

6

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE INGENIERIA

ZEOLITAS- GEOLOGIA, YACIMIENTOS MINERALES, BENEFICIO

T E S I S
PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO GEOLOGO
PRESENTA:
GAYOSSO VAZQUEZ ERNESTINA

DIRECTOR DE TESIS: INGENIERO GERMAN ARRIAGA GARCIA

286875

CIUDAD UNIVERSITARIA

2000





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERIA
DIRECCION
60-I-087

SRITA. ERNESTINA GAYOSSO VAZQUEZ
Presente

En atención a su solicitud, me es grato hacer de su conocimiento el tema que propuso el profesor Ing. Germán Arriaga García, y que aprobó esta Dirección para que lo desarrolle usted como tesis de su examen profesional de Ingeniero Geólogo:

**LAS ZEOLITAS
GEOLOGIA
YACIMIENTOS MINERALES
BENEFICIO**

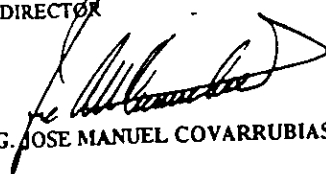
- | | |
|-----|---|
| I | INTRODUCCION |
| II | MINERALOGIA |
| III | LAS ZEOLITAS EN LAS CLASIFICACIONES DE YACIMIENTOS
MINERALES |
| IV | DISTRIBUCION DE LAS ZEOLITAS EN LOS DIFERENTES
AMBIENTES GEOLOGICOS, |
| V | PROSPECCION MINERA DE LAS ZEOLITAS |
| VI | BENEFICIO DE LAS ZEOLITAS |
| VII | USOS
BIBLIOGRAFIA
ILUSTRACIONES |

Ruego a usted cumplir con la disposición de la Dirección General de la Administración Escolar en el sentido de que se imprima en lugar visible de cada ejemplar de la tesis el título de ésta.

Asimismo le recuerdo que la Ley de Profesiones estipula que se deberá prestar servicio social durante un tiempo mínimo de seis meses como requisito para sustentar examen profesional.

Atentamente

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
Ciudad Universitaria, a 26 de noviembre de 1996
EL DIRECTOR


ING. JOSE MANUEL COVARRUBIAS SOLIS

JMCS*RLR*gg.

Las Zeolitas - geología, yacimientos minerales, beneficio

Capítulo I. Introducción

- 1.1 Historia inicial
- 1.2 Origen del nombre
- 1.3 Definición de una Zeolita mineral
- 1.4 Características de las Zeolitas
- 1.5 Importancia de las Zeolitas

Capítulo II. Mineralogía

- 2.1 Propiedades Físicas
- 2.2 Propiedades Químicas
- 2.3 Propiedades Estructurales
 - 2.3.1. Topología de la estructura tetraedral
- 2.4 Clasificación de las Zeolitas minerales
 - 2.4.1. Clasificación estructural
 - 2.4.2. Clasificación en relación a sus SBU
 - 2.4.3. Clasificación de acuerdo a su topología
 - 2.4.4. Con respecto a los canales dentro de su estructura
 - 2.4.5. De acuerdo al tamaño de los huecos y canales
 - 2.4.6. Con respecto al diámetro efectivo de las ventanas
 - 2.4.7. En relación al volumen del espacio libre intercrystalino
 - 2.4.8. De acuerdo a su radio Si/Al
 - 2.4.9. En relación al radio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en la estructura
 - 2.4.10. Clasificación morfológica
 - 2.4.11. Con referencia a su espectro infrarojo
 - 2.4.12. Clasificación del yacimiento de acuerdo al catión dominante
- 2.5 Propiedades Cristalográficas
- 2.6 Propiedades de utilidad industrial
 - 2.6.1. Propiedad de Catálisis
 - 2.6.2. Propiedad de Ion-Cambiable

- 2.6.3. Propiedad de Adsorción
- 2.6.4. Propiedad de Tamiz Molecular
- 2.6.5. Propiedad de Deshidratación

2.7 Mineralogía de las Zeolitas naturales más importante

- 2.7.1. Analcima
- 2.7.2. Chabasita
- 2.7.3. Erionita
- 2.7.4. Ferrierita
- 2.7.5. Mordenita
- 2.7.6. Filipsita
- 2.7.7. Heulandita

Capítulo III. Las Zeolitas en las clasificaciones de los yacimientos minerales

- 3.1 Origen de las Zeolitas
- 3.2 Diagénesis de las Zeolitas
- 3.3 Paragénesis y Yacimientos
- 3.4 Geoquímica y Mineralogía

Capítulo IV. Distribución de las Zeolitas en los diferentes ambientes geológicos

- 4.1 Tipos genéticos de los depósitos de Zeolitas
- 4.2 Origen de las Zeolitas
 - 4.2.1. A temperaturas bajas (4° a 40°C)
 - 4.2.1.1. Superficie terrestre
 - 4.2.1.2. Lagos salinos alcalinos
 - 4.2.1.3. Zeolitas marinas profundas
 - 4.2.2. A temperaturas altas (40° a 250°C, rara vez mayor)
 - 4.2.2.1. Enfriamiento de un flujo volcánico
 - 4.2.2.2. Pegmatitas y Cavidades miarólicas
 - 4.2.2.3. Soluciones hidrotermales regionales y locales
 - 4.2.2.4. Metamorfismo de sepultamiento
 - 4.2.2.5. Metamorfismo de contacto
 - 4.2.2.6. Zeolitas primarias

Capítulo V. Prospección minera de las Zeolitas

5.1 Técnicas de prospección

5.2 Estimación del contenido de Zeolitas

Capítulo VI. Beneficio de las Zeolitas

6.1 Beneficio de las rocas zeolíticas

6.2 Producción minera

6.3 Participación mundial

6.4 Planta industrial

6.5 Mercado nacional

6.6 Consumo de Zeolitas

6.7 Cotizaciones

6.8 Proyectos y perspectivas

6.9 Localidades en México

6.10 Explotación comercial

6.11 Futuro del mercado

Capítulo VII. Usos de las Zeolitas

7.1 Materiales para la construcción

7.1.1. Como constituyentes de cementos mezclados

7.2 Ablandador de aguas

7.3 Aplicación al gas y petróleo

7.4 Abatimiento de la contaminación

7.4.1. Procesos catalíticos anticontaminación

7.4.2. Remoción de óxidos de nitrógeno

7.4.3. Descomposición del ozono

7.4.4. Sustitutos de los fosfatos

7.5 Aplicaciones a desechos radiactivos

7.6 Aplicaciones en el minado

7.7 Tratamiento de aguas negras

7.7.1. Remoción de amonio de aguas residuales municipales

7.7.2. Selectividad de la Clinoptilolita para algunos metales pesados

7.8 Aplicaciones en la agricultura

7.9 Suplementos dietéticos

7.10 Aplicación en la industria del papel

7.11. Otras aplicaciones importantes

I. INTRODUCCION

Las zeolitas forman una gran familia de minerales que son objeto de investigación y estudio desde hace más de 250 años. Se conocen por muchos nombres locales durante el siglo XVIII, principalmente en Europa, donde se realizan las primeras investigaciones ^{77, 80}.

La mineralogía de las zeolitas se inicia alrededor del año 1756, con el descubrimiento de la zeolita natural Estilbita, por Freiherr Axel Fredrick Cronstedt, un mineralogista suizo, quien coleccionó una serie de cristales bien formados de Svappavari Copper Mine, Lappmark, Suecia.

Con referencia a su nombre, el término zeolita, proviene de las palabras griegas "zein" (hervir) y "lithos" (piedra) y significa piedra que hierve, porque cuando se les calienta ligeramente, se envuelven en vapor de agua ⁵¹.

De manera inicial, se reconocen como componentes menores en cavidades y vesículas, en basaltos, los cuales sufrieron alteración, principalmente por la acción hidrotermal ⁴. Sin embargo, informes de fines del siglo XIX registran su ocurrencia en rocas vulcanosedimentarias. Dichos informes son numerosos, antes y después de la Segunda Guerra Mundial, con la formación de zeolitas a menudo en cantidades muy grandes, en tobas vítreas, lechos secos de lagos salinos, en asociación con bentonita y en rocas metamórficas de bajo grado. En algunos casos los depósitos sedimentarios son monominerálicos, pero si se comparan con los cristales que se localizan en los basaltos, los cristales en los sedimentos y tobas son muy pequeños ⁶.

Actualmente, se tiene conocimiento de que estos minerales ocurren en rocas con diversas edades, litologías y ambientes geológicos ¹⁵. Se localizan en ambientes que incluyen: yacimientos sedimentarios, sedimentos marinos, cavidades basálticas y en rocas metamórficas de bajo grado ¹⁸.

Se obtienen por dos métodos: mediante síntesis química (sintéticas) y las que ocurren de manera natural (minerales naturales) ⁶⁶.

Hoy en día, se conocen alrededor de 150 zeolitas sintéticas y 48 zeolitas minerales ⁷⁷.

La definición más simple de una zeolita natural o mineral es la siguiente: se trata de una estructura cristalina de aluminosilicatos, que contiene canales llenos de agua y cationes cambiables ²⁸. Desde el punto de vista químico, son aluminosilicatos hidratados de los metales alcalinos y/o alcalino-térreos ³⁵.

Respecto a las propiedades con que cuentan y que las hacen únicas, consisten principalmente en: catión cambiante, adsorción y tamiz molecular (paso de un gas o de un líquido a través de una zeolita),

deshidratación y rehidratación, composición silícea y resistencia a la radiación. Estas propiedades hacen de ellas minerales valiosos y permite que tengan una gran aplicación en la industria ⁷⁷.

De todas ellas, las que representan interés económico son las que ocurren en depósitos sedimentarios y entre las más comunes se encuentran: Analcima, Chabasita, Clinoptilolita, Erionita, Ferrierita, Mordenita y Filipsita ⁴⁶. Sin embargo, pocas zeolitas se localizan en cantidades suficientes y con gran pureza ⁷⁷.

Son de interés práctico, por su propiedad de actuar como un tamiz molecular o criba molecular ¹⁸.

Estos minerales, pueden encontrar aplicaciones sin que sea necesario un conflicto con las zeolitas sintéticas, ya que existen campos específicos dentro de los cuales, las últimas no tienen alternativa. Por lo que la utilización masiva, menos sofisticada, se reserva para las zeolitas naturales ⁶⁷.

Entre los muchos y muy diversos ejemplos que ilustran el uso de las zeolitas minerales, se encuentran los siguientes: material de construcción, ablandador de aguas, nutrición animal, separación del aire, relleno en la industria del papel, desecados en refrigerantes, reacciones catalíticas para hidrocarburos, procesos de cambio de ion, agregado ligero, separación de isótopos en hidrocarburos, tratamiento de aguas negras, abatimiento de la contaminación, aplicación a desechos radiactivos, tratamiento de suelos, almacenamiento de energía solar, desodorantes, etc. ⁸. Como se observa, sus áreas de aplicación son muy extensas y hacen de ellas uno de los minerales de mayor potencial económico, en industrias tan importantes como la Petroquímica.

Por tanto, las zeolitas naturales despiertan un gran interés, por ser más baratas que las sintéticas, de ahí que se intensifique internacionalmente la prospección y el estudio de nuevos yacimientos, así como la investigación de mayores usos industriales ⁶⁰.

En México, no se cuenta con ningún registro, a nivel nacional, sobre la producción de zeolitas naturales; existen sólo pequeñas empresas que se dedican a abastecer mercados de consumo interno muy pequeño. Estos productos, de manera común se utilizan como rocas dimensionales y complemento alimenticio para ganado ⁸.

A pesar de existir posibilidades para encontrar grandes depósitos aprovechables, se importan principalmente de los Estados Unidos, para su uso en la Industria Petrolera y se trata de zeolitas sintéticas; por lo que se refiere a las zeolitas naturales, se importan de la isla de Cuba ⁴⁶.

Aunque el estudio de estos minerales inicia hace muchos años, sólo tiene unos cuantos que se estudian en la República Mexicana y hasta ahora se plantea la necesidad de encontrar nuevos yacimientos, sintetizarlas, entender sus propiedades o ampliar su utilización ¹³.

Gracias al enorme interés que representa la aplicación de zeolitas naturales en países con alto desarrollo tecnológico industrial, se inician esfuerzos que se enfocan a su estudio, principalmente en el estado de Sonora, junto con instituciones que involucran al propio estado e instituciones de educación superior⁸.

No se cuenta con una amplia bibliografía en las instituciones mexicanas, ya que la mayor parte de la investigación se desarrolla en lugares donde existen grandes yacimientos, económicamente costeables, como ocurre en Japón, Estados Unidos, Italia, Cuba, Rusia, etc. En general, los reportes que se publican son escasos y de poca difusión.

1.1 HISTORIA INICIAL

La historia de estos minerales se puede dividir en dos partes, la primera se refiere al estudio e investigación de las zeolitas naturales y la segunda, a la entrada al mercado y aplicación de las zeolitas sintéticas, con base en el conocimiento que se obtiene de las primeras.

A continuación, se describen de manera breve, los descubrimientos más importantes a lo largo de su historia.

1750 Las zeolitas naturales se les reconoce como un nuevo grupo de minerales en ese año¹⁵.

1800 Se tenía conocimiento de ellas, mediante muchos nombres locales durante el siglo XVIII; en ese tiempo, se realizan la mayoría de las investigaciones mineralógicas, principalmente en países como Alemania, Francia y Gran Bretaña.

1801 La aceptación general de su nombre, se utiliza en "Traite de Mineralogie", por Haüy y se establecen las bases para una nomenclatura más consistente.

Sus exámenes mineralógicos, durante los siglos XVIII y XIX, consisten de reacciones al soplete y la determinación de sus propiedades físicas (dureza, crucero, densidad y raya), ópticas y químicas⁷⁷.

1850-52 Way y Thompson, clarifican la naturaleza de ion cambiante, mediante sueldos como medida de cambio y dicha propiedad, permite realizar las primeras investigaciones de estos minerales, a partir del año de 1870³.

1858 Se estudia la acción de las soluciones salinas sobre los silicatos.

Las propiedades de intercambio iónico de las zeolitas minerales, las reporta Eichon (1858) y posteriormente las revisa Hey (1930)²³.

1862 El primer intento para fabricar una zeolita data de este año, cuando St. Claire Deville, reporta la síntesis de la zeolita Levyna, mediante el calentamiento de silicato de potasio con aluminato de sodio, en un tubo de vidrio sellado³.

Esta primera tentativa para la síntesis de zeolitas, se realiza con base en condiciones volcánicas, con temperaturas y presiones muy altas (ya que las zeolitas se localizan en rocas de origen volcánico), pero estas condiciones son inaccesibles durante ese tiempo, en los laboratorios.

1870-88 Estudios cualitativos de ion cambiante se realizan por medio de las zeolitas naturales.

1898 Se realizan estudios cuantitativos con base en el agua que contienen las zeolitas minerales.

En este mismo año, se define a las zeolitas como "una familia de silicatos hidratados, que se relacionan estrechamente en composición, condiciones de formación y por consecuencia, en métodos de ocurrencia" ⁷⁷.

1913-23 Goldschmidt, efectúa estudios morfológicos.

1920 Finalmente, la estructura interna de los minerales puede examinarse, con la introducción del método de difracción con rayos X (XRD) y muchas especies zeolíticas separadas anteriormente por su morfología y propiedades químicas, se observa que son idénticas, desacreditándose dentro del grupo.

1930 Taylor, determina la primera estructura de una zeolita mineral, la Analcima.

Al mismo tiempo, Hey (1930), reconoce que todas las zeolitas naturales son estructuras de aluminosilicatos hidratados, con cationes de los metales alcalinos y alcalino-térreos, fácilmente enlazados y establece los primeros criterios químicos para separarlas de los otros grupos minerales ⁷⁷.

1932 El término "Tamiz Molecular", que se aplica a las zeolitas cristalinas, lo origina J. W. McBain, para definir materiales sólidos porosos, que exhiben la propiedad de actuar como tamices, con respecto a las moléculas de gas. Las zeolitas cristalinas deshidratadas actúan como tamices, en la adsorción selectiva o retención de las moléculas, por las diferencias en sus tamaños y otros factores estructurales ¹⁵.

1937 Se publican resúmenes por Niggli y Morey y Morey e Ingerson, acerca de la química hidrotermal y mineralogía de las zeolitas ⁶⁷. Durante este tiempo, se inicia un estudio sistemático sobre su síntesis y las primeras zeolitas naturales, en las que se realiza dicho estudio, son la Analcima y Mordenita.

