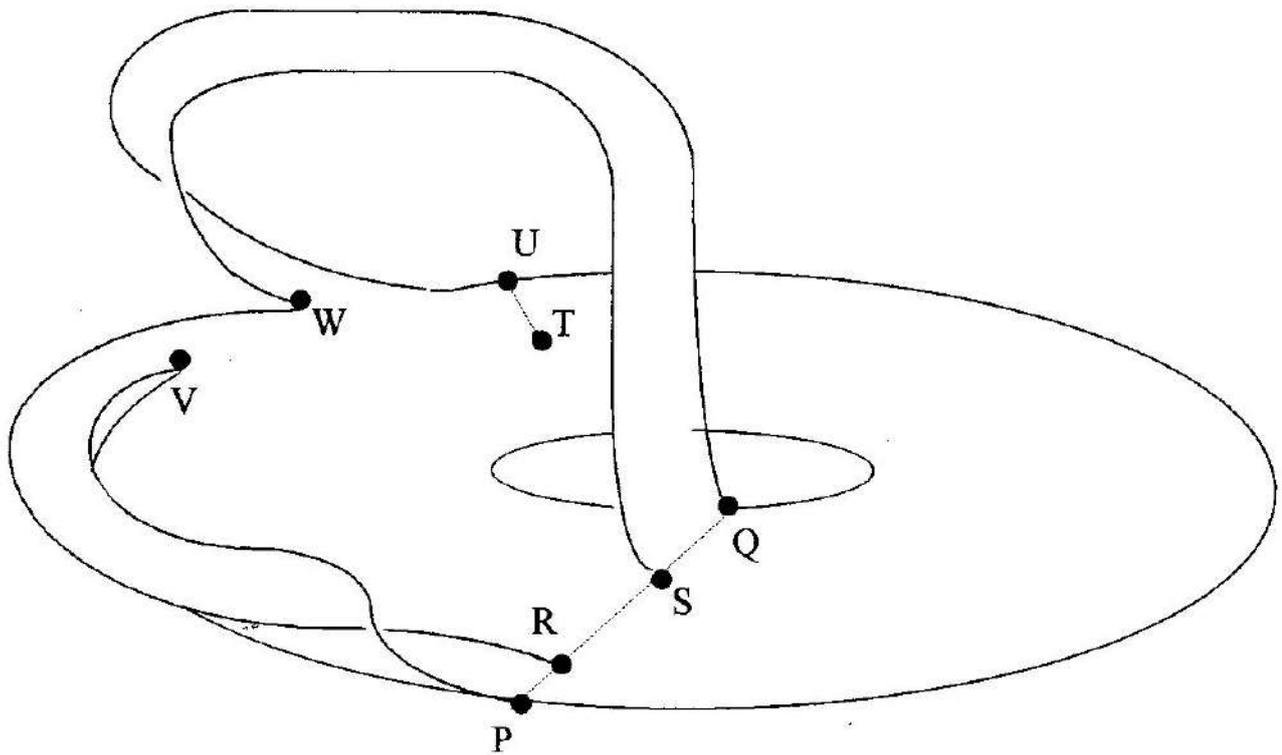


Fig. 1: Una variedad enramada sencilla, compatible con el estiramiento y doblar presentes en la herradura de Smale.