1940 A finales de este año, Milton y Breck, trabajan sobre el desarrollo de la síntesis de zeolitas, bajo condiciones hidrotermales y condiciones atmosféricas normales. Ellos también sintetizan la primera estructura de zeolita completamente nueva y la denominan Zeolita-A.

La zeolita ZK-5, es la primera zeolita sintética que no cuenta con una contraparte natural.

1942-45 Se realizan estudios cuantitativos y separaciones de grados sencillos, para moléculas tamizadas.

Ciertas clases de tamiz molecular se establecen. El ion cambiante se utiliza en la construcción de tamices moleculares.

1948 A principios de este año, las investigaciones que efectúa Robert M. Milton y asociados, en Union Carbide Corporation, en los Estados Unidos, con base en estudios que realiza R. M. Barrer, en Inglaterra, dan como resultado la primera síntesis y posteriormente, la manufactura comercial del tamiz molecular zeolítico ¹⁵.

1950 La zeolita Chabasita se sintetiza a finales de este año.

Con la síntesis de zeolitas durante estos años, las separaciones que se demuestran previamente en el laboratorio, se trasladan a las fábricas y posteriormente al mercado ¹³.

1954 Durante el inicio de las investigaciones, Union Carbide Corporation, es pionera en sintetizar zeolitas de tamiz molecular y posteriormente, de su entrada al mercado en el año de 1954, llega a dominar el mercado de los tamices moleculares sintéticos, durante muchos años ⁴⁵.

A principios de este año, Union Carbide lanza al mercado adsorbentes a base de zeolitas y la Division Linde, implanta su uso industrial para obtener Argón de alta pureza ¹³.

1956-64 Síntesis y propiedades de importantes zeolitas industriales (A, X, Y), se determinan ⁷⁷.

1959 Bajo la dirección de R. M. Milton, la Division Linde de Union Carbide, sintetiza acertadamente casi todas las zeolitas comercialmente importantes ⁴⁵.

1962 Mobil Corporation, las introduce con base en su rompimiento catalítico.

1964 Mediante la extracción de Clinoptilolita ácida, se producen materiales zeolíticos sin aluminio.

1967 Se reporta la preparación de Faujasita ultraestable.

1971-1972 Se describen zeolitas sumamente síliceas.

Hoy en día, la mayor parte de la investigación científica, se realiza sobre las zeolitas sintéticas, ya que las naturales se encuentran subordinadas al mercado de éstas.

Actualmente, las propiedades de las zeolitas y las posibilidades de sus usos, se estudian en diversas ramas de las ciencias, como son: química orgánica, fisicoquímica, química coloidal, bioquímica, geología, geoquímica, mineralogía, oceanografía, cristalografía, catálisis y todas las ramas de la tecnología química ⁸.

Con respecto a México, su historia inicia en el año de 1973, cuando F. F. Mumpton, publica en la Revista American Mineralogist, el artículo "First Reported Occurrence of Zeolites in Sedimentary Rocks of Mexico".

En este artículo, se reporta el primer yacimiento de zeolitas, al noroeste de la ciudad de Oaxaca, en el poblado de Etla; lo forman principalmente las zeolitas Mordenita y Clinoptilolita.

Aunque el estudio de estos minerales inicia hace muchos años, sólo tiene unos cuantos que se estudian en la República Mexicana y hasta ahora se plantea la necesidad de encontrar nuevos yacimientos, sintetizarlas, entender sus propiedades o ampliar su utilización ¹³.

Gracias al enorme interés que representa la aplicación de zeolitas naturales en países con alto desarrollo tecnológico industrial, se inician esfuerzos que se enfocan a su estudio, principalmente en el estado de Sonora, con instituciones que involucran al propio estado e instituciones de educación superior ⁸.

Para finalizar la historia de estos minerales, el cuadro siguiente (1), resume las zeolitas naturales que reconoce la International Mineralogical Association (IMA), hasta el año de 1992; algunas de ellas se encuentran en proceso de desacreditación ⁷⁷.

Cuadro 1- Resumen de zeolitas minerales reconocidas por IMA

FECHA	MINERAL	DESCRIBE Y NOMBRA
1756	Grupo Zeolita	Cronstedt
1792	Chabasita	Bosc d'Antic
1801	Estilbita	Haüy
1801	Analcima	Haüy
1801	Harmotoma	Haüy
1803	Natrolita	Klaproth
1808	Laumontita	Haüy
1813	Escolecita	Gehlen y Fuchs
1816	Mesolita	Fuchs y Gehlen
1817	Gsmondina	Leonhard
1820	Thomsonita	Brooke
1820	Heulandita	Brooke
1822	Brewsterita	Brooke
1825	Edingtonita	Haidinger
1825	Filipsita	Lévy
1825	Herschelita	Lévy
1825	Gmelinita	Brewster
1825	Levynita	Brewster
1826	Epistilbita	Rose
1842	Faujasita	Damour
1846	Pollucita	Breithaupt
1864	Mordenita	How
1890	Offretita	Gonnard
1896	Gonnardita	Lacroix
1897	Wellsita*	Pratt y Foote
1898	Erionita	Eakle
1906	Dachiardita	D'Achiardi
1909	Stellerita*	Morozevich
1918	Ferrierita	Graham
1932	Clinoptilolita*	Schaller
1952	Yugawerita	Sakurai y Hayashi
1955	Wairakita	Steiner
1955	Bikutaíta	Hurlbut
1960	Paulingita	Kamb y Oke
1962	Garronita	Walker
1974	Mazzita	Galli, Passaglia, Pongiluppi, Rinaldi
1975	Barrerita*	Passaglia y Pongiluppi
1975	Cowlesita	Wise y Tschernich
1977	Merlinoíta	Passaglia, Pongiluppi y Rinaldi

1979	Amicita	Alberti, Hertschel y Vezzalini
1980	Paranatrolita	Chao
1980	Tetranatrolita*	Chen y Chao
1980	Goosecreekita	Dunn, Peacor, Newberry, Ramik
1982	Gobbinsita	Nawaz y Malone
1984	Willhendersonita*	Peacor, Dunn, Simmons, Tillmanns, Fischer
1984	Perliaita	Men'shikov
1990	Boggsita	Howard, Tschernich, Smith, Klein
1991	Mordesomnaita	Rouse, Dunn, Grice, Schlenker y Higgins
1992	Tschernichita	Boggs, Howard, Smith, Klein

* Recomendadas para ser desacreditadas. Tschernich W. R., 1992. Zeolites of the world. Geoscience Press., 1992.

1.2 ORIGEN DEL NOMBRE

El nombre zeolita, se crea en el año de 1756, por Freiherr Axel Fredrick Cronstedt, un mineralogista suizo, quien coleccionó una serie de cristales bien formados de Svappavari Copper Mine, Lappmark, Suecia.

Se origina de las palabras griegas "zein" (hervir) y "lithos" (piedra), para describir a un grupo de silicatos minerales, que expelen agua cuando se calientan y parecen hervir e hincharse, en presencia de una gota de bórax, para posteriormente fundirse en un vidrio blanco.

"In" en la palabra zein se suprime, una "o" se inserta y "lithos" cambia a lite, para crear la palabra "zeolite", que significa "piedra que hierve", como se conocen en la actualidad ^{51,77}.

1.3 DEFINICIÓN DE UNA ZEOLITA MINERAL

J. V. Smith (1963), en Mineralogical Society American, define a una zeolita como: "un aluminosilicato, con una estructura que encierra cavidades que ocupan grandes iones y moléculas de agua, ambos con considerable libertad de movimiento, de tal modo que permiten el cambio de ion y la deshidratación reversible". Esta definición es válida y aún aceptable y se aplica para cualquier material zeolítico, ya sea natural o sintético ⁵⁹.

Una definición más sencilla y simple, para una zeolita natural o mineral es la siguiente: una zeolita es un aluminosilicato, cuya estructura contiene canales llenos de agua y cationes cambiables ²⁸. Son altamente cristalinas e hidratadas, desarrollando un cristal ideal, con una estructura de poro uniforme ⁶.

Una definición más completa es la siguiente: una zeolita mineral, es principalmente un aluminosilicato, con una estructura tridimensional compuesta por tetraedros de AlO_4 y SiO_4 , eslabonados a otros por compartir todos los oxígenos, en formas interconectadas de jaulas y canales, que contienen moléculas móviles de agua y cationes alcalinos (Na, K, Li, Cs) y/o alcalino-térreos (Ca, Sr, Ba, Mg). Cantidades subordinadas de otros elementos como P y Be pueden reemplazar al Si y Al respectivamente, en cantidades superiores al 50% ⁷⁷.

Son aluminosilicatos hidratados de los metales alcalinos y alcalino-térreos, conocidos y de gran importancia, por sus propiedades de deshidratación reversible, ion cambiante, catálisis y tamiz molecular ³⁵.

Básicamente, se forman por una unidad estructural tetraédrica, la cual se constituye por un átomo de silicio en el centro y cuatro átomos de oxígeno ¹³.

Otros minerales que muestran propiedades de ion cambiante o deshidratación reversible, pero que no conforman la definición de zeolita, se denominan materiales zeolíticos o semejantes a zeolitas. Algunos químicos y mineralogistas, sugieren extender la definición para incluir al Be y minerales fosfatos, los cuales no contienen Al o Si y proponen que una zeolita se puede definir como: "una sustancia que contiene túneles o grandes cavidades poliedrales, interconectadas por ventanas bastante grandes para permitir la rápida difusión de especies huéspedes poliatómicas, a través del cristal" (Liebau, 1983) ⁷⁷.

1.4 CARACTERISTICAS DE LAS ZEOLITAS

De manera general, las zeolitas naturales son aluminosilicatos que incluyen en su composición elementos alcalinos y alcalino-térreos, con una relación O: (Al+Si) = 2

Su característica más notable, es la posibilidad de adsorber agua en forma reversible y exhibir una fuerte capacidad de intercambio de cationes ¹¹.

La estructura de una zeolita deshidratada, puede rehidratarse completamente, cuando es inmersa en agua. En aplicaciones industriales, la propiedad de rehidratación permite su uso como desecantes, para la remoción de agua en los hidrocarburos gaseosos y petróleo ³⁷.

Sus propiedades físico químicas, que derivan de la estructura cristalina con amplios huecos y canales, permiten el paso de iones y moléculas variadas, propician su utilización creciente como intercambiadores iónicos (cribas moleculares), catalizadores, purificadores de agua y desechos radiactivos, agregados de alimentos para aves y ganado, agregados en fertilizantes, cementos, materiales de construcción, etc. ⁶⁰.

Cuentan con una estructura porosa en el nivel atómico, que permite la adsorción y desadsorción de moléculas, lo suficientemente pequeñas para entrar a través de los canales de su estructura ⁵³.

Gran parte del interés de estos minerales, deriva de la presencia de estos espaciosos canales, las moléculas de agua y las cantidades variables de Na, Ca y K, que se hospedan en los canales y cavidades estructurales ³⁷.

Son comercialmente valiosas por sus propiedades únicas de ion cambiante, tamiz molecular y catálisis. Incluyen: adsorción de amoníaco (acuicultura, filtros de acuario, aplicación en el control de olores, corrales para animales domésticos y purificación de agua), adsorción de humedad (desecantes, control de olores y corrales para animales) y capacidad de ion cambiante (limpieza en el consumo de agua y purificación) ⁴⁶.

Ya que las zeolitas cuentan con propiedades físicas similares, las técnicas de Difracción con Rayos X (XRD), se utilizan de manera común para su correcta identificación ^{23,72}.

1.5 IMPORTANCIA DE LAS ZEOLITAS

Las zeolitas juegan en la actualidad un papel de suma importancia, ya que con base en sus características estructurales, pueden encontrar aplicación en rubros importantes de la economía nacional, como la Industria Petroquímica ⁹.

En México, adquieren gran importancia como objeto de investigación por su aplicación en las industrias química y petroquímica ⁸.

El éxito en el mercado de las zeolitas naturales, depende de la selección de las mismas, ya que se utilizan para una aplicación específica. Las características como forma, color, estructura cristalina, diámetro de poro, volumen de vacío, empaquetamiento, etc., se determinan para cada producto zeolítico. Esta información, ayuda a su selección para una aplicación en particular ⁴⁶.

Sus usos incluyen desde la engorda de animales, desodorantes, bactericidas y la transformación de petróleo a gasolina, hasta la fabricación de detergentes no contaminantes ¹³.

Como consecuencia de su demanda, algunas se utilizan en aplicaciones comerciales, como en el proceso de rompimiento catalítico (procesos de reducción del peso molecular, por medio del cual, los componentes pesados del petróleo crudo, se convierten a materiales más ligeros, más volátiles, como los usados en las gasolinas) y existe una gran producción industrial (a través de síntesis en laboratorios) de ellas.

Las estructuras zeolíticas muy específicas (con diámetros de canales únicos y/o propiedades de ion cambiante) se producen para aplicaciones industriales particulares ³⁷. Sin embargo, los productos zeolíticos naturales permanecen subordinados a la industria de las zeolitas sintéticas ²⁴.

II. MINERALOGIA

Las zeolitas minerales son aluminosilicatos cristalinos hidratados de los metales alcalinos y alcalino-térreos; cuentan con una estructura en andamiaje que encierra cavidades interconectadas, ocupadas por grandes cationes y moléculas de agua. Dichos cationes son principalmente sodio, potasio y calcio y junto con el agua, cuentan con una gran libertad de movimiento dentro de la estructura y proporcionan a las zeolitas sus propiedades de catión cambiante y deshidratación reversible. Sin embargo, algunas zeolitas contienen esencialmente bario, estroncio o magnesio ⁷².

Estructuralmente, se basan en una armazón extendida infinitamente y la forman tetraedros de AlO_4 y SiO_4 , enlazados a otros tetraedros, por compartir los iones de oxígeno ⁶².

Su estructura es suficientemente abierta, para acomodar moléculas de agua, así como cationes. Estas aberturas (o ventanas) les imparten propiedades características: las moléculas de agua pueden moverse libremente dentro de los cristales, así como los cationes. Adicionalmente, estos iones experimentan un cambio rápido con otros cationes y las moléculas de agua pueden removerse o reemplazarse, en forma continua y con frecuencia reversible ³.

Por la movilidad de los iones y la posibilidad de intercambiarlos, las zeolitas presentan propiedades fisicoquímicas prácticas.

Una zeolita se distingue de otra, gracias a las diferencias estructurales de sus respectivas celdas unitarias.

La red de cualquier celda unitaria en una zeolita, la constituyen los tetraedros que se ordenan de acuerdo a combinaciones variadas. Su característica más importante está dada por su estructura abierta, a ésta se deben sus principales aplicaciones: intercambiadores de iones y adsorbentes selectivos o cribas moleculares. Por tanto, las características de sus poros adquieren primordial importancia ^{13, 14}.

Estos minerales representan a los primeros intercambiadores de iones descubiertos ²⁰.

Inicialmente se clasifican en función de su apariencia externa, hoy se hace con respecto a las características estructurales y propiedades físico químicas; sin embargo, su clasificación y nomenclatura aún se encuentran en proceso de cambio y refinamiento.¹³.

2.1 PROPIEDADES FISICAS

De manera general, las zeolitas naturales son blancas o incoloras, cuando se presentan libres de impurezas, pero en algunas ocasiones son color carne, rosa, marrón o gris, por la inclusión de óxidos de hierro finamente diseminados u otras impurezas.

Su lustre es débil, carente de cualquier "fuego" o brillo; por lo que respecta a su peso específico es notablemente bajo.

Todas las zeolitas pueden rayarse con una buena navaja de acero (H=5.5). Sin embargo, son más duras que la uña (H=2.5).

La mayoría de ellas, exhiben uno o más cruceros, con un lustre perlado sobre gran parte de la superficie de crucero ³¹.

Su densidad varía de 2.0 a 2.3 gr/cm³, excepto las que contienen Ba, que varían desde 2.4 a 2.8 gr/cm³ y la Pollucita que contiene Cs y le reportan una densidad de 2.95 gr/cm³.

Respecto a sus índices de refracción, se presentan entre 1.47 y 1.52, con excepción de la Edingtonita, que es de 1.55 y la birrefringencia entre 0 y 0.015 ^{23, 72}.

Propiedades como dureza (H) y peso específico (G) de los miembros del grupo de las zeolitas, muestran un decremento, cuando se compara con los silicatos, feldespatos y feldespatoideos, como se muestra en el siguiente cuadro ³⁷ (2).

Cuadro 2- Comparación de dureza (H) y peso específico (G) del grupo zeolita y otros grupos minerales.

GRUPO MINERAL	H (dureza)	G (peso específico)
Cuarzo	7	2.65
Feldespatos	6	2.54-2.75
Feldespatoideos	5-6	2.15-2.5
Zeolitas	3.5-5.5	2.0-2.4

Las zeolitas semejan a los feldespatos y feldespatoideos, sin embargo, presentan estructuras abiertas, con grandes espacios interconectados o canales, que marcan la diferencia ²³.

Como consecuencia de sus propiedades físicas, que les confiere su composición químicocristalina y que son: alto grado de hidratación, baja densidad y gran porosidad cuando se deshidratan, estabilidad de la estructura cristalina deshidratada, intercambio de cationes, uniformidad del tamaño de los canales intercristalinos,

capacidad para adsorber gases y vapores y propiedades catalíticas, es por lo que se utilizan en infinidad de aplicaciones ⁶¹.

2.2 PROPIEDADES QUIMICAS

Las unidades constructoras fundamentales en una zeolita natural, son los tetraedros de SiO_4 y AlO_4 . Estos tetraedros, se forman con un átomo de silicio en el centro y cuatro de oxígeno y constituyen el "ion ortosilicato" (figura 1); es ion porque le faltan cuatro cargas eléctricas para estar en equilibrio, por lo que se asocia para compensar esta carga ¹³.

En el centro de estos tetraedros se encuentra un átomo de aluminio o de silicio y son átomos de oxígeno, los que ocupan los vértices; los oxígenos de los vértices se comparten por dos tetraedros. Si el átomo del centro del tetraedro es un aluminio existe una descompensación de carga, que se equilibra gracias a un catión (generalmente Na^+ o K^+). Dichos cationes se localizan en los canales de la zeolita, cuyo diámetro es de aproximadamente 2.5 Å (en la zeolita Sodalita) hasta 8 Å (en la zeolita Faujasita) ¹⁴.

Se les clasifica como tectosilicatos y se forman al unirse estos tetraedros, por lo que producen redes aniónicas tridimensionales, en las que cada oxígeno de un tetraedro dado, se comparte entre este tetraedro y uno de los otros cuatro, por tanto, no existen oxígenos sin compartir en el armazón.

Hey (1930), demostró que un mineral cuenta con una estructura tridimensional en andamiaje, cuando existe la relación siguiente: $O/(\text{Si}+\text{Al})=2$.

Las estructuras en andamiaje se encuentran tanto en las zeolitas, como en feldespatos, feldespatoides, escapolitas, minerales de cuarzo y danburita.

En cuanto a la relación entre los cationes cambiante y el contenido de Al, dentro de la estructura de los aluminosilicatos, es siempre: $(\text{Ca}+\text{Mg}+\text{Ba}+\text{Na}_2+\text{K}_2) / \text{Al} = 1$

La presencia de moléculas de agua, hace que las zeolitas difieran de todas las otras estructuras de silicatos ⁷⁷. Estas moléculas de agua ocupan posiciones mas o menos al azar en la red cristalina y se pierden de manera continua, a medida que la deshidratación progresa, sin que se presenten fases nuevas. El agua zeolítica, se encuentra entre las capas de la red cristalina o en los intersticios y su eliminación no altera el retículo cristálinos y hace variar el espacio reticular muy ligeramente ²⁰.

Respecto a los cationes, juegan un papel fundamental en muchas de las funciones de las zeolitas, ya que ayudan a atraer las moléculas de agua polares, que aún no tienen carga eléctrica neta.

Los cationes no forman parte de la red de la zeolita y bajo condiciones adecuadas, se pueden intercambiar por otros cationes; tal intercambio no afecta la estructura cristalina de la zeolita ¹⁴.

En gran parte de estos minerales, las moléculas de agua y cationes cambiables, pueden removerse o cambiarse, sin afectar la estructura, mientras que otras zeolitas experimentan distorsiones pequeñas en su armazón. Generalmente, el agua se pierde entre los 250° y 400°C y se reabsorbe de manera reversible a temperatura de cuarto ⁷⁷.

Los fuertes enlaces de la armazón, son los responsables de la alta estabilidad de la estructura y permiten que la misma no se colapse, razón por la cual, el agua se mueve, sin que sufra alteraciones ¹⁰.

Como se observa en las curvas de análisis gravimétrico termal (TGA), existe una pérdida continua del agua cuando se incrementa la temperatura y también ilustran, que un factor del 80 al 90% de toda el agua, se pierde dentro de la estructura, aproximadamente abajo de los 350°C (figura 2). Esta temperatura, relativamente baja, de la pérdida de agua, ocurre vía los canales de la estructura, sin colapsar la armazón; el colapso y promedio de destrucción de la estructura (decrepitación) ocurre a temperaturas de alrededor de 600°C ³⁷.

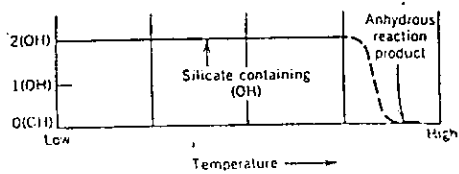
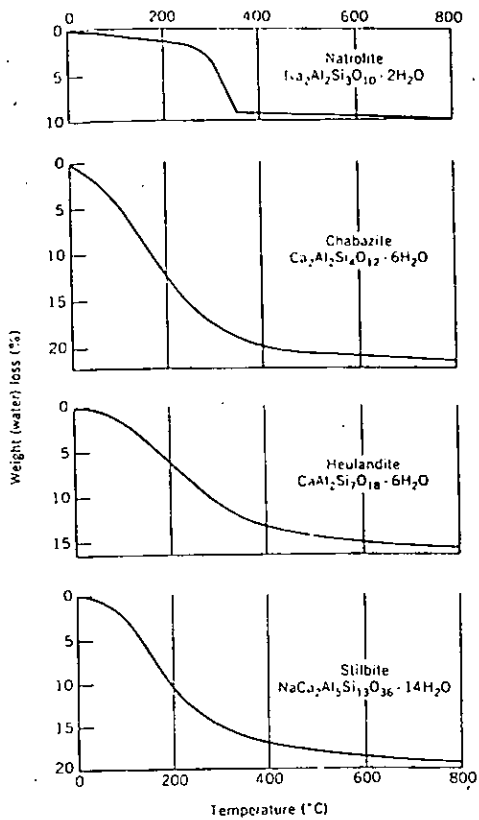


Figura 2. Curvas de Análisis Gravimétrico Termal (TGA), para cuatro zeolitas seleccionadas.

En cada una de estas curvas existe una pérdida continua de agua, con el incremento de la temperatura.

En todos los casos, aproximadamente del 80 al 90% del agua en las estructuras, se cede alrededor de los 350°C (Gottardi G. and Galli E., 1985. Natural Zeolites. Springer-Verlag)

La curva inferior, ilustra el comportamiento de los silicatos con los grupos (OH) (por ejemplo anfíboles, micas) y la pérdida brusca de estos (OH) a la misma temperatura alta, en la cual la estructura original que contiene (OH), se destruye y se transforma para producir una reacción anhidrida + H₂O

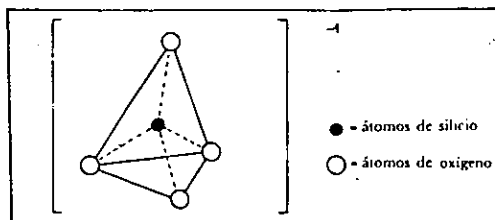


Figura 1. Tetraedro de SiO₄ y AlO₄

(Bosch P. y Schifter I., 1991. La zeolita una piedra que hierve. La ciencia desde México/55. SEP-FCE-CONACYT)

Actualmente, la fórmula general de mayor aceptación, para una zeolita mineral, es la siguiente ⁷⁷:



Donde:

la parte que corresponde al parentésis cuadrado representa los átomos de la armazón

las partes fuera del parentésis cuadrado, representan los cationes cambiables, más las moléculas de agua

las variables (a, n, x) dependen de la composición de cada especie zeolítica

Dentro de las zeolitas sintéticas, la composición puede variar más ampliamente, se puede incluir al Ga, Ge, Be, P como cationes tetraedrales y a todos los elementos alcalinos, alcalino-térreos y tierras raras, también compuestos orgánicos complejos, como cationes adicionales a la estructura ²⁸.

Los cationes se distribuyen dentro del mismo sistema poroso intracristalino, junto con el agua zeolítica. Como producto de sus estructuras abiertas, los cationes al igual que el agua, pueden ser móviles. Sin embargo, a diferencia de ésta, los cationes no son libres en los cristales, a menos que se reemplacen por el equivalente electroquímico de otro, ya que la neutralidad de las cargas aniónicas de los aluminosilicatos, se debe de mantener ^{4, 80}.

Cuando un catión, se reemplaza por otro de diferente tamaño o carga, la distribución de los iones en la estructura puede cambiar, así también el contenido de agua, bajo condiciones ambientales ⁵. Cuando un catión se reemplaza por el equivalente electroquímico de otro catión, la neutralidad de la carga aniónica de la estructura logra mantenerse. La temperatura puede variar el contenido de agua, así que la distribución de los cationes puede alterarse. El reemplazamiento del agua, por otras moléculas huésped, altera también la distribución de los cationes, dentro de la estructura.

Estos minerales son porosos, verdaderas esponjas, es esta porosidad, que de manera usual ocupan las moléculas de agua, la que les confiere propiedades notables, ya que las características de sus poros son de primordial importancia.

Lo accesible de los poros cristalinos, se rige por las aberturas o ventanas, que forman los anillos al enlazarse los tetraedros. Dada la regularidad de su estructura, es posible aprovecharlas para tamizar moléculas, atrapar compuestos o adsorber gases ^{4, 13}. Sin embargo, las estructuras de los tectosilicatos, aunque fuertes y rígidas, experimentan pequeños ajustes de significado cristalográfico; cada cambio, puede causar distorsión estructural menor o significativa, sin que por ello se altere la topología ⁵.

Se caracterizan por ser resistentes a los ácidos y presentar una estabilidad térmica muy alta ⁸.

2.3 PROPIEDADES ESTRUCTURALES DE LAS ZEOLITAS

Sus estructuras en andamiaje, las conforman tetraedros que se eslabonan por sus esquinas, en las cuales átomos pequeños (denotados como átomos T) se colocan en los centros de los tetraedros y los átomos de oxígeno, en las esquinas o vértices.

Los lugares T de todas las zeolitas naturales, los dominan átomos de Si y Al, pero químicamente relacionan átomos como B, Ga, Ge y P, si las condiciones son favorables (figura 3) ¹⁴. Existen grandes iones dentro de sus cavidades y son monovalentes o divalentes y las principales especies (Na, K, Mg y Ba) reflejan la abundancia geoquímica y la competencia con otros minerales, durante la diferenciación ⁷³.

2.3.1. Topología de la Estructura Tetraedral

Dos aspectos fundamentales de la estructura de las zeolitas, se refieren a su topología y configuración ⁸.

La topología, relaciona los patrones de los enlaces Si-O-T (T=Al o Si) y la configuración, relaciona la disposición espacial del enlace patrón ⁵.

Estructuralmente, como ya se mencionó, las zeolitas son tetraedros de AlO_4 y SiO_4 , enlazados a otros, por compartir los iones oxígeno ⁶². Estos tetraedros TO_4 , se conocen como “unidades constructoras primarias” y constituyen los bloques constructores fundamentales de las zeolitas (figura 4).

Los grupos de unidades constructoras primarias, se acomodan para formar subunidades poliméricas, que se conocen como (SBU) “unidades constructoras secundarias”(figura 5) ¹⁸.

Gran parte de las estructuras en armazón de las zeolitas, consisten de simples poliedros y cada poliedro, se constituye de un arreglo tridimensional de tetraedros individuales, en una forma geométrica simple. Estos arreglos de poliedros se les conoce como unidades constructoras secundarias (Meier, 1968); las zeolitas se distribuyen en grupos, con base en la unidad constructora secundaria dominante en su estructura ¹⁵.

Las (SBU), se enlazan para formar otras estructuras (figura 6); las estructuras que se obtienen, contienen canales y vacíos interconectados, que ocupan los cationes cambiables y moléculas de agua ¹⁸.

Meier (1968), propone como base para la clasificación estructural, algunas unidades complejas de tetraedros, ya sea finitos o infinitos (figura 7) ²⁸.

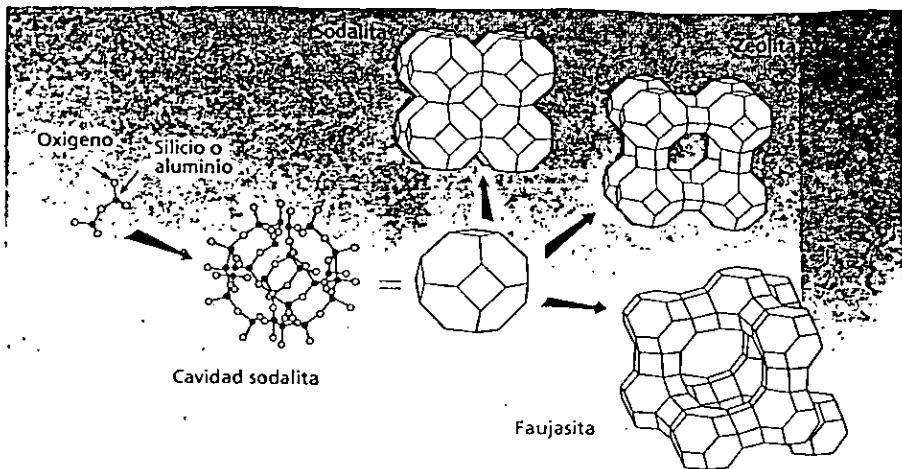


Figura 3. Proceso de formación de varias zeolitas a partir de tetraedros de silicio o de aluminio.

(Bosch G. Pedro, Campos Reales E., Schifter S. Isaac, 1995. Ciencia y Desarrollo. Mayo/Junio. 1995. Volume. XXI, Número 122. Nueva Epoca. CONACYT)

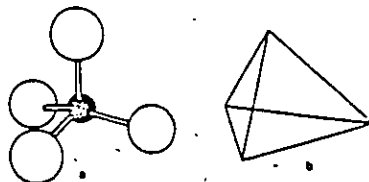


Figura 4. Bloques constructores fundamentales de las zeolitas.

Representación de tetraedros de SiO_4 o AlO_4 .