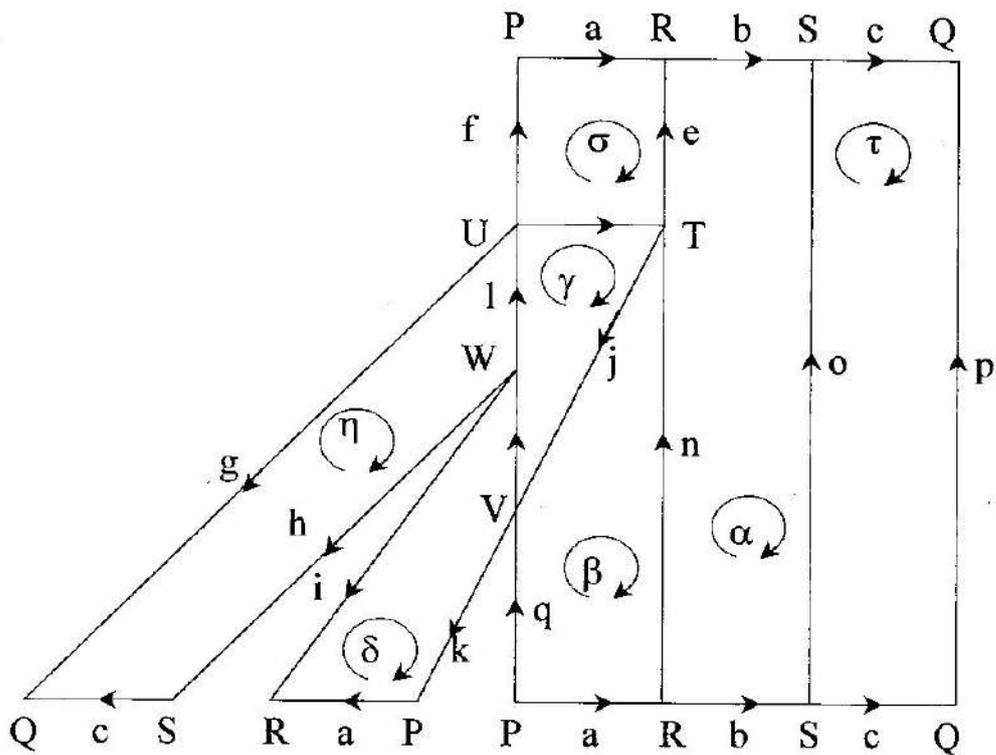


Fig. 2: Una descomposición en celdas de la variedad enramada mencionada antes.

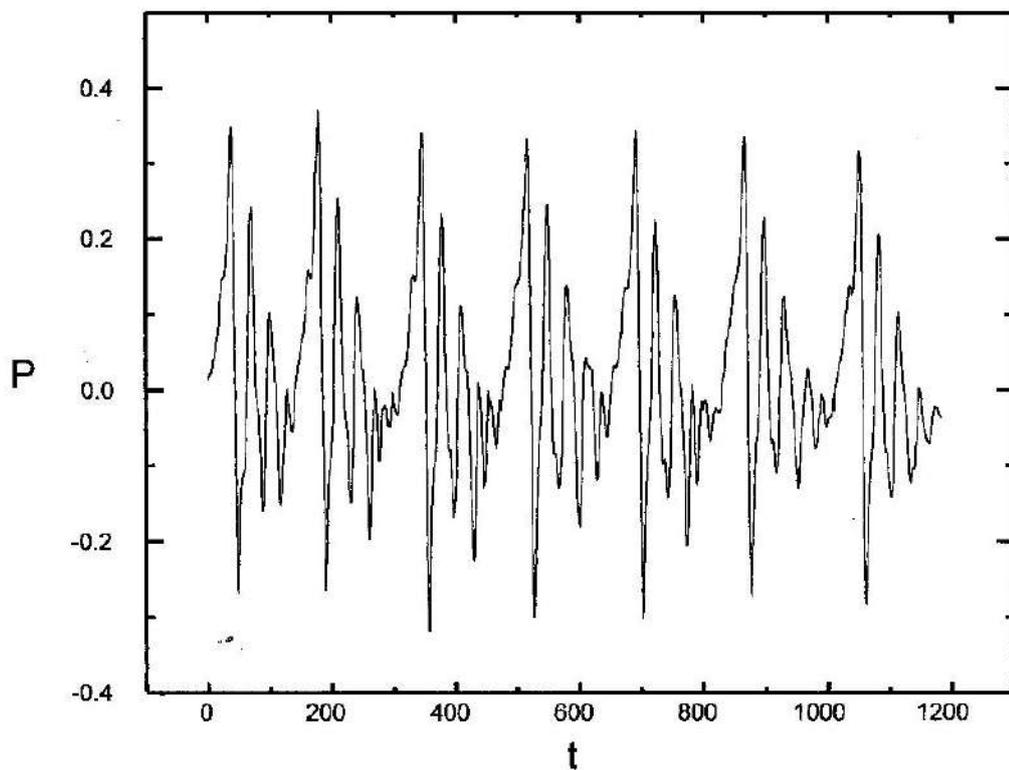


Fig. 3: La serie temporal de las fluctuaciones de presión (en unidades arbitrarias) en función de su posición en el archivo. Un tiempo total de 0.147 segundos son mostrados.

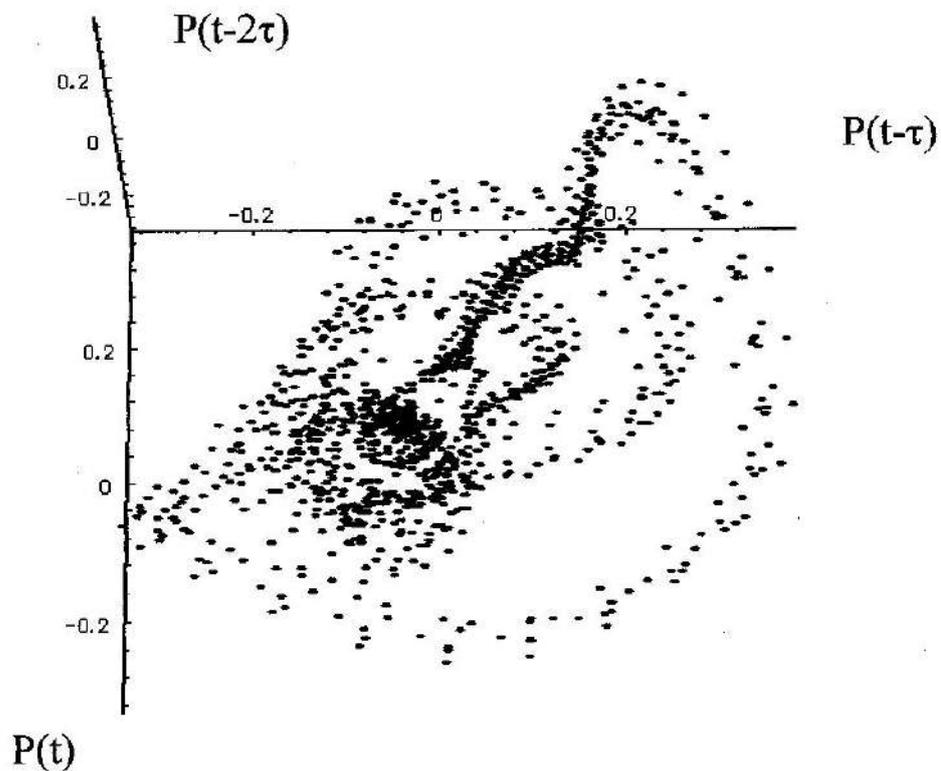


Fig. 4: Una reconstrucción tridimensional de la serie mostrada en la Figura 3.