(Chen-Chou Chiang, 1992. Synthesis, characterization and catalysis of highly siliceous zeolites and their metal loaded derivatives. University Microfilms International (UMI). Dissertation Information Service)

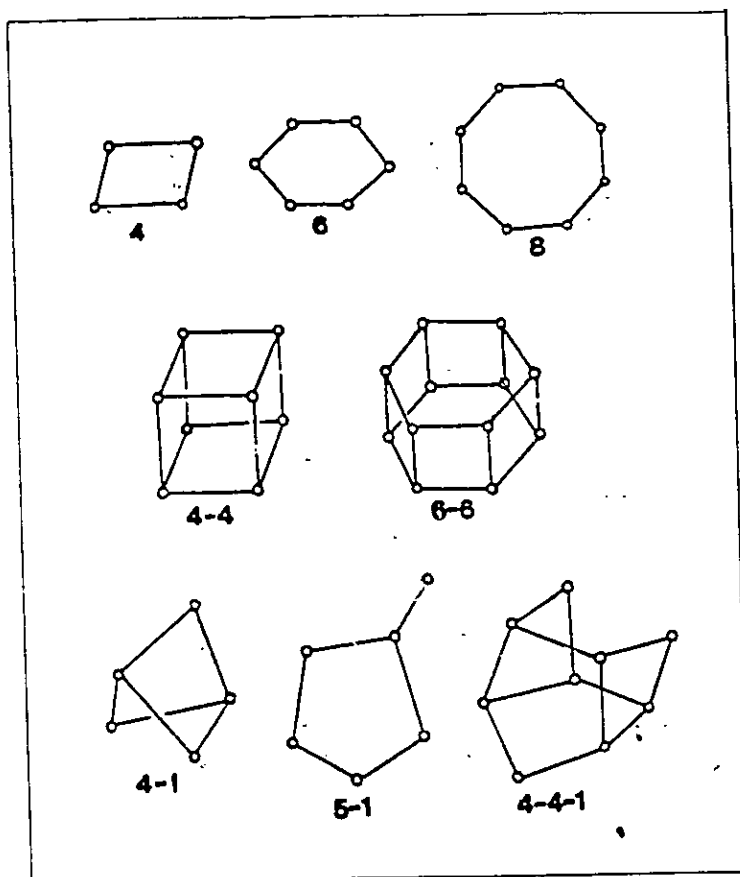


Figura 5. Unidades Constructoras Secundarias (SBU) que se encuentran en las estructuras de las zeolitas. Las líneas representan puentes de oxígeno; las intersecciones de las líneas muestran la posición de los átomos de silicio o de aluminio (Chen-Chou Chiang, 1992. *Synthesis, characterization and catalysis of highly siliceous zeolites and their metal loaded derivatives*. University Microfilms International (UMI) Dissertation Information Service)

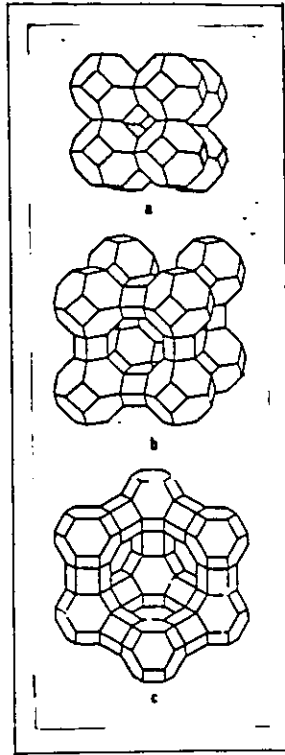


Figura 6. Estructuras tridimensionales típicas, producto de los enlaces de algunas unidades constructoras secundarias
a) Sodalita, b) Zeolita A, c) Faujasita (Chen-Chou Chiang, 1992, Characterization and catalysis of highly
siliceous zeolites and their metal loaded derivatives. University Microfilms International (UMI)
Dissertation Information Services)

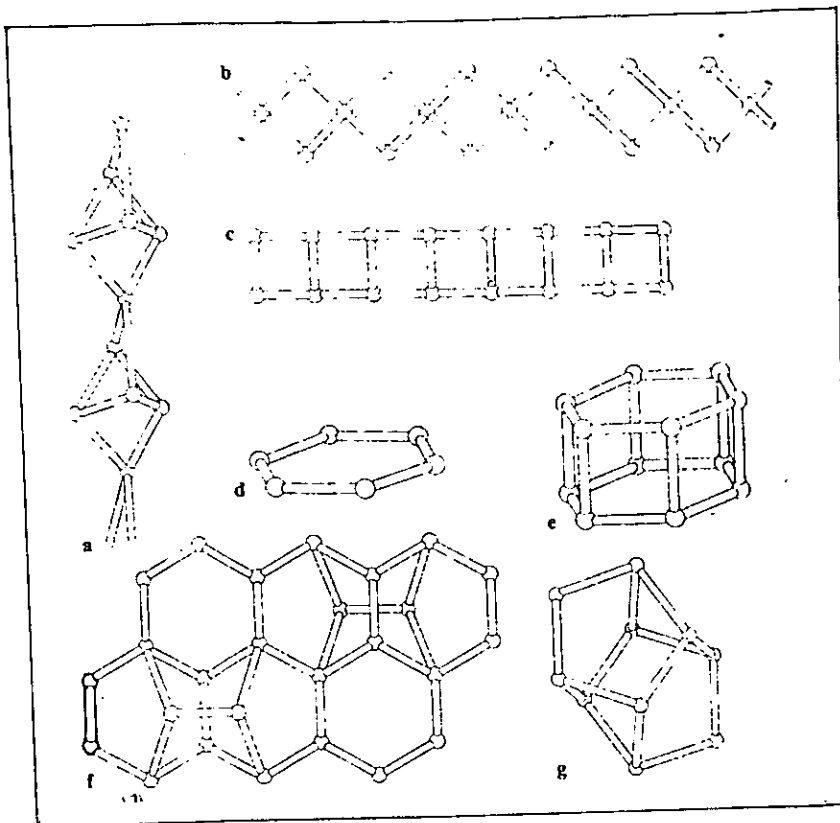


Figura 7. a - g Las unidades estructurales, finitas o infinitas, pueden usarse para ensamblar las armazones de las zeolitas.
 a - la cadena de zeolitas fibrosas; b - la cadena sencilla conectada con cuatro anillos; c - las cadenas dobles conectadas por cuatro anillos; d y e - los seis anillos sencillos o dobles; f - la lámina hexagonal con agarradera;
 g - la unidad Heulandita 4-4-1-1
 (Gottardi G. and Galli E., 1985. Natural Zeolites. Springer-Verlag)

2.4 CLASIFICACION DE LAS ZEOLITAS MINERALES

Inicialmente, las zeolitas se clasifican en función de su apariencia externa, hoy se hace respecto a las características estructurales y a las propiedades fisicoquímicas, sin embargo, su clasificación y nomenclatura, aún se encuentra en proceso de cambio y refinamiento.

Se les clasifica principalmente de acuerdo a su estructura cristalina, diámetro efectivo de canal, composición química, características morfológicas y ocurrencia natural ¹³.

2.4.1. Clasificación estructural de las zeolitas

Smith, Fischer y Meier, proponen la clasificación estructural de las zeolitas minerales.

Meier, de acuerdo a las diferencias que presentan sus unidades constructoras secundarias (SBU), clasifica a las zeolitas dentro de siete grupos. Barrer, posteriormente extiende el número de grupos a diez, con base en el descubrimiento de nuevas zeolitas, tanto sintéticas como naturales.

El cuadro siguiente (3) resume la clasificación estructural de las zeolitas, de acuerdo a Meier y Olson, Barrer y Meier ¹⁸.

Cuadro 3 - Clasificación estructural de las zeolitas (Barrer, Meier y Meier y Olson)

GRUPO	MIEMBROS	DESCRIPCION
Analcima	Analcima, Keohelita, Leucita	Anillos interconectados de 4 y 6 miembros
Nairolita	Edingtonita, Gonnardita, Natrolita, Thomsonita	Cadenas de tetraedros con distancias repetidas a 6.6 Å
Chabasita	Afghanita, Cancrinita, Chabasita, TMA-E, Erionita, Gmelinita, Levynita, Liotita, Losod, Mazzita, Offretita, Sodalita	Anillos con 6 miembros paralelos o 6 miembros dobles
Filipsita	Harmotoma, Gismontidita, Merfinoita, FZpsita, Zeolita Li-ABW, Zeolita Na-P	Anillos de 4 miembros aproximadamente paralelos
Heulandita	Brewsterita, Clinoptilolita, Heulandita, Estilbita	Configuraciones características con anillos de 4 o 5 miembros
Mordenita	Bikitaia, Dachardita, Epistilbita, Ferrierita, Mordenita	Estructura tetraedral con al menos un anillo de 5 miembros
Faujasita	Faujasita, Linde A, Paulingita, Rho, ZK-5, ZSM-3	Jaulas poliedrales de simetría cúbica o casi cúbica
Laumontita	Laumontita, Yugawaralita	Anillos enlazados de 5 miembros
Pentasil	ZSM-5, ZSM-11	Anillos enlazados de 5 miembros
Clathrate	Melanophlogita, ZSM-39	Anillos enlazados de 5 miembros

Con base en las unidades complejas de tetraedros, las zeolitas minerales se clasifican dentro de los grupos siguientes:

- a) *La cadena de zeolitas fibrosas*
- b) *La cadena sencilla de 4-anillos conectados*
- c) *La cadena doble de 4-anillos conectados*
- d) *Los 6-anillos sencillos o dobles*
- e) *La lámina hexagonal con agarradera*
- f) *La unidad Heulandita*

Como consecuencia inmediata, las zeolitas naturales pueden clasificarse de la forma siguiente:

2.4.2. *Clasificación de las zeolitas naturales de acuerdo a sus unidades constructoras secundarias (SBU)*

Las zeolitas naturales se clasifican de acuerdo a sus SBU dentro de los siguientes grupos principales ²⁸.

- 1) *Zeolitas fibrosas*
- 2) *Zeolitas con cadenas sencillas conectadas con 4-anillos*
- 3) *Zeolitas con cadenas dobles conectadas con 4-anillos*
- 4) *Zeolitas con 6-anillos*
- 5) *Zeolitas del grupo Mordenita*
- 6) *Zeolitas del grupo Heulandita*

2.4.3. *Clasificación de las zeolitas naturales de acuerdo a su topología*

Con base en lo anterior, de acuerdo a su topología, pueden existir diferentes especies de zeolitas con la misma estructura. Los minerales que comprenden dichos grupos y que más tarde se describen, son los siguientes:

- a) *Zeolitas Fibrosas:* Natrolita, Tetranatrolita, Paranatrolita, Mesolita, Escolecita, Thomsonita, Edingtonita, Gonnardita.
- b) *Zeolitas con cadenas sencillas conectadas con cuatro anillo:* Analcima, Wairakita, Viseita, Hsianghualita, Laumontita, Leonhardita, Yugawaralita, Roggianita
- c) *Zeolitas con cadenas dobles conectadas con cuatro anillos:* Gismondina, Garronita, Amicita, Gobbinsita, Filipsita, Harmotoma, Merlinoita, Mazzita, Paulingita.
- d) *Zeolitas con seis anillos:* Gmelinita, Chabasita, Willhendersonita, Levyna, Erionita, Offretita, Faujasita.

- e) *Zeolitas del grupo Mordenita*: Mordenita, Dachiardita, Epistilbita, Ferrierita, Bikitaia.
- f) *Zeolitas del grupo Heulandita*: Heulandita, Clinoptilolita, Estilbita, Estellerita, Barrenita Brewsterita.
- g) *Zeolitas con estructura desconocida*: Cowlesita, Goosecreekita, Partheita.

2.4.4. Clasificación de zeolitas que cuentan con la misma estructura

Existen grupos de zeolitas naturales, que cuentan con la misma estructura, los principales grupos son los siguientes, junto con una breve descripción de cada uno de ellos. El nombre del grupo, lo encabeza el mineral que cuenta con una prioridad mayor sobre los otros ⁷⁷.

a) *Grupo de la Analcima*. este grupo lo constituyen Analcima, Pollucita y Wairakita y presentan una estructura con una amplia variación en composición química, lo que provoca que se clasifiquen en sistemas cristalinos diferentes. Analcima, fue la primera zeolita en este grupo y tiene prioridad; Pollucita, un miembro con presencia de Cs y Wairakita, miembro con presencia de Ca, forman esta serie continua. Pollucita, es el miembro con más del 50% de cationes cambiables Cs.

b) *Grupo Chabasita*. Chabasita, Herschelita y Willhendersonita, representan una estructura con una amplia variación en composición en la estructura. En la mayoría de los cristales de Chabasita domina el Ca, sin embargo, se establecen composiciones dominantes de K, Mg y Na. Chabasita y willhendersonita, cuentan con la misma estructura triclinica y pueden tener la misma composición química, rica en K.

c) *Grupo Gismondina*. Gismondina, Amicita, Garronita y Gobbinsita, tienen la misma estructura y difieren en su composición química. Puesto que la Gismondina tiene prioridad, si una serie se localiza entre estos miembros, la Gismondina puede ser un miembro único para retener especies establecidas. Los otros miembros se consideran desordenes de Gismondina o Gismondina rica en K.

d) *Grupo Heulandita*. Heulandita y Clinoptilolita. Se dividen con base en los criterios de tres series independientes:

- un intervalo en el radio Si/Al
- un intervalo en el contenido de sodio-potasio-magnesio-calcio
- un intervalo en las características de calentamiento de la estructura

El nombre Clinoptilolita se utiliza de manera amplia dentro de la industria.

e) *Grupo Natrolita*: Natrolita, Mesolita, Escolecita, Tetranatrolita y Gonnardita.

Natrolita, Mesolita y Escolecita, cuentan con una estructura ordenada dominante y diferente composición química; varían dentro de un intervalo límite, con espacios bien definidos entre las diferentes composiciones

del catión. Natrolita, Tetranatrolita y Gonnardita, presentan la misma estructura, difieren en el contenido de Na y Ca.

f) *Grupo Harmotoma*. Filipsita, Wellsita y Harmotoma, representan una estructura sencilla con una serie química continua, que varía de Filipsita rica en K-Ca-Na a Wellsita rica en K-Ca-Ba, a Harmotoma dominante. Harmotoma, se define como el miembro de esta serie con 50% o más de Ba.

g) *Grupo Estilbita*. Estilbita, Estellerita y Barrenita, tienen la misma estructura e idéntica morfología. La deformación de la estructura, se debe al orden del Si y Al en la armazón y los iones cambiables Ca y Na, originan que los miembros de este grupo se clasifiquen en diferentes sistemas. En Estellerita, Ca es el catión dominante y en Barrenita, Na, K y Ca se encuentran presentes.

2.4.5. Clasificación de las zeolitas con respecto a los canales dentro de su estructura

Los más importantes tectosilicatos porosos, se encuentran entre el grande y desarrollado número de zeolitas, cada una con topología diferente, cuentan con un sistema de canales y cavidades. Sin embargo, es posible una clasificación, desde el punto de vista de la migración de las moléculas huésped, dentro de tres divisiones: una dimensión, dos y tres dimensiones (figura 8).

- a) Los canales intracrystalinos son paralelos y no se encuentran interconectados (1-D)
- b) Los canales se encuentran interconectados en dos dimensiones, pero no en tres (2-D)
- c) Los canales se interconectan en tres dimensiones (3-D)

La geometría de los canales y el sistema de cavidades, se define mediante las posiciones de los átomos huésped. Estos canales cuentan con dimensiones libres desde 5.1 a 5.6 Å⁵.

Las aberturas o ventanas de los canales se determinan por la abertura libre, como producto de anillos de 6, 8, 10 o 12 miembros de los átomos de oxígeno y sus valores máximos se calculan entre 3.6, 4.2, 6.3 y 7.3 Å, respectivamente.

Es de primordial importancia el tamaño de las aberturas en las aplicaciones de las zeolitas, ya que determinan las clases de tamaños o formas de las moléculas, con la finalidad de que entren o escapen del interior de las propias zeolitas¹⁸

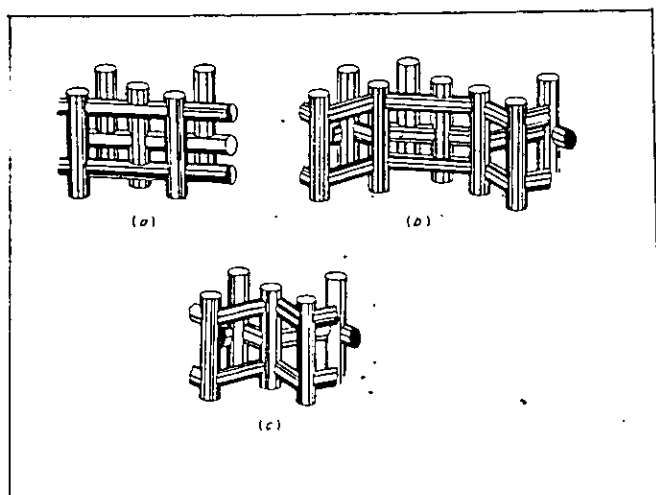


Figura 8. Representación formal del patrón de canales en:

a) ZSM-11, b) una estructura intermedia, c) ZSM-5

(Barrer R. M., 1984. Zeolites structures, in Zeolites: Science and Technology.

Edited by F. R. Ribeiro, A. E. Rodríguez, L. D. Rollman, C. Naccache. Martinus Nijhoff Publishers)

2.4.6. Clasificación de acuerdo al tamaño de los huecos y canales

Barrer, clasifica a las zeolitas de acuerdo al tamaño de abertura efectiva de adsorción, dentro de cinco grupos. Sand, modifica esta clasificación, dentro de tres grupos mayores, de acuerdo a los miembros de anillos más grandes, que se encuentran presentes en la estructura.

De acuerdo al tamaño de los huecos y canales en la estructura cristalina (Sand, 1967), las zeolitas se clasifican de la manera siguiente^{18, 23}.

- a) De abertura pequeña (*small port*) - cuando es del orden de 4 Å
- b) De abertura media (*intermediate port*) - cuando es del orden de 7 Å
- c) De abertura grande (*large port*) - cuando es del orden de 10 Å

De acuerdo al tamaño de abertura o ventana, el cuadro siguiente (4) muestra algunos ejemplos de las zeolitas más comunes.

Cuadro 4 - Clasificación de zeolitas de acuerdo al tamaño de abertura (modificada por Sand)¹⁸

<i>Abertura pequeña 4 Å (Anillos de 8 miembros)</i>	<i>Abertura media 7 Å (Anillos de 10 miembros)</i>	<i>Abertura grande 10 Å (Anillos de 12 miembros)</i>
Bikitaia	Dachiardita	Carcinina
Brewsterita	Epistilbita	Gmelinita
Chabasita	Ferrierita	Linde L
Edingtonita	Heulandita	Linde X,Y
Erionita	Laumontita	Mazzita
Gismondita	Estibita	Mordenita
Levynita	ZSM-5	Offretita
Linde A	ZSM-11	Zeolita β
Merlinoita		
Natrolita		
Paulingita		
Filipsita		
Rho		
Thomsonita		
Yugawaralita		
Zeolita Li-ABW		
Zeolita ZK-5		

2.4.7. Clasificación de acuerdo al diámetro efectivo de las ventanas

Ya que las zeolitas son porosas, (verdaderas esponjas) es esta porosidad, generalmente ocupada por moléculas de agua, la que les confiere propiedades notables; por tanto, conocer las características de sus poros resulta de primordial importancia. Lo accesible de los poros cristalinos, se rige por las aberturas o ventanas.

Dada la regularidad de su estructura, es posible aprovecharlas para tamizar moléculas, atrapar compuestos o adsorber gases ^{4, 13}. El diámetro efectivo de las ventanas de entrada y el volumen intracrystalino, ocupado por moléculas de agua, determinan las propiedades de adsorción de las zeolitas ⁸. Por consiguiente, de acuerdo al diámetro efectivo de sus aberturas o ventanas, se clasifican a las zeolitas de la manera siguiente:

a) Zeolitas de poros amplios (Faujasita);

b) Zeolitas de poros medios (Erionita, Mordenita, Clinoptilolita)

c) Zeolitas de poro fino (Filipsita)

El siguiente cuadro (5), ejemplifica a algunas zeolitas naturales y sintéticas, de acuerdo a su volumen de poro.

Cuadro 5 - Clasificación de algunas zeolitas, de acuerdo al volumen de poro ¹³.

Zeolitas	Composición Química	Volumen de poro*
<i>Grupo de las Analcimas</i>		
Analcima	$\text{Na}_{16} (\text{Al}_6\text{Si}_{32}\text{O}_{96}) 16\text{H}_2\text{O}$	0.18
Wairakita	$\text{Ca}_8 (\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}) 16\text{H}_2\text{O}$	0.18
Leucita	$\text{K}_{16} (\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96})$	0
<i>Grupo de las Natrofitas</i>		
Natrolita	$\text{Na}_{16} (\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}) 16\text{H}_2\text{O}$	0.21
Edingtonita	$\text{Ba}_2 (\text{Al}_4\text{Si}_6\text{O}_{20}) 6\text{H}_2\text{O}$	0.35
Thomsonita	$\text{Na}_4\text{Ca}_8 (\text{Al}_{20}\text{Si}_{20}\text{O}_{80}) 24\text{H}_2\text{O}$	0.32
<i>Grupo de las Filipsitas</i>		
Filipsita	$(\text{K},\text{Na})_5 (\text{Al}_5\text{Si}_{11}\text{O}_{32}) 10\text{H}_2\text{O}$	0.30
Garronita	$\text{NaCa}_{2.5} (\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}) 14\text{H}_2\text{O}$	0.41
Gismondina	$\text{Ca}_4 (\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{32}) 16\text{H}_2\text{O}$	0.47
<i>Grupo de las Heulanditas</i>		
Heulandita	$\text{Ca}_4 (\text{Al}_8\text{Si}_{18}\text{O}_{72}) 24\text{H}_2\text{O}$	0.35
Cinoptilobita	$\text{Na}_5 (\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}) 24\text{H}_2\text{O}$	0.34
Estilbita	$\text{Na}_2\text{Ca}_4 (\text{Al}_{10}\text{Si}_{18}\text{O}_{72}) 32\text{H}_2\text{O}$	0.38
<i>Grupo de las Mordenitas</i>		
Mordenita	$\text{Na}_8 (\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}) 24\text{H}_2\text{O}$	0.26
Ferrierita	$\text{Na}_{1.5}\text{Mg}_2 (\text{Al}_5\text{Si}_{30.5}\text{O}_{72}) 18\text{H}_2\text{O}$	0.24
Epistilbita	$\text{Ca}_3 (\text{Al}_6\text{Si}_{18}\text{O}_{48}) 16\text{H}_2\text{O}$	0.34
<i>Grupo de las Chabasitas</i>		
Chabasita	$\text{Ca}_2 (\text{Al}_4\text{Si}_6\text{O}_{24}) 13\text{H}_2\text{O}$	0.48
Erionita	$(\text{Ca},\text{Mg},\text{Na},\text{K})_{4.5} (\text{Al}_5\text{Si}_{17}\text{O}_{72}) 27\text{H}_2\text{O}$	0.36
Zeolita L	$\text{K}_6\text{Na}_3 (\text{Al}_5\text{Si}_{17}\text{O}_{72}) 21\text{H}_2\text{O}$	0.28
<i>Grupo de las Faujasitas</i>		
Faujasitas (X,Y)	$\text{Na}_{12}\text{Ca}_{12}\text{Mg}_{11} (\text{Al}_{50}\text{Si}_{33}\text{O}_{384}) 26\text{H}_2\text{O}$	0.53
Zeolita A	$\text{Na}_{12} (\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}) 27\text{H}_2\text{O}$	0.47
Zeolita ZK-5	$\text{Na}_{30} (\text{Al}_{30}\text{Si}_{66}\text{O}_{192}) 98\text{H}_2\text{O}$	0.45
<i>Grupo de las Laumontitas</i>		
Laumontita	$\text{Ca}_4 (\text{Al}_6\text{Si}_{16}\text{O}_{48}) 16\text{H}_2\text{O}$	0.35
Yugawaralita	$\text{Ca}_4 (\text{Al}_6\text{Si}_{20}\text{O}_{56}) 16\text{H}_2\text{O}$	0.30
<i>Grupo de las Pentasil</i>		
Zeolita ZSM-5	$\text{Na}_7 (\text{Al}_5\text{Si}_{36.5}\text{O}_{132}) 16\text{H}_2\text{O}$	0.32
Zeolita ZSM-11		

(*cm³/cm³ de cristal)

2.4.8. Clasificación de acuerdo al volumen del espacio libre intercrystalino

Los más importantes tectosilicatos porosos se localizan entre el gran y desarrollado número de zeolitas, cada una de ellas cuenta con su configuración individual de ventanas, cavidades y canales de dimensión molecular.

El volumen de los poros accesibles al agua y con frecuencia a otras moléculas huésped, varía desde aproximadamente $0.18 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ de cristal para las zeolitas menos porosas (Analcima), a $0.50 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ de cristal, para las zeolitas más porosas (Faujasita, Chabasita y zeolitas sintéticas A, H-RHO, ZSM-5 y ZSM-3) ⁵.

Su clasificación, de acuerdo al volumen de espacio intercrystalino, es la siguiente:

- a) Zeolitas porosas (Faujasita) - $0.50 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ de cristal
- b) Zeolitas intermedias (Clinoptilolita, Erionita) - 0.18 a $0.50 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ de cristal
- c) Zeolitas densas o compactas (Analcima) - $0.18 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ de cristal

2.4.9. Clasificación de las zeolitas de acuerdo al radio Si/Al

Con base en su composición química, las zeolitas naturales se clasifican de acuerdo a su radio Si/Al.

Flanigen, las divide dentro de cuatro diferentes grupos: zeolitas bajas en Si, intermedias, altas y zeolitas puras en Si ¹⁸.

- a) Zeolitas bajas en Si/Al (Si/Al = 1 a 1.5): A, X
- b) Zeolitas intermedias Si/Al (Si/Al = 2 a 5)
 - 1) Zeolitas naturales: Erionita, Chabasita, Clinoptilolita, Mordenita
 - 2) Zeolitas sintéticas: Y, L, Mordenita de abertura grande, Ω
- c) Zeolitas altas Si/Al (Si/Al = 10 a 100 o mayor)
 - 1) Por modificación estructural termodinámica: variantes de Y altamente síliceas, Mordenita, Erionita
 - 2) Por síntesis directa: ZSM-5
- d) Zeolitas puras en Si: Silicalita 1 y 2

2.4.10. Clasificación de las zeolitas de acuerdo al radio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en la estructura

Respecto al radio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dentro de su estructura, las zeolitas se clasifican de manera conveniente dentro de tres grupos, principalmente:

- a) Zeolitas ricas en Aluminio ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 12$)
- b) Zeolitas altas en Sílice ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 20$)
- c) Zeolitas con tamiz molecular-Sílice, las cuales son esencialmente libres

Sin embargo, existen algunas zeolitas en ambos grupos, las altas en sílice y tamiz molecular sílice ¹⁷.

2.4.11. Clasificación morfológica de las zeolitas

Bragg, clasifica a las zeolitas de acuerdo a sus características morfológicas, dentro de tres grupos:

- a) *Zeolitas Fibrosas*: en este grupo, el tetraedro se enlaza más comúnmente en una dirección cristalográfica que, en los planos a ángulos rectos a aquella y los minerales presentan morfología fibrosa y crucero ^{18, 23}.
- b) *Zeolitas Laminares*: las zeolitas de este grupo, se caracterizan por presentar un crucero laminar y en sus estructuras los enlaces son más numerosos en un plano que, en las direcciones hacia ángulos rectos.
- c) *Zeolitas con estructura en andamiaje tridimensional*: en ellas las fuerzas de enlaces de los tetraedros, es la misma en todas las direcciones ¹⁸. Algunos ejemplos, por su morfología se presentan en el cuadro siguiente(6).

Cuadro 6 - Clasificación de zeolitas con base en la morfología.

FIBROSAS	LAMINAR	ESTRUCTURA EN ANDAMIAJE
Natrolita	Heulandita	Analcima
Escolecita	Brewsterita	Chabasita
Mesolita	Mordenita	Gmelinita
Thomsonita	Filipsita	Levynita
Gonnardita	Harmotoma	Faujasita
Edingtonita	Wellsita	ZSM-5
	Estilbita	

2.4.12. Clasificación con respecto a su Espectro Infrarojo (IR)

Otro criterio que caracteriza y clasifica en grupos a las zeolitas, se basa en su espectro infrarojo. De acuerdo a las diferencias que presentan sus espectros de infrarrojo (IR), una de las técnicas principales que se utilizan en su reconocimiento (Mortel, 1975) y que proporciona información sobre la estructura y composición de los materiales cristalinos, se les clasifica de la siguiente forma ^{3, 59}.

- a) *Grupo de la Natrolita*: Natrolita, Mesolita, Escolecita, Thomsonita, Gonnardita, Edingtonita.
- b) *Grupo de la Daquiardita-Mordenita*: Daquiardita, Mordenita, Ferriente, Laumontita.
- c) *Grupo de la Heulandita-Estilbita*: Heulandita, Estilbita, Epistilbita y Brewsterita.
- d) *Grupo de la Gismondina-Filipsita*: Gismondina, Harmotoma, Filipsita y Yugawaralita.
- e) *Grupo de la Chabasita-Gmelinita*: Herschelita, Chabasita, Gmelinita, Erionita y Levynita.
- f) *Grupo de la Faujasita-Paulingita*: Faujasita y Paulingita.

2.4.13. Clasificación del yacimiento de acuerdo al catión dominante en las zeolitas

Estudios de las propiedades tanto estructurales como físicas de las zeolitas, permiten que se diferencien entre ellas distintos tipos de yacimientos, si se toma en cuenta cual es el catión dominante, por lo que se citan los yacimientos siguientes:

- a) Yacimiento Cálculo-Sódico: $Na > Ca > K$
- b) Yacimiento Sódico-Cálculo: $Ca > Na > K$
- c) Yacimiento Cálculo-Potásico: $K > Ca > Na$
- d) Yacimiento Potásico-Cálculo: $Ca > K > Na$

El primer tipo de yacimiento, encuentra su uso de manera preferencial en el intercambio iónico, por lo que respecta a los otros yacimientos, pueden utilizarse en adsorción, plantas y ganadería, respectivamente ⁸.

Una de sus propiedades de mayor utilidad, se refiere al ion cambiante. El cuadro siguiente (7) cita a las zeolitas naturales más importantes con su preferencia por determinado catión ⁷⁸.

Cuadro 7 - Propiedades del ion cambiante en algunas de las zeolitas minerales más importantes.

Zeolita	Si/Al (Capacidad de cambio)	Cationes originales	Selectividad de cambio
Analcima	2	Na	Complicado por ion tamizado
Chabasita	1.4 - 2.8	Ca, k	$Pb^{2+} > Na^+ = Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Li^+$ $Pb^{2+} > Cs^+ > K^+ > Ag^+ > Rb^+ > NH_4^+ >$
Clinoptilolita	2.7 - 5.3	Ca, Na, K	$Cs^+ > K^+ > Sr^{2+} = Ba^{2+} > Ca^{2+} > Na^+ > Li^+$ $Pb^{2+} > Ag^+ > Cd^{2+} \approx Zn^{2+} > Cu^{2+} > Na^+$
Erlonita	3 - 4	Na, K	$Cs^+ > Sr^{2+} > K^+ > Na^+$
Ferrierita	3.2 - 6.2	K, Mg	Dato inadecuado
Mordenita	4.4 - 5.5	Ca, Na	$Cs^+ > K^+ > NH_4^+ > Na^+ > Ba^{2+} > Li^+$ $NH_4^+ > Na^+ > Mn^{2+} > Cu^{2+} > Co^{2+} \approx Zn^{2+} > Ni^{2+}$
Filipsita	1.3 - 2.9	K, Ca, Na	$Ba^{2+} > Rb^+ \approx Cs^+ \approx K^+ > Na^+ > Li^+$

Del amplio grupo que forman estos minerales, sólo unas cuantas zeolitas naturales, ocurren en suficiente cantidad y pureza, para considerarse como recursos minerales viables: Mordenita, Clinoptilolita, Ferrierita, Chabasita, Erionita, Filipsita y Analcima, todas ellas de origen sedimentario.

En la industria, las zeolitas se utilizan con frecuencia como intercambiadores iónicos; se incluyen a menudo en la fabricación de catalizadores que se utilizan en la industria petroquímica, por ejemplo en el craqueo.

Como consecuencia de la movilidad de los iones y la posibilidad de intercambiarlos, presentan propiedades fisicoquímicas prácticas y dada la regularidad de su estructura, es posible aprovecharlas para tamizar moléculas, atrapar compuestos o adsorber gases ¹³.

Las zeolitas más abundantes, son las que se observan en el siguiente cuadro (8), aunque las comercialmente potenciales son la Chabasita, Clinoptilolita, Erionita, Mordenita y Filipsita, por sus propiedades de adsorbencia, intercambio iónico y captura de moléculas ³⁹.

Cuadro 8 - Zeolitas naturales más importantes

Zeolita	Composición Química	Tamaño de poro en nm
Analcima	$\text{Na}_{16}(\text{AlO}_2)_{16}(\text{SiO}_2)_{32} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	0.26
Erionita	$(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{K}_2, \text{Na}_2)_4 \text{Si}(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{27} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	0.36 x 0.52
Ferrierita	$(\text{K}, \text{Na})_2(\text{Mg}, \text{Ca})_2 \text{Al}_6\text{Si}_8\text{O}_{72} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	-----
Chabasita	$\text{Ca}_2(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_8 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	0.37 x 0.42
Clinoptilolita	$\text{Na}_6(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{30} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	-----
Laumonita	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{48} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	-----
Mordenita	$\text{Na}_8(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{40} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	0.67 x 0.70 II c 0.29 x 0.57
Natrolita	$\text{Na}_{16}(\text{AlO}_2)_{16}(\text{SiO}_2)_{24} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	0.26 x 0.39 II b
Filipsita	$(\text{K}, \text{Na})_{10}(\text{AlO}_2)_{10}(\text{SiO}_2)_{22} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	0.42 x 0.44
Estilbita	$\text{Ca}_4(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{28} \cdot 28\text{H}_2\text{O}$	0.41 x 0.62 II a 0.40 x 0.72 II c
Thompsonita	$\text{Na}_4\text{Ca}_6(\text{AlO}_2)_{20}(\text{SiO}_2)_{20} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	0.26 x 0.39

2.5 PROPIEDADES CRISTALOGRAFICAS DE LAS ZEOLITAS

Las estructuras de los tectosilicatos, aunque fuertes y rígidas, experimentan pequeños ajustes de significado cristalográfico. Cada cambio, puede causar distorsión estructural menor o significativa, sin que por ello, altere la topología ⁵.