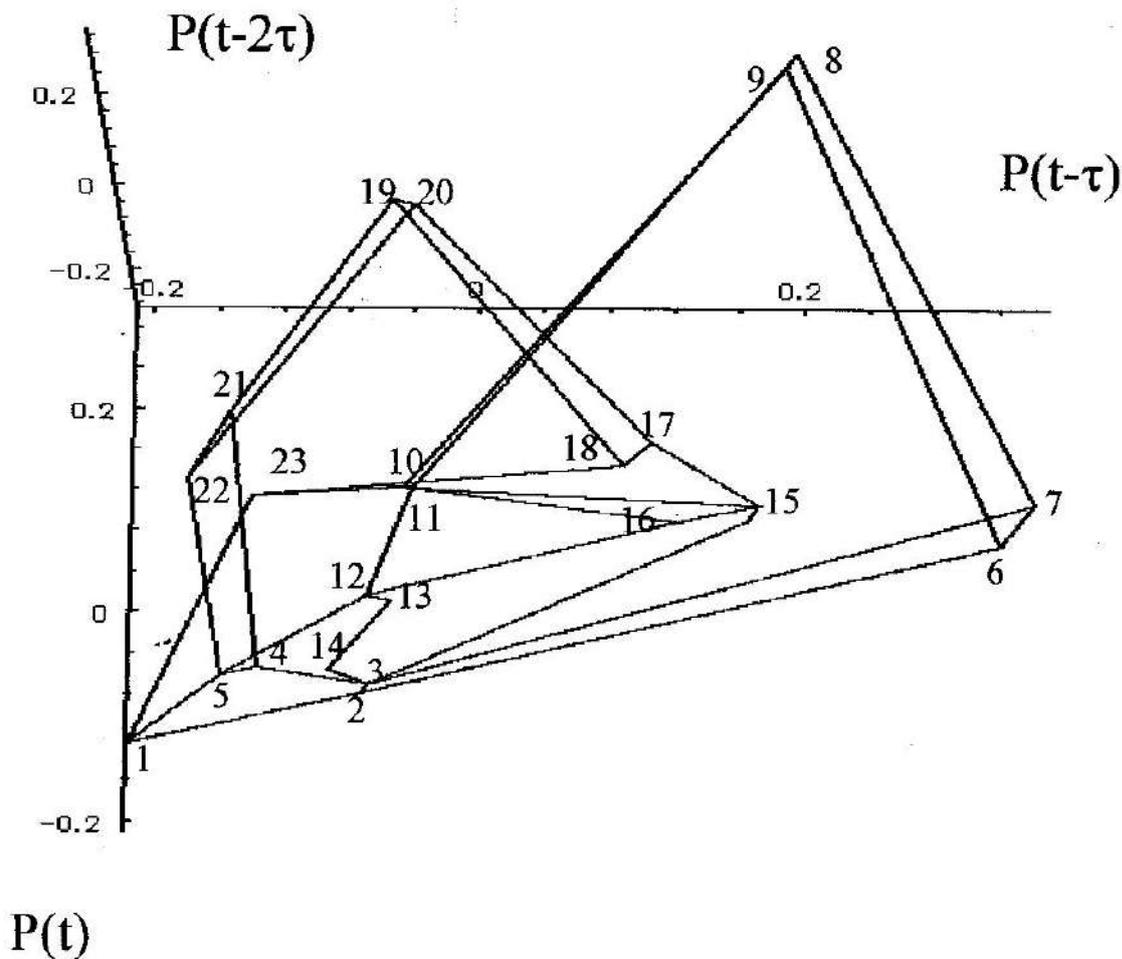


Fig. 5: El complejo aproximante al conjunto ilustrado en la Figura 4, de doce celdas apropiadamente pegadas.

Luego, elegimos un criterio para determinar el máximo radio tal que los puntos a distancias menores sean una aproximación euclídea razonable del entorno del punto elegido. A esos puntos los etiquetaremos con un índice que denotará la celda a la que pertenecen. Se toman luego sucesivos centros, lo más alejados posible de los centros ya elegido, y procedemos iterativamente. Así, tenemos que cada punto pertenecerá a por lo menos una celda. El resultado es una asignación, a cada punto, de un número de enteros que dan cuenta de a qué celdas pertenece. Una vez obtenida esta información, es posible construir los mapas de bordes, tomando puntos representativos de las intersecciones entre celdas [Sciamarella 1999]. El resto del procedimiento sigue los pasos algorítmicos citados antes.

El ejemplo con el que ilustramos es-

tos pasos consiste en un registro de las fluctuaciones de presión que ocurren cuando se pronuncia una vocal voceada. El mecanismo físico es razonablemente claro: el aire a través de la glotis induce en las cuerdas vocales una oscilación de relajación, que resulta filtrada en el tracto vocal. En las Figuras 3 y 4 se muestran los datos a analizar y su reconstrucción en un ambiente multivaluado respectivamente. Corresponden a 0.14 segundos de registro de la vocal "a", pronunciada en el marco de la palabra "casa". Los 1183 puntos mostrados (muestreo de 8000 muestras por segundo) impiden siquiera esperar la posibilidad de reconstruir "órbitas periódicas", aún persuadidos de la posibilidad de encontrar una dinámica compleja de baja dimensión. El complejo aproximante, sin embargo, se muestra en la Figura 5. Sugestivamente, equivalente

al teórico escrito anteriormente. Si bien la equivalencia entre este complejo y el de la variedad enramada de la Figura 1 no puede tomarse como una indicación de caoticidad, provee una descripción geométrica cuantificable capaz de jugar el papel de refutable ante eventuales soluciones de sistemas físicos propuestos.