Evidencias por medio de las técnicas de difracción con rayos X (XRD) u otros medios ópticos, muestran que la estructura de una zeolita puede estar deforme o distorsionarse del Al o Si o por el enlace de los cationes cambiables, lo que provoca que el ángulo entre los ejes de cristalización, varíe de 0.5° a 3° dentro de los 90°.

Por lo anterior, las zeolitas cristalizan en más de un sistema, a causa de las distorsiones que presentan sus estructuras. Técnicamente, estas estructuras se clasifican en un sistema de cristalización con un eje inclinado (monoclínico o triclinico) ⁷⁷.

Respecto a sus sistemas de cristalización, son variados: cúbico, tetragonal, ortorrómbico, hexagonal y monoclinico ²³.

De acuerdo a Deer, los parámetros de la celda unitaria, grupo espacial y sistema de cristalización, se observan en el cuadro siguiente ¹¹ (9).

Cuadro 9 - Propiedades cristalográficas de las zeolitas

Parámetros de la celda unitaria (Å)						
Mineral	a	b	c	β	Grupo Espacial	Sistema Cristalino
Natrolita	18.30	18.63	6.60	-	Fdd2	Ortorrómbico, Monoclínico
Chabasita	13.78	-	15.01	-	R3m	Hexagonal
Analcima	13.7	-	-	-	1a3d	Cúbico
Heulandita	15.85	17.84	7.46	91°26'	12/m	Pseudo-Monoclínico
Filipsita	10.02	14.28	8.64	125°40'	P2 ₁ /m ó p2 ₁	Monoclínico (u ortorrómbico)

2.6 PROPIEDADES DE UTILIDAD INDUSTRIAL

De todas las zeolitas naturales conocidas, sólo Analcima, Clinoptilolita (son las más abundantes), Mordenita, Filipsita, Erionita, Chabasita, Laumontita y Ferrierita, son de importancia económica ³⁹.

Las más abundantes, son las que se observan en el siguiente cuadro (10), aunque las comercialmente potenciales son la Chabasita, Clinoptilolita, Erionita, Mordenita y Filipsita, por sus propiedades de adsorbencia, intercambio iónico y captura de moléculas ³⁰.

Cuadro 10 - Algunas propiedades de las zeolitas con interés económico.

ZEOLITAS	VOL. DE PORO (%)	TAMAÑO DE PORO (Å)	ESTABILIDAD TERMICA	CAPACIDAD DE INTERCAMBIO IONICO (meq/g)
Analcima*	18	2.6	Alta	4.54
Chabasita*	48	3.7 x 4.2	Alta	3.81
Clinoptilolita*	39?	3.9 x 5.4	Alta	2.54
Erionita*	35	3.6 x 5.2	Alta	3.12
Ferrierita*	--	4.3 x 5.5 3.4 x 4.8	Alta	2.33
Heulandita*	39	4.0 x 5.5 4.4 x 7.2 4.1 x 4.7	Baja	2.19
Laumontita*	34	4.6 x 6.3	Baja	4.25
Mordenita*	28	2.9 x 5.7	Alta	2.29
Filipsita*	31	4.2 x 4.4 2.8 x 4.8 3.3	Baja	3.87
Linde A°	47	4.2	Alta	5.48
Linde X°	50	7.4	Alta	4.73

(° Zeolitas sintéticas, naturales*)

A continuación se describen las propiedades de interés industrial en estos minerales.

2.6.1. Propiedad de Catálisis

Catálisis, se refiere al proceso que modifica la velocidad de una reacción, por la presencia de una sustancia que permanece (en apariencia) químicamente sin sufrir alteración, durante la misma. La sustancia que modifica la velocidad de reacción, sin cambiar en forma permanente, se llama "catalizador". El catalizador, altera el mecanismo de una reacción, en tal forma, que hace disminuir la energía de activación de la región no catalizada ⁷⁴.

Con el descubrimiento de las propiedades catalíticas a finales de 1950, el nivel de actividad de la investigación, dentro de la síntesis, estructura y propiedades de ion cambiante de las zeolitas, avanza hacia un progreso activo ³⁶.

Ya que las zeolitas se utilizan primeramente para procesamiento del petróleo en el año 1960, la catálisis en relación a ellas, da inicio a una de las investigaciones de campo de mayor actividad. Gran parte de las investigaciones y aplicaciones, se enfocan sobre las zeolitas fuertemente ácidas, con un contenido relativamente alto de aluminio ¹⁸.

Representan uno de los principales catalizadores que se utilizan en la industria petroquímica; como consecuencia de su versátil adaptabilidad, para modificaciones tanto químicas como estructurales, son importantes y benefician a la catálisis práctica ⁴¹.

Gran parte de los combustibles, así como los productos petroquímicos y químicos, se producen o refinan actualmente, mediante procesos catalíticos. En la refinación del petróleo, para la obtención de gasolinas, diferentes procesos, todos ellos catalíticos, evolucionan la tecnología petrolera y permiten mayores rendimientos de las gasolinas.

Para producir la infinidad de los productos petroquímicos y químicos, que la sociedad de hoy requiere, los catalizadores son componentes esenciales para sus respectivos procesos de obtención.

Los catalizadores también, permiten abatir la contaminación del aire en las grandes ciudades, los convertidores catalíticos en los vehículos a gasolina y en las chimeneas de las plantas industriales, se emplean cada vez con mayor frecuencia ¹². Las zeolitas son buenos materiales como convertidores catalíticos de los gases, productos de la combustión y aunado al factor costo, no son tóxicas, son biodegradables y comerciales. Históricamente, los convertidores catalíticos se fabrican hace aproximadamente 25 años, en los Estados Unidos, pues estos empezaron a experimentar problemas de contaminación excesiva del aire, en sus ciudades. Los convertidores catalíticos se fabrican con materiales como Platino, Iridio, Rutenio, Paladio, Rodio, etc., todos

ellos difíciles de obtener y de encontrar, por ello su costo por gramo es muy elevado, aunado a su tiempo de vida, lo que hace que su valor tienda en aumentar con gran facilidad ⁵⁵.

Por primera vez se utilizan catalizadores zeolíticos, en el año de 1962, en procesos de cracking y en la actualidad, estos catalizadores se emplean en cerca del 95% de estos procesos ⁸.

Las reacciones catalíticas tienen lugar dentro de las cavidades de las zeolitas cristalinas y las más importantes dentro del proceso de catálisis, son las que cuentan con un poro de tamaño grande y un máximo de volumen de vacío disponible ¹⁵. Por lo que la existencia de algunas zeolitas con estructuras diferentes, cada una de las cuales puede modificarse por medio del control del ion cambiante, ofrecen un amplio intervalo de propiedades catalíticas ⁵⁷. Las zeolitas que se utilizan como catalizadores cuentan con un desorden sustancial del aluminio y silicio y de los cationes cambiantes ⁷³.

Al igual que en la adsorción, las reacciones catalíticas tienen lugar dentro de las cavidades de las zeolitas cristalinas. Así, los efectos de tamizado ocurren tanto en los catalizadores, como en la adsorción, los cuales hacen de ellas un catalizador altamente selectivo. Las zeolitas catalizadoras se conocen mejor en catálisis de hidrocarburos, particularmente en cracking ¹. Se conoce como desintegración catalítica o cracking, a la ruptura de las moléculas de petróleo, para la obtención de gasolinas, donde las zeolitas juegan un papel fundamental. Mediante este proceso, se obtiene ante todo gas licuado, gasolinas con alto índice de octano y diesel.

Se trata sin duda, del proceso de refinación más importante en la historia de la industria, pues proporciona el combustible para prácticamente todos los medios de transporte, el gas que se emplea tanto en los hogares, como el que sirve de materia prima para innumerable cantidad de procesos petroquímicos ¹³.

Las principales ventajas en la aplicación de catalizadores zeolíticos radica principalmente en ⁹:

- a) Estabilidad al ataque de los ácidos*
- b) Se afectan en menor grado por los venenos catalíticos*
- c) Alta actividad y mayor selectividad*

El desarrollo de nuevos catalizadores, con base a zeolitas altamente activas, dan como resultado la modificación de los esquemas en los procesos convencionales. Los catalizadores zeolíticos presentan tres mayores ventajas sobre los catalizadores amorfos:

- a) Cuentan con acidez y actividad de rompimiento*
- b) Son mucho más selectivas para producir un máximo de gasolina*
- c) Cuentan con una resistencia mayor a los compuestos de nitrógeno y sulfuros*

Por sus propiedades únicas, las zeolitas aparecen entre los más interesantes catalizadores y materiales catalizadores base, responsables de muchos de los avances logrados en la industria de la refinación del petróleo y algunos otros campos de síntesis orgánica industrial ³³.

2.6.2. Propiedad de ion cambiante

Una propiedad especialmente importante de las zeolitas, es su habilidad para experimentar el ion cambiante.

Dicha propiedad, la facilita su estructura abierta de tectosilicato y la comparte junto con los feldespatoideos y los minerales arcillosos ².

De manera adicional en las zeolitas, pero no en los feldespatos o en ciertos feldespatoides, la armazón es lo suficientemente abierta para colocar moléculas de agua, al igual que cationes. Estas aberturas o ventanas, imparten características a las propiedades de las zeolitas: las moléculas de agua pueden moverse fácilmente dentro de los cristales y también los cationes.

Por tanto, estos iones experimentan disponibilidad de cambio con otros cationes y las moléculas de agua pueden removerse o reemplazarse de una manera continua y a menudo reversible ³.

El comportamiento de las zeolitas, que se deriva de la química estructural del grupo, da como resultado su capacidad de ion cambiante.

Eichorn (1858), reporta sus propiedades de intercambio iónico y posteriormente las revisa Hey (1930) ²³.

Sus propiedades fisicoquímicas que derivan de su estructura cristalina, con amplios huecos y canales, que permiten el paso de iones y moléculas variadas, propician su utilización creciente como intercambiadores iónicos (cribas moleculares) y catalizadores ⁶⁰.

Al igual que el agua zeolítica, los cationes se distribuyen dentro del mismo sistema poroso intracristalino ⁴. Los iones metálicos, de otra forma el silicio y el aluminio, se hospedan en los intersticios y poros de la estructura abierta de los aluminosilicatos mediante enlaces eléctricos débiles. Como consecuencia, los iones metálicos de tamaño similar pueden reemplazar a otros, en estos lugares, sin deformar la estructura ³⁷.

Al igual que en los feldespatos, las cavidades de su armazón contienen los cationes que balancean la carga negativa de la estructura. Sin embargo, con facilidad cambian los cationes de lugar. Las zeolitas actúan como intercambiadores de cationes, porque cuando se coloca una zeolita que contiene un cierto catión, por ejemplo A⁺, en una solución que contiene otro catión, por ejemplo B⁺, se establece para cada catión una distribución de equilibrio entre las zeolitas y las fases acuosas. Esta distribución de equilibrio se alcanza rápidamente, ya que la estructura porosa permite la entrada y salida de los iones. En general, uno de los iones tendrá una mayor preferencia por la zeolita y tiende a concentrarse en ella ²⁰. Los cationes de muchas zeolitas naturales,

pueden reemplazarse de manera artificial por talio, potasio, plata o sodio, simplemente tomando el lugar de un cristal en la solución que contiene estos iones. La estructura en los tectosilicatos, se mantiene unida por medio de fuertes enlaces y provoca que los cristales individuales retengan su forma durante el cambio; los canales a través de la armazón, son lo bastante grandes, para permitir que los iones pasen libremente ¹⁰.

De tal modo que, si una zeolita con Na como la Natrolita, se sumerge en una solución que contiene iones calcio, el calcio y el sodio pueden intercambiar sus lugares. El calcio entra a los cristales de la estructura, mientras el sodio se dirige hacia la solución ³¹.

En las zeolitas catalizadoras, la estabilidad y selectividad, puede ajustarse y modificarse, para incorporar cationes a través de impregnación o de cambio de ion ⁴¹.

Las moléculas de agua y los cationes cambiables, en muchas zeolitas, pueden removerse o cambiarse, sin afectar a la estructura, mientras que otras, experimentan distorsiones pequeñas ⁷⁷.

Por consecuencia, el ion cambiante en las zeolitas depende principalmente de los siguientes factores ¹³:

a) La naturaleza de las especies catiónicas, o sea, del catión, de su carga, etc.

b) La temperatura

c) La concentración de las especies catiónicas en la solución

d) Las especies aniónicas que se asocian al catión en solución

e) El solvente (la mayoría se efectúa con solución acuosa, aunque también se realiza con solventes orgánicos)

f) Las características estructurales de la zeolita en particular

Los sistemas de canales en las zeolitas se constituyen por las diferentes combinaciones de los anillos, que forman los tetraedros al enlazarse. El intercambio de cationes se relaciona estrechamente a la amplitud del canal, mientras más ancho sea el canal en su parte más angosta, mayor diámetro podrá tener el catión que se introduzca en él. Semejante intercambio catiónico, es alto y varía entre 100 y 300 meq/100 gr ^{23, 59}.

Cuando un catión se reemplaza por otro de diferente tamaño o carga, la distribución de los iones entre los subenrejados puede cambiar, también como el contenido de agua, bajo condiciones ambientales. Cada cambio puede causar, poca distorsión estructural significativa, sin que por ello se altere la topología ⁵.

Su capacidad de intercambio catiónico, disminuye con la pérdida del agua.

Los cationes son más móviles, en las zeolitas con un bajo contenido catiónico y menos móviles, en una zeolita completamente deshidratada que en una hidratada, a la misma temperatura ^{23, 73}.

A temperaturas abajo de los 100°C, es posible el proceso de ion cambiante.

iones altamente polivalentes, como las tierras raras, se introducen con facilidad como cationes cambiables ⁷⁷. Esta propiedad reviste gran importancia, ya que la actividad de un catalizador zeolítico, se relaciona en forma directa con el tipo de catión que se deposita en su estructura ⁹.

A continuación, se ejemplifican (cuadro 11) algunas zeolitas naturales junto con su capacidad de cambio ².

Cuadro 11 - Capacidad de cambio de algunas zeolitas

<i>Z E O L I T A</i>	<i>Capacidad de cambio (meq/100 g)</i>
<i>Tendencia a estructuras Fibrosas</i>	--
Edingtonita Ba [Al ₂ Si ₃ O ₁₀] 4H ₂ O	390
Natrolita Na ₂ [Al ₂ Si ₃ O ₁₀] 2H ₂ O	530
Escolecita Ca [Al ₂ Si ₃ O ₁₀] 3H ₂ O	500
Thomsonita NaCa ₂ [Al ₂ Si ₅ O ₂₀] 6H ₂ O	620
<i>Tendencia a estructuras Laminares</i>	--
Estilbita (Na, ½ Ca) [AlSi ₃ O ₈] 3H ₂ O	320
Heulandita Ca [Al ₂ Si ₆ O ₁₆] 5H ₂ O	330
<i>Fuerte estructura Tridimensional</i>	--
Analcima Na [AlSi ₂ O ₆] H ₂ O	450
Harmotoma (½, Ba) [Al ₂ Si ₅ O ₁₄] 5H ₂ O	390
Levynita Ca [Al ₂ Si ₄ O ₁₂] 6H ₂ O	400
Mordenita (½ Ca, Na) [AlSi ₆ O ₁₂] 3.3H ₂ O	230
Chabasita (½ Ca, Na) [AlSi ₆ O ₆] 3H ₂ O	400
Gmelinita (½ Ca, Na) [AlSi ₆ O ₆] 3H ₂ O	400
Faujasita (Ca, Na ₂) [Al ₂ Si ₆ O ₁₄] 6.6H ₂ O	390

2.6.3. Propiedad de Adsorción

Inicialmente, los primeros estudios sobre zeolitas naturales conciernen principalmente a su composición, petrogénesis, síntesis, deshidratación y propiedades de ion cambiante y los resume Doelter (1890) y Clarke (1914).

Posteriormente, a mediados de 1920, Weigel y Steinhof (1925), McBain (1926) y Sameshima (1929), investigan las nuevas propiedades de adsorción de algunas zeolitas naturales y en el año de 1930, exámenes más detallados los realiza Tiselius (1934) y Barrer (1938).

Alrededor del año 1940, R. M. Barrer, publica una serie de documentos sobre la síntesis y las propiedades de adsorción de las zeolitas, algunas de las cuales no contaban con su contraparte de ocurrencia mineral o natural.