En definitiva, la aproximación topológica al análisis de datos complejos (si bien determinísticos) apunta a construir cantidades a ser utilizadas en la refutación/validación de modelos. En este trabajo me propuse esbozar caminos para extender la línea de trabajo (más madura) que permite caracterizar atractores extraños en dimensión tres mediante una descripción de la organización topológica de las órbitas coexistentes con un atractor. El uso de homología para describir variedades enramadas permite extender, cualitativamente, el rango de aplicabilidad de las técnicas existentes a dimensiones mayores que tres (o sea en dimensiones para las cuales los nudos se "desanudan"). Diversos caminos que no apuntan sino a recuperar, en el campo de lo impredecible, la posibilidad de la refutación.

Agradecimientos

Quisiera agradecer a Robert Gilmore y a H. G. Solari, quienes compartieron varios tramos del trabajo en el área de construcción de una estrategia topológica para el análisis de señales temporales, así como a Denisse

Sciamarella, Darío Krmpotic, Marina Huerta y Manuel Eguía por su entusiasta y permanente apoyo. Un especial agradecimiento quisiera manifestar a la familia del ingeniero Ernesto Galloni por su continuo apoyo a la investigación.

Referencias

- ABARBANEL 1996: H. D. I. Abarbanel, *Analysis of Observed Chaotic Data*, Springer (New York) 1993.
- ABARBANEL 1993: H. D. Abarbanel, R. Brown, J. Sidorovich and L. Tsmirning, *Review of Modern Physics* 65, 1331 (1993).
- MINDLIN 1990: G. B. Mindlin, H. G. Solari, R. Gilmore, X. Hou and N. Tuffillaro, *Physical Review Letters*, 64, 2350 (1990).
- MINDLIN 1991: G. B. Mindlin, H. G. Solari, M. A. Natiello, R. Gilmore and X. Hou, *Journal of Nonlinear Science* 1, 147 (1991).
- BIRMAN 1983: J. Birman and R. Williams, *Cont. Math.* 20, 1 (1983).
- MULDOON 1993: J. Muldoon, R. S. MacKay, J. P. Huke and D. S. Bromhead, *Physica D* 65 1 (1993).
- SCIAMARELLA 1999: D. Sciamarella and G. B. Mindlin, *Physical Review Letters*, en prensa (1999).
- KINSEY 1993: L. C. Kinsey, *Topology of Surfaces*, Springer (New York) (1993).
- HOLMES 1985: P. Holmes and R. Williams, *Arch. Rational Mech. Anal.* 90, 115 (1985).

Manuscrito recibido en febrero de 1999.