A partir de dicho año, se incrementa el trabajo sobre las zeolitas naturales. Entre los años 1950 y 1960 el interés se incrementa, tanto en el laboratorio como en el campo ^{25, 78}.

Dentro de la industria química, son pocos los procesos que no requieren de algún adsorbente, es decir, de un material que retenga cierto elemento o compuesto. El tipo de material adsorbente, cumple con requisitos que determina el mecanismo de adsorción ¹⁴.

El fenómeno de adsorción, se refiere a la retención de las moléculas de un gas o de una sustancia en solución o suspensión, sobre la superficie de un sólido. Por la regularidad de su estructura, las zeolitas se aprovechan para tamizar moléculas, atrapar compuestos o adsorber gases ¹³. Su habilidad para alterar las propiedades por medio del ion cambiante, permite la síntesis de adsorbentes y catalizadores con propiedades inusuales.

En el año de 1954, se introducen las zeolitas como adsorbentes, primeramente dentro de la industria química, más tarde los usos industriales de las mismas, se extienden a muchos otros campos, los cuales incluyen: separación de adsorción, ion cambiante y reacciones catalíticas. Son de interés práctico, por una variedad de razones, su estructura de poro fino que permite la separación adsorbtiva y constituye las bases para la forma y tamaño molecular, y se conoce como "tamiz molecular" ¹⁸.

Sus propiedades típicas de adsorción, se deben al traslape de la adsorción potencial dentro de las pequeñas cavidades de estos aluminosilicatos. Se les considera como un modelo adsorbente, gracias a su enrejado cristalino rígido y la estructura porosa con dimensiones constantes, por lo que sus propiedades de adsorción, pueden cambiarse sistemáticamente ⁸¹.

Con base en los tamaños de sus poros, las zeolitas son típicos adsorbentes microporosos ³⁶.

Parcial o totalmente deshidratadas, pueden reabsorber agua a su contenido original, cuando se exponen al vapor de agua o pueden adsorber otros líquidos o vapores, en lugar del agua, como amoníaco, alcohol, NO_2 , H_2S , etc. ²³

Son adsorbentes selectivos de alta capacidad y pueden adsorber y retener fuertemente moléculas del tamaño justo para introducir las en sus cavidades. No adsorbe para que entren a todas las moléculas de gran tamaño, y adsorbe débilmente moléculas muy pequeñas o átomos que puedan entrar pero, también los deja salir fácilmente ²¹.

Gracias a que cuentan con una estructura porosa en el nivel atómico, permiten la adsorción y desadsorción de moléculas, lo suficientemente pequeñas para pasar a través de los canales de su estructura ⁵³.

La habilidad de algunas zeolitas, como Chabasita, para tomar grandes cantidades de alguna molécula huésped en lugar de agua, se consideró desde tiempo atrás, antes de que McBain (1932), introdujera el término de "tamiz molecular" ³.

Cuando una zeolita se deshidrata completamente por calentamiento, sino adsorbe agua, puede adsorber otras sustancias, como el oxígeno y el nitrógeno del aire, amonio, vapor de agua, vapor de bromo, vapor de mercurio y una gran variedad de materias orgánicas, tanto gases como líquidos ³¹.

Las zeolitas que se eligen para tales cuestiones, cuentan con grandes poros, dentro de los cuales las moléculas se pueden introducir después de experimentar la deshidratación ⁷³.

Bajo condiciones idénticas de adsorción, con adsorbentes de la misma composición química, pero con diferentes sistemas porosos, la estructura del sistema poroso y los diámetros de los poros, son responsables para el fenómeno de adsorción selectiva. Esto estimula en gran escala su aplicación en la industria química y especialmente en las plantas de refinación del petróleo ⁸¹.

Zeolitas de tipo industrial, con alto contenido de silicio, son química y térmicamente menos estables y cuentan con una mayor capacidad de adsorción. De acuerdo a sus propiedades de adsorción, las zeolitas se pueden utilizar en procesos de desecado, purificación de materia prima y ciertos productos derivados del petróleo, en la obtención de hidrógeno, hidrocarburos insaturados y aromáticos, eliminación de SO₂ que contienen los residuos industriales de las instalaciones químicas, refinación del petróleo, obtención de nitrógeno, oxígeno y argón a partir del aire y como coagulante en el transporte de sales ⁸.

2.6.4. Propiedad de Tamiz Molecular

J. W. McBain (1932), origina el término de "Tamiz Molecular" y lo aplica a las zeolitas cristalinas, para definir materiales sólidos porosos, que exhiben la propiedad de actuar como tamices o cribas, hacia las moléculas de los gases. Las zeolitas cristalinas deshidratadas, actúan como tamices en la adsorción selectiva o retención de moléculas, gracias a las diferencias en sus tamaños y otros factores estructurales ¹⁵. El acceso al interior de los cristales en las zeolitas, se controla mediante ventanas que enmarcan oxígenos, cuyas dimensiones dependen de la estructura de la misma. La mayoría de los sitios activos (configuraciones de átomos susceptibles de favorecer la reacción deseada) están presentes en los poros o cavidades que, a su vez, son de tamaño molecular ¹³.

McBain, describe la adsorción selectiva de moléculas de tamaño relativamente pequeño sobre moléculas de gran tamaño, mediante la Chabasita, una zeolita mineral, que se purificó libremente del agua adsorbida.

Los primeros experimentos definitivos sobre la separación de mezclas mediante una zeolita deshidratada, la Chabasita, que se utiliza como un tamiz molecular, los realiza R. M. Barrer, en 1945. Ya que el tamiz molecular involucra el uso de una zeolita deshidratada, en donde los poros o canales, entre las grandes cavidades dentro de la estructura de los aluminosilicatos, son de tal tamaño como para admitir un componente de una mezcla, mientras excluye a otros. Varía de acuerdo a la elección de cada zeolita ³¹.

Son de interés práctico por una variedad de razones. Sus estructuras de poro fino permiten la separación de adsorción, para llevarse a cabo fuera de las bases del tamaño y forma molecular y se denomina "tamiz molecular" ¹⁸. Cuando cuentan con la forma y las diferencias de tamaño adecuadas, entre las moléculas para separarse, se les utiliza como tamices moleculares. Así, las moléculas huésped, de forma y tamaño correctos, penetran rápidamente, pero las moléculas de forma y tamaño erróneos, se excluyen en su totalidad. Por medio del ion cambiante, se puede variar el tamaño del catión o introducir iones de diferentes cargas, de los originalmente presentes ⁴.

Términos como tamiz molecular y zeolita, no son sinónimos. No todas las zeolitas funcionan como tamices moleculares, ya que las dimensiones de los canales de algunas estructuras zeolíticas, experimentan cambios marcados e irreversibles con la deshidratación ⁴³.

Su costo relativo, junto a sus propiedades únicas relacionadas con las particularidades de su estructura, composición química y porosidad secundaria, permiten ampliar los campos de aplicación de las zeolitas naturales, en comparación a las zeolitas sintéticas ⁸.

El uso de tamices moleculares que se utilizan en procesos de adsorción y catálisis, requiere usualmente de especificaciones con control, en términos de pureza, propiedades mecánicas y porosidad. Sin embargo, algunas zeolitas minerales se usan en forma limitada, ya que las zeolitas sintéticas son más adecuadas para los requerimientos que exigen los tamices moleculares adsorbentes, dentro de los procesos de adsorción y catálisis ¹⁵.

2.6.5. Propiedad de deshidratación

Una más de las propiedades de suma importancia con que cuentan estos minerales, es la referente a su deshidratación. Las zeolitas, se diferencian de grupos como los feldespatos y feldespatoides, por la presencia de moléculas de agua; dicha agua puede eliminarse y volver a incorporarse reversiblemente y de manera continua e incluso sustituirse por otras moléculas polares, como amoníaco, alcoholes y mercurio, sin que la estructura sufra modificaciones ¹¹.

Las zeolitas no exhiben ningún cambio en su estructura, cuando se deshidratan bajo condiciones muy severas. Sin embargo, en muchas, las moléculas de agua que afectan la localización de los cationes cambiabiles, no tienen una función estructural primaria ¹⁵.

Son de uso obligado en muchos procesos de deshidratación, por su gran estabilidad térmica y aumento de su capacidad de adsorción con la temperatura ¹³. El agua que se liga a la estructura cristalina de las zeolitas, no se determina propiamente por la movilidad independiente de las moléculas de agua en la estructura de los aluminosilicatos, pero el agua se cede en forma parcial o total de la estructura cristalina y se reestablece, sin que experimenten un cambio considerable. Las propiedades físicas, especialmente las ópticas, cambian de manera continua, de acuerdo al grado de deshidratación y la homogeneidad cristalográfica se preserva siempre casi igual, que con la expulsión completa del contenido de agua ⁷⁹.

Respecto al agua que se denomina, "agua zeolítica", se refiere a las moléculas de agua que ocupan posiciones más o menos al azar en la red del cristal y se pierden de manera continua, a medida que la deshidratación progresa y sin que vayan apareciendo nuevas fases. Esta agua, se localiza entre las capas de la red cristalina o en los intersticios y su eliminación o no altera el reticulo cristalino o hace variar el espacio reticular muy ligeramente ²⁰. El cuadro siguiente (12) resume las propiedades principales de aplicación, descritas anteriormente, entre las zeolitas naturales y las zeolitas sintéticas ¹⁵.

Cuadro 12 - Comparación entre las zeolitas naturales y las sintéticas

PROPIEDAD	ZEOLITAS MINERALES	ZEOLITAS SINTÉTICAS
Disponibilidad	Se restringen a 8-9 especies: Analcima, Clinoptiloita, Mordenita, Filipsita, Erionita, Chabasita, Laumontita y Ferrierita	Muchas especies disponibles para su manufactura por medio de materias primas baratas
Pureza	Generalmente impuras. Sus depósitos se observan mezclados. Yacimientos de zeolitas útiles en alta pureza y calidad, son limitados. Los cationes contenidos son complejos. Impurezas indeseables como lo es el hierro, son comunes	Se manufacturan como especies puras. Otras formas catiónicas se preparan por medio del catión cambiante
Tamaño de Poro	Limitado. El poro de gran tamaño en Chabasita y Erionita limita la adsorción para n-parafinas	Disponibles desde 3Å hasta 8Å. Adsorbe grandes moléculas en procesos de catálisis y adsorción o retiene moléculas pequeñas en adsorción separación
Volumen de Poro (capacidad de adsorción)	Limitado. Sólo Chabasita y Erionita cuentan con buen volumen de poro	De más del 50% de volumen
Actividad Catalítica	Limitado por el tamaño de poro pequeño e impurezas	Amplia aplicación

2.7 MINERALOGÍA DE LAS ZEOLITAS MAS IMPORTANTES

A continuación se describen las zeolitas minerales más importantes dentro de este amplio grupo, junto con sus características estructurales, propiedades físicas y químicas, propiedades ópticas, morfología, identificación, origen, ocurrencia y localidades en el mundo. Dichas zeolitas son: Analcima, Chabasita, Erionita, Ferrierita, Mordenita, Filipsita y Heulandita.

2.7.1. ANALCIMA



Donde Z: número de fórmula, de unidades que forman una celda unitaria.

2.7.1.1. Nomenclatura

La Analcima cuenta con una variación amplia en Ca, Na, Cs y Mg. Una serie completa entre Analcima y Wairakita y entre Analcima y Pollucita, se establece. Representa al miembro de estas series que cuenta con más del 50% de sodio.

2.7.1.2. Estructura

Sistema cristalino: isométrico, tetragonal, ortorrómbico, monoclinico, triclinico.

Grupo espacial: Ia3d, I4₁/acd, Ibca, I2/a

Ejes cristalinos:

$$a = 13.72-13.73 \text{ \AA}$$

$$b = 13.71-13.73 \text{ \AA} \quad \beta = 90^\circ \text{ a } 95^\circ$$

$$c = 13.69-13.74 \text{ \AA}$$

- *Tipo de estructura* - su estructura es la misma de Wairakita y Pollucita, se constituye por cadenas de 4 anillos enrolladas alrededor de prismas cuadrados, que se interconectan para formar jaulas ²⁸.

Diferentes simetrías se encuentran para la Analcima no cúbica, por el orden del aluminio y silicio dentro del tetraedro y la relación que ocupan el sodio-calcio. Las zonas ópticamente anisotrópicas, se deben al orden parcial del silicio y aluminio, dentro de tetraedros específicos, que origina las armazones tetragonal, ortorrómbica o monoclinica.

En la Analcima isométrica, el sodio se encuentra en el centro del 66% de las jaulas, con moléculas de agua que ocupan los otros lugares. En las otras estructuras, no todas las jaulas son las mismas. Sodio y aluminio, se localizan en diferentes proporciones, en ciertas jaulas y tetraedros (Mazzi and Galli, 1978).

Respecto al calcio, se localiza en lugares cercanos al aluminio, mientras los otros sitios se encuentran vacíos o contienen sodio (Takeuchi et al., 1979). El cesio ocupa los grandes vacíos dentro de la estructura (Beger, 1969; Beger and Buerger, 1967).

Propiedades Físicas

Color: incoloro, blanco, amarillo, rosa, naranja, rojo, verde, azul, marrón, negro

Raya: blanca

Lustre: vítreo

Dureza: 5 a 5.5

Densidad: 2.22 a 2.63 gm/cm³

Fractura: subconcoidea, quebradiza

Crucero: {100} pobre

2.7.1.3. Morfología

La forma más común de sus cristales, es el trapezoedro {211}. Pequeños cubos de caras {100} se presentan de manera común sobre el trapezoedro dominante. Rara vez las caras de los cubos dominan, con pequeñas series de caras triangulares {211} sobre las esquinas. Las formas cúbicas solas no se encuentran sobre Analcima; todas las otras formas cristalinas parecen ser muy raras. También forma prismas columnares radiales masivos. Aunque transparente e incolora, los colores pueden parecer negros por el color de la cavidad que llenan, rojos (inclusiones de hierro) o verdoso, por la clorita o inclusiones de cobre. Cortes en el trapezoedro, se deben a complejos sobrecrecimientos secundarios múltiples sobre el centro de un cristal simple.

Punto de Grupo: $4/m \bar{3} 2/m = m\bar{3}m$

Clase Cristalina: hexaoctaédrica.

Formas: Común {211}, {100}

Rara: {110}, {111}, {233}, {345}, {012}, {421}

Propiedades Ópticas

Índices de Refracción:

$n = 1.479 - 1.493$

isotrópico a biáxico

2V = pequeño, negativo

Analcima no cúbica cuenta con maclado

polisintético

2.7.1.4. Variación en composición

En la mayoría de los cristales domina el sodio, pero algunos presentan un amplio intervalo en los cationes cambiables Na, Ca, Cs y Mg. Existen dos series completas: una entre la Analcima con sodio y la wairakita con calcio y la otra entre la Analcima con sodio y la Pollucita con sodio.

Gran parte de la Analcima hidrotermal se localiza en basaltos, casi como Analcima pura en sodio, con trazas de calcio, potasio, cesio y ausencia de bario, estroncio, magnesio y hierro. Analcima y Pollucita, son las dos únicas especies en la serie. La Analcima, se define como el miembro de esta serie que cuenta con más del 50% de Sodio.

2.7.1.5. Identificación

Formas cristalinas trapezoedrales, ayudan para identificar a la Analcima, Wairakita y Pollucita, de las otras zeolitas. El tipo de roca es útil en su reconocimiento de campo; de estas tres zeolitas, Analcima es el miembro más común de este grupo en basaltos y pegmatitas; Pollucita, se encuentra sólo en pegmatitas con presencia de litio; Wairakita y Pollucita, se localizan en manantiales termales y rocas volcánicas que han sufrido metamorfismo; Wairakita, es más común en las riolitas.

Se requiere de un análisis químico para identificar a la Analcima, Wairakita y Pollucita.

Las técnicas de difracción con rayos X (XRD), no diferencian entre ellas. La presencia o ausencia de maclados polisintéticos transversales, no identifican a la Analcima de la Wairakita. La diferencia entre las estructuras isométrica, tetragonal y ortorrómbica de Analcima, requieren de la investigación de cristales simples por medio de los rayos X, de una zona sin maclar en el cristal (Mazzi and Galli, 1978).

2.7.1.6. Origen

Esta zeolita cristaliza en ambientes muy diferentes que incluyen soluciones hidrotermales, rocas volcánicas, pegmatitas, alteración de cenizas volcánicas en lagos salinos alcalinos, sedimentos marinos profundos y como un mineral primario que cristaliza de los magmas basálticos ⁷⁷.