**ACADEMIA NACIONAL DE CIENCIAS
EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES**

Autoridades

Académicos Titulares

Académicos Honorarios

Académicos Correspondientes en el Exterior

Académicos Correspondientes Nacionales

Secciones

Comisiones

Comisiones Especiales

Administración

AUTORIDADES
Ejercicio 1998 - 2000

Presidente

Dr. EDUARDO G. GROS

Vicepresidente

Ing. ARTURO J. BIGNOLI

Secretario General

Dr. HUNER FANCHIOTTI

Secretario de Actas

Dr. Ing. RAUL A. LOPARDO

Tesorero

Ing. ROBERTO D. COTTA

Protesorero

Dr. PEDRO J. AYMUNINO

ACADEMICOS TITULARES

	Fecha de nombramiento
1 - Doctor PEDRO CATTANEO	24-11-1956
2 - Ingeniero ARTURO J. BIGNOLI	19-06-1965
3 - Doctor ANDRES O.M. STOPPANI	19-06-1965
4 - Ingeniero ARNOLDO J.L. BOLOGNESI	18-11-1967
5 - Ingeniero ROBERTO D. COTTA	18-10-1969
6 - Doctor ALEJANDRO J. ARVIA	19-05-1973
7 - Doctor HORACIO H. CAMACHO	19-05-1973
8 - Ingeniero HILARIO FERNANDEZ LONG	15-05-1976
9 - Doctor JUAN H. HUNZIKER	17-07-1976
10 - Doctor DANIEL R. BES	17-12-1977
11 - Ingeniero ROQUE SCARFIELLO	22-04-1978
12 - Ingeniero JORGE O. COSENTINO *	21-10-1978
13 - Ingeniero JEAN RIUBRUGENT	15-11-1980
14 - Doctor ARTURO J. AMOS	18-07-1981
15 - Doctor ROSENDO PASCUAL	18-12-1982
16 - Doctor EDUARDO G. GROS	19-10-1985
17 - Doctor MARIO A.J. MARISCOTTI	25-04-1986
18 - Ingeniero HORACIO C. REGGINI	28-08-1987
19 - Doctor ALBERTO PIGNOTTI	27-05-1988
20 - Doctor RODOLFO R. BRENNER	24-06-1988
21 - Doctor CARLOS SEGOVIA FERNANDEZ	24-06-1988
22 - Doctor FELIX CERNUSCHI	28-04-1989
23 - Doctor PEDRO J. AYMUNINO	30-06-1989
24 - Doctor HUNER FANCHIOTTI	28-06-1991
25 - Ingeniero LUIS F. ROCHA	28-06-1991
26 - Doctor NORBERTO A. FAVA	29-11-1991
27 - Doctor JORGE E. WRIGHT	28-05-1993
28 - Doctor ANGEL R. LAROTONDA	27-08-1993
29 - Ingeniero FELIX J. LILLI	28-07-1995
30 - Doctor Ingeniero RAUL A. LOPARDO	24-11-1995
31 - Doctora MARIANA D. WEISSMANN	31-05-1996
32 - Doctor ENRIQUE J. BARAN	31-05-1996
33 - Doctor EDUARDO H. CHARREAU	31-05-1996
34 - Doctor Ingeniero EDUARDO N. DVORKIN	31-05-1996
35 - Doctor ROBERTO L.O. CIGNOLI	24-04-1998
36 - Ingeniero EDUARDO NUÑEZ	28-08-1998
37 - Doctor VICTOR J. YOHAI (electo)	29-10-1999

* Falleció el 30 de julio de 1999.

ACADEMICOS

ACADEMICOS HONORARIOS

Doctor **Leon M. Lederman** (Batavia, USA), Doctor **César Milstein** (Cambridge, England), Doctor **Ilya Prigogine** (Bruselas, Bélgica), Doctor **Frederick Sanger** (Cambridge, England), Doctor **Luis A. Santaló** (Buenos Aires, Argentina), Doctor **Laurent Schwartz** (París, Francia), Doctor **Glenn T. Seaborg** * (Berkeley, USA).

* Falleció el 25 de febrero de 1999.

ACADEMICOS CORRESPONDIENTES EN EL EXTERIOR

Doctor **Petar Alaupovic** (Oklahoma City, Oklahoma, Estados Unidos), Doctor **Eduardo J. Ansaldo** (Saskatoon, Canadá), Doctor **Agustín Arévalo Medina** (La Laguna, España), Doctor **Francisco E. Baralle** (Trieste, Italia), Ingeniero **Vitelmo V. Bertero** (Berkeley, USA), Doctor **David I. Blockley** (Bristol, England), Profesor **Vinicio Boffi** (Roma, Italia), Doctor **Luis A. Caffarelli** (Princeton, USA), Doctor **César A. Carranza Saravia** (Lima, Perú), Doctor **Mischa Cotlar** (Caracas, Venezuela), Doctor **John C. Crowell** (Santa Barbara, USA), Doctor **Héctor R. Croxatto** (Santiago, Chile), Doctor **Britton Chance** (Pennsylvania, USA), Dr. **John W. Daly** (Bethesda, Maryland, USA), Doctor **Ubiratán D'Ambrosio** (Campinas, Brasil), Doctora **Angela F. Danil de Namor** (Guildford, Surrey, England), Dr. **Walter F. Davidson** (Ottawa, Ontario, Canadá), Ingeniero **Don U. Deere** (Gainesville, USA), Ingeniero **Eladio Dieste Saint Martín** (Montevideo, Uruguay), Ingeniero **Augusto J. Durelli** (Maryland, USA), Doctor **Horacio A. Farach** (Columbia, South Carolina, USA), Profesor **Emanuele Fumagalli** (Vancouver, Canadá), Doctor **Francisco Giral** (México, México), Doctor **Miguel de Guzmán Ozamiz** (Madrid, España), Doctor **Bernard L. Horecker** (New York, USA), Doctor **Derek Horton** (Washington D.C., USA), Doctor **Carlos O.R. Jaschek** * (Salamanca, España), Doctor **José A. Jiménez Salas** (Madrid, España), Doctor **Shyam L. Kalla** (Maracaibo, Venezuela), Doctor **Marcus Karel** (Cambridge, USA), Doctor **Ephraim Katzir** (Tel-Aviv, Israel), Doctor **José Leite Lopes** (Río de Janeiro, Brasil), Profesor-Ingeniero **Fritz Leonhardt** (Stuttgart, Alemania), Ingeniero **Giovanni Lombardi** (Locarno, Suiza), Doctor **Manuel Lora-Tamayo** (Madrid, España), Doctor **Emilio Lluís Riera** (México, México), Doctor **Jorge Mardones** (Santiago, Chile), Ingeniero **Mauricio Matos Peixoto** (Río de Janeiro, Brasil), Doctor **James R. Mattoon** (Colorado Springs, USA), Ingeniero **Victor F.B. de Mello** (San Pablo, Brasil), Profesor **Marvin Minsky** (Cambridge, USA), Profesor **Marcos Moshinsky** (México, México), Profesor-Doctor **Achim Müller** (Bielefeld, Alemania), Doctor **Eduardo L. Ortiz** (London, England), Doctor **Norberto J. Palleroni** (Norths Caldwell, USA), Doctor **Peter H. Raven** (St. Louis, USA), Doctor **Lázaro Recht** (Caracas, Venezuela), Doctor-Ingeniero **Jorge Riera** (Porto Alegre, Brasil), Doctor **Sixto Ríos García** (Madrid, España), Doctor **Juan G. Roederer** (Fairbanks, Alaska, USA), Doctor **Gian-Carlo Rota** (Cambridge, USA), Doctor **Igor Saavedra** (Santiago, Chile), Doctor **Victor A. Sardi Socorro** (Caracas, Venezuela), Doctor **Edward C. Slater** (Southampton, England), Doctor **George L. Stebbins** (Davis, USA), Doctor **Peter Thieberger** (New York, USA),

Doctor **José Tola Pasquel** (Lima, Perú), Doctor **Antonio F. R. de Toledo Piza** (San Pablo, Brasil), Doctor **Sergio Trasatti** (Milán, Italia), Ingeniero **Milton Vargas** (San Pablo, Brasil), Doctor **Luis Vargas Fernández** (Santiago, Chile), Doctor **Gerd E.G. Westermann** (Hamilton, Canadá), Profesor **Robin C. Whatley** (Aberystwyth, Wales), Profesor-Ingeniero **Walter Wittke** (Aachen, Alemania).

** Falleció el 12 de abril de 1999.*

ACADEMICOS CORRESPONDIENTES NACIONALES

Doctor **Víctor Angelescu** (Mar del Plata), Profesor **Enrique Balech** (Necochea), Doctor **Néstor O. Bianchi** (La Plata), Doctor **Antonio Blanco** (Córdoba), Doctor **Mario H. Burgos** (Mendoza), Doctor **Angel L. Cabrera *** (Acassuso), Doctor **Mario A.G. Castagnino** (Rosario), Doctor **Enrique Castellano** (La Plata), Ingeniero **Roberto O. Cudmani** (S.M. de Tucumán), Doctor-Ingeniero **Rodolfo F. Danesi** (S.M. de Tucumán), Ingeniero **Luis D. Decanini** (Córdoba), Ingeniero **Alberto S.C. Fava** (La Plata), Doctor **Telasco García Castellanos** (Córdoba), Doctor **Félix E. Herrera** (Buenos Aires), Doctor-Ingeniero **Patricio A.A. Laura** (Bahía Blanca), Ingeniero **Luis J. Lima** (La Plata), Doctor **Arturo López Dávalos** (S.C. de Bariloche), Ingeniero **César J. Luisoni** (La Plata), Doctor **Roberto A. Macías** (Santa Fe), Doctor **Ezio Marchi** (San Luis), Doctor **Rafael Panzone** (Bahía Blanca), Ingeniero **Carlos A. Prato** (Córdoba), Ingeniero **Juan Carlos Reimundín** (S.M. de Tucumán), Doctor **Otto Schneider **** (Bahía Blanca), Doctor **Juan A. Tirao** (Córdoba), Ingeniero **Jorge R. Tosticarelli** (Rosario), Ingeniero **Silvano J. Trevisán** (La Plata), Doctor **Rubén H. Vallejos** (Rosario), Doctor **Eduardo H. Zarantonello** (Mendoza).

** Falleció el 8 de julio de 1999.*

*** Falleció el 9 de marzo de 1999.*

SECCIONES

SECCION DE CIENCIAS QUIMICAS, DE LA TIERRA Y BIOLOGICAS

Presidente: Dr. Pedro J. Aymonino.

Secretario: Dr. Rodolfo R. Brenner.

Vocales: Dr. Arturo J. Amos, Dr. Alejandro J. Arvia, Dr. Enrique J. Baran, Dr. Horacio H. Camacho, Dr. Pedro Cattaneo, Dr. Eduardo H. Charreau, Dr. Eduardo G. Gros, Dr. Juan H. Hunziker, Dr. Rosendo Pascual, Dr. Andrés O.M. Stoppani y Dr. Jorge E. Wright.

**SECCION DE
INGENIERIA**

Presidente: Ing. Félix J. Lilli.

Secretario: Dr.Ing. Eduardo N. Dvorkin.

Vocales: Ing. Arturo J. Bignoli, Ing. Arnoldo J.L. Bolognesi, Ing. Roberto D. Cotta, Ing. Hilario Fernández Long, Dr.Ing. Raúl A. Lopardo, Ing. Eduardo Nuñez, Ing. Horacio C. Reggini, Ing. Jean Riubrugent e Ing. Luis F. Rocha.

**SECCION DE
MATEMATICA, FISICA Y ASTRONOMIA**

Presidente: Dr. Norberto A. Fava.

Secretario: Dr. Alberto Pignotti.

Vocales: Dr. Daniel R. Bes, Dr. Félix Cernuschi, Dr. Roberto L.O. Cignoli, Dr. Huner Fanchiotti, Dr. Angel R. Larotonda, Dr. Mario A.J. Mariscotti, Ing. Roque Scarfiello, Dr. Carlos Segovia Fernández, Dra. Mariana D. Weissmann y Dr. Víctor J. Yohai.

COMISIONES

**COMISION DE
TERMINOLOGIA CIENTIFICA**

Miembros: Dr. Pedro Cattaneo e Ing. Roberto D. Cotta.

**COMISION DEL
INSTITUTO DE BOTANICA DARWINION**

Miembros: Dr. Pedro Cattaneo, Dr. Eduardo H. Charreau y Dr. Jorge E. Wright.

**COMISION DE
PUBLICACIONES**

Presidente: Dr. Arturo J. Amos.

Miembros: Dr. Norberto A. Fava.

**COMISION DE
BIBLIOTECA**

Presidente: Dr. Horacio H. Camacho.

Miembros: Ing. Arnoldo J.L. Bolognesi, Dr.Ing. Eduardo N. Dvorkin, Ing. Hilario Fernández Long e Ing. Roque Scarfiello.

COMISIONES ESPECIALES

COMISION ESPECIAL DE BECAS, PREMIOS Y SUBSIDIOS

Presidente: Dr. Pedro J. Aymonino.

Miembros: Dr. Ing. Eduardo N. Dvorkin y Dr. Carlos Segovia Fernández.

COMISION ESPECIAL DE RELACIONES INSTITUCIONALES E INTERNACIONALES

Miembros: Dr. Pedro J. Aymonino, Dr. Huner Fanchiotti e Ing. Félix J. Lilli.

COMISION ESPECIAL DE POLITICA CIENTIFICA

Presidente: Dr. Andrés O.M. Stoppani.

Miembros: Dr. Alejandro J. Arvia, Dr. Daniel R. Bes, Dr. Eduardo H. Charreau, Dr. Rosendo Pascual, Dr. Carlos Segovia Fernández y Dra. Mariana D. Weissmann.

ADMINISTRACION

Secretario Técnico: Dr. Juan Carlos Vallés.

Secretario Administrativo: Sr. Mariano G. Fernández Alt.

Bibliotecaria: Sra. Diana L. Pallini.

Auxiliares: Srta. Patricia López, Srta. Beatriz L. Manso y Sr. Ramón Berón.