Su origen puede ser primario o secundario. Como constituyente primario, existe en numerosas rocas ígneas; como mineral autigénico se le encuentra en cavidades de rocas volcánicas y sedimentarias, en rocas plutónicas, hipabisales y volcánicas. En estas últimas, de preferencia en basaltos y traquibasaltos. Se tiene conocimiento de Analcima en rocas sedimentarias, como mineral autigénico, así como en algunos sedimentos lacustres ¹¹.

Se trata de una de las zeolitas más abundantes en rocas sedimentarias; a diferencia de otras zeolitas en este tipo de rocas, ocurre en aquellas que carecen de material vítrico y es un constituyente común de suelos salinos alcalinos ⁷¹.

Kelley, reporta que en algunos suelos salinos sódicos, del valle de San Joaquín, California, Estados Unidos, existen cantidades considerables de esta zeolita. Baldar y Wittig, detectan su presencia en ciertos suelos alcalinos que derivan de un aluvión granítico, también dentro del valle de San Joaquín, California.

El-Nahal y Whittig, determinan la existencia de 22% de Analcima en el suelo salino-sódico Ponds (Delano, Kern County, California, Estados Unidos) ¹¹.

Sin embargo, su presencia se restringe a suelos que contienen Na_2CO_3 y un pH superior a 9.

Factores como la temperatura, presión y composición de la solución en la que cristaliza, se conocen a través de datos que se obtienen en áreas geotermales, principalmente en Islandia, Japón y los Estados Unidos. Los manantiales termales, que se barrenan a través de basaltos Terciarios, en Islandia, muestran que la Analcima cristaliza a temperaturas desde 60° a 300°C, a una profundidad de 72 a 1600 m y domina alrededor de los 175°C (Kristmannsdottir and Tomasson, 1978).

Respecto a la Analcima rica en calcio, se piensa que cristaliza entre los 280 a 380°C, en aureolas metamórficas termales, en basaltos del Mioceno y brechas de tobas andesíticas, en Japón (Seki and Oki, 1969).

También se localiza en zonas de baja temperatura (abajo de 120°-150°C) rodeando al mineral Kuroko (mineral negro), que se deriva de las salidas hidrotermales "Black Smoker", bajo el agua, en suelos marinos volcánicos del Mioceno (Utada, 1988).

Cuando cuenta con la presencia de cesio, cristaliza a 170°C a 80 m y 198°C a 124 m, en arenas y gravas ricas en obsidiana, en el Geysir Basins, Superior e Inferior en Yellowstone National Park, Estados Unidos (Keith et al., 1983).

Cristaliza de la última etapa de los fluidos hidrotermales y se estima en 200° a 300°C, en complejos de sienita de nefelina, en la Península de Kola, U.R.S.S. (Fersman, 1926).

Las cenizas volcánicas que caen dentro de un lago salino alcalino, del Eoceno, en Wyoming, Estados Unidos, se alteran primeramente por las soluciones salinas alcalinas a Heulandita y Mordenita; posteriormente las sales de carbonato de sodio reemplazan a Heulandita y Mordenita por la Analcima (Surdam and Parker, 1972; Ratterman and Surdam, 1981).

Salmueras altamente alcalinas en los lagos, toman más de 3.18 millones de años para producir yacimientos de Analcima, en tobas riolíticas con vidrio (Hay and Goldman, 1987).

2.7.1.7. Ocurrencia

Es muy común en rocas volcánicas que presentan metamorfismo de bajo grado, pegmatitas, cenizas volcánicas alteradas, sedimentos marinos profundos y como un mineral primario, en basaltos, fonolitas y rocas piroclásticas.

2.7.1.8. Localidades en el mundo

Esta zeolita, se localiza de manera amplia, en muchas localidades, a nivel mundial: Argelia; Australia: Nuevo Gales del Sur, Queensland, Tasmania, Victoria; Austria: Styria, Carinthia; Brasil; Bulgaria; Canadá: Alberta, Columbia Británica, Manitoba, Newfoundland, Nova Scotia, Ontario, Quebec; Islas Canarias; Costa Rica; Cyprus; Checoslovaquia; Islas Faroe; Francia; Alemania; Groenlandia; Guam; Hungría; Islandia; India; Irán; Irlanda; Italia; Islas Kerguelen; Japón; Madagascar; Cuenca Oceánica Mariana; Mozambique; Nueva Zelanda: Isla Norte, Isla Sur; Noruega; Polonia; Portugal; España; Suecia; Tahiti; Turquía; Rusia; Reino Unido: Inglaterra, Irlanda del Norte, Escocia; Estados Unidos: Arizona, Arkansas, California, Colorado, Hawai, Idaho, Michigan, Montana, Nevada, New Jersey, Nuevo México, New York, North Carolina, Oregon, Texas, Washington, Pennsylvania, West Virginia, Wyoming.

2.7.1.9. Localidades en México

a) Baja California: Analcima y Chabasita, se localizan en las cercanías del rancho Ballistero, próximo a Rosario, al sur de Tijuana, municipio de Tijuana.

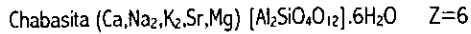
Trapezoides de Analcima incolora, de más de 3 mm de diámetro, se presentan junto con agujas de Natrolita, Mesolita, Thomsonita, Calcita y Chabasita, en vesículas volcánicas, en el desierto de San Felipe ⁷⁷.

b) Hidalgo: esta zeolita ocurre en Lomo de Toro, Zimapán, municipio de Zimapán ⁵⁶.

c) Jalisco: se presenta junto con Natrolita, en San Gaspar, municipio de Tonalá y con Gmelinita en el Cerro del Narizón, cerca de Teocaltiche.

d) Morelos: la Analcima se encuentra junto con Mesolita y Natrolita, en la mina de San Felipe, cerca de Xalostoc, municipio de Villa de Ayala ⁶³.

2.7.2. CHABASITA



2.7.2.1 Nomenclatura

La Chabasita cuenta con una variación amplia con respecto a los cationes cambiables calcio, sodio, potasio, estroncio y magnesio. Su contenido de silicio y aluminio, es de amplio intervalo.

Junto con Herschelita, cuentan con la misma estructura. Passaglia (1970), muestra que existe una serie completa entre la Chabasita rica en calcio y la Chabasita rica en sodio, sin que exista una correlación en la morfología cristalina.

2.7.2.2. Estructura

Sistema Cristalino: Triclínico (pseudohexagonal)

Grupo Espacial: $P \bar{1}$ (Triclínico), $R \bar{3}m$ (Hexagonal)

Ejes Cristalinos:

Celda Triclinica

$$a = 9.23 \text{ \AA} \quad \alpha = 92.7^\circ$$

$$b = 9.21 \text{ \AA} \quad \beta = 92.4^\circ$$

$$c = 9.52 \text{ \AA} \quad \gamma = 90.1^\circ$$

Celda Hexagonal

$$a = 13.71\text{-}13.86 \text{ \AA}$$

$$c = 14.83\text{-}15.42 \text{ \AA}$$

- *Tipo de Estructura* - la estructura de Chabasita se constituye por un tetraedro que se enlaza en formas de 6-anillos dobles, paralelos, que se agrupan en tres posiciones diferentes (A, B y C).

Los cationes cambiables calcio, sodio, potasio y estroncio, se localizan en cuatro lugares: en el centro de los 6-anillos dobles; fuera de los 6-anillos dobles; cerca del centro de la jaula grande y cerca del centro de los 8-anillos⁹.

Propiedades Físicas

Color: incoloro, blanco, crema, amarillo
rosa, rojo, verde, marrón.

Propiedades Ópticas

Índices de Refracción:
 $\omega = 1.478\text{-}1.517$

Raya: blanca	$e = 14.75-1.517$
Lustre: vítreo	biáxico negativo y positivo
Dureza: 3 a 5	$2V = 30^\circ$ a 85°
Densidad: 1.97 a 2.20 gm/cm ³	eje Z ligeramente inclinado hacia el eje-c
Fractura: desigual, frágil.	maclado polisintético.
Crucero: {010}, {100}, {010} distinto iguales $\{10 \bar{1}1\}$ (romboédrica)	

2.7.2.3. Morfología

La base cristalina de la Chabasita se trata de un cubo distorsionado o pseudoromboedro. Este cristal se forma de seis maclados triclinicos (Akizuki, 1981). Una serie de estrías que se intersectan sobre el pseudoromboedro, representan indicios externos de dichos maclados.

Aunque los cristales son realmente triclinicos, los cristales básicos maclados, aún se refieren como a un romboedro y comprende caras cristalinas en el sistema hexagonal romboédrico. La propiedad triclinica de la Chabasita, se relaciona al orden de los iones aluminio y silicio sobre la superficie del cristal, durante su desarrollo (Akizuki, 1988).

Todos los cristales de Chabasita se presentan maclados a lo largo de diferentes planos o ejes, al mismo tiempo. Maclados de contacto sobre la cara romboédrica dominante $\{10 \bar{1}1\}$, son relativamente raros; los maclados de penetración son muy comunes en todas las localidades.

Generalmente la Chabasita se disuelve de los cristales con composición Chabasita-Gmelinita.

Grupo puntual: $\bar{1}$ (triclinico) (pseudo hexagonal $\bar{3}2/m$)

Clase cristalina: Pinacoidal (pseudo hexagonal-escalenoédrica)

Formas: Común $\{10 \bar{1}1\}$, $\{02 \bar{2}1\}$, $\{11 \bar{2}0\}$, $\{01 \bar{1}2\}$, $\{21 \bar{3}4\}$, $\{11 \bar{2}3\}$

Rara $\{12.1. \bar{1} \bar{3}.14\}$, $\{202 \bar{1}\}$, $\{101 \bar{2}\}$

$\{10 \bar{1}1\}$ (sistema Hexagonal) = $\{100\}$, $\{010\}$, $\{001\}$ (sistema Triclinico)

Pseudoformas $\{10 \bar{1}0\}$, $\{0001\}$, $\{02 \bar{2}3\}$ (compuesto de pequeños romboedros con superficies ásperas)

Variación en composición

Los cationes cambiables y el contenido de silicio-aluminio, pueden variar ampliamente. Chabasita rica en calcio es la más común. Sin embargo, existe una serie completa con composición dominante de sodio y potasio (Passaglia, 1970). El estroncio se encuentra presente en algunas localidades, cerca de Roma, Italia y el magnesio en algunas localidades de Checoslovaquia (Passaglia, 1970), en cantidades considerables. Respecto al contenido del agua, es variable y el contenido de sodio o potasio de esta zeolita, no se asocia con una forma cristalina en particular.

Herschelita (Chabasita rica en sodio), presenta el mismo maclado que se observa en algunos cristales de Phacolita y comunmente se localiza como intercrecimientos con Gmelinita.

2.7.2.5. Identificación

Romboedros semejantes a cubos, con estrías que se intersectan y maclados de Phacolita en forma de haba o lentes, ayudan a identificar a la Chabasita de la mayoría de las otras zeolitas.

Los cristales de Gmelinita cuentan con prismas con caras planas, suaves, caras piramidales y un pinacoide {0001}, mientras que los bordes de Chabasita variedad Phacolita, son ásperos de los cortes en "V", en las caras reentrantes. El pinacoide {0001} suave, común sobre Gmelinita, se encuentra ausente sobre la Chabasita maclada, variedad Phacolita y se reemplaza por una superficie áspera, ligeramente pseudo curva {0001}, compuesta por numerosos romboedros diminutos. Los intercrecimientos de Gmelinita-Chabasita son comunes. Las caras planas de los prismas o caras del pinacoide {0001} sobre cristales de Phacolita, representan caras selectivas de sobrecrecimiento de Gmelinita. El pobre crucero de Chabasita ayuda a diferenciarla de las otras zeolitas, cuyo crucero se encuentra bien definido.

Resultan ser similares los patrones que se obtienen por medio de las técnicas de difracción con rayos X, de Chabasita y Gmelinita, aunque los intercrecimientos de las dos zeolitas son difíciles de determinar. Los romboedros de calcita y maclados de penetración se confunden con Chabasita; la calcita tiene mucho mejor crucero y efervesce en ácido clorhídrico.

2.7.2.6 Origen

En Islandia, los datos de manantiales termales en basaltos, muestran que la Chabasita cristaliza a profundidades de 50 a 400 m y temperaturas entre 55°C a 75°C (Kristmannsdottir and Tomasson, 1978). Con el incremento de la profundidad, se encuentran las cavidades vacías seguidas por:

arcilla-chabasita-filipsita-levyna > thomsonita-mesolita-escolecita > estilbita-heulandita-epistilbita-mordenita > laumontita > analcima-wairakita (Kristmannsdottir and Tomasson, 1978).

Muestras de zeolitas expuestas en basaltos, en la parte este de Islandia y norte de Irlanda, determinan que la Chabasita es la zeolita característica de la zona poco profunda y además cristaliza a bajas temperaturas y presiones, más que otras zeolitas, en estas zonas (Walker, 1951, 1960)

2.7.2.7. Ocurrencia

Es una zeolita baja en Sílice y muy común. Se localiza en la mayoría de las rocas volcánicas, depósitos de cenizas volcánicas alteradas en lagos salinos alcalinos y de agua dulce, pegmatitas y rocas graníticas y metamórficas². También en grietas y vesículas de basaltos y andesitas, por lo general en asociación con otras zeolitas²⁰.

2.7.2.8. Localidades en el mundo

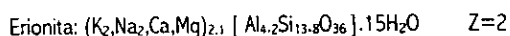
Australia: Nuevo Gales del Sur, Queensland, Tasmania, Victoria; Austria: Carinthia Niederosterreich, Salzburg, Styria; Brasil; Bulgaria; Canadá: British Columbia, Manitoba, Nova Scotia, Ontario, Quebec; Islas Canarias; Chile; Costa Rica; Checoslovaquia; Islas Faroe; Francia; Alemania; Groenlandia; Hungría; Islandia; India; Irán; Italia; Japón; Islas Kerguelen; Cuenca Océánica Mariana; Martinica; Nueva Zelanda: Isla Norte, Isla Sur; Nicaragua; Noruega; Panamá; Polonia; Sudáfrica; España; Suecia; Suiza; Tahiti; Taiwán; Rusia; Reino Unido: Irlanda del Norte, Escocia; Estados Unidos: Arizona, Arkansas, California, Colorado, Connecticut, Hawai, Idaho, Maryland, Massachusetts, Michigan, Nueva Jersey, Nuevo México, Nueva York, Carolina del Norte, Oregon, Pennsylvania, Islas Rhode, Virginia, Washington, Oeste de Virginia; Yugoslavia.

2.7.2.9. Localidades en México

- a) Baja California: se localiza Chabasita incolora, romboedra y variedad Phacolita maclada, de más de 10 mm de diámetro, junto con la Natrolita en vesículas volcánicas en Table Mountain, cerca de Rosario, municipio de Tijuana⁷⁷.
- b) Guanajuato: se asocia de manera común con Heulandita y Laumontita, en la Veta Madre, cerca de Guanajuato, municipio de Guanajuato⁵⁶.
- c) Hidalgo: Salinas (1923), reporta Phacolita romboedra maclada junto con Chabasita, en la barranca de Regla, cerca de San Miguel Regla, municipio de Huasca de Ocampo. Romboedros de Chabasita se localizan en la mina Tetitlán, Mineral del Chico, municipio de Mineral del Chico⁶³.
- d) Jalisco: la Chabasita ocurre en la Mesa Yahualica, Guadalajara (Salinas, 1923). Se localiza en El Narizón y San Cristóbal, barranca del Río Grande (Hintze, 1987)^{63,77}.

e) Oaxaca: se localiza junto con heulandita, en la mina Planchita, la Planchita, municipio de la Pe ⁵⁶.

2.7.3. ERIONITA



2.7.3.1. Nomenclatura

Existen variedades de Erionita con potasio-magnesio y calcio, dominantes. Las variaciones en la química de su estructura, se utilizan como modificadores opcionales descriptivos (como dominante en potasio, potásica, rica en Mg, rica en Ca), antes que crear especies nuevas.

2.7.3.2. Estructura

Sistema Cristalino: Hexagonal

Grupo Espacial: $P6_3/mmc$

Ejes cristalinos: $a = 13.214-13.80 \text{ \AA}$

$c = 15.041-15.13 \text{ \AA}$

- *Tipo de Estructura* - su estructura se basa en anillos dobles de 6-miembros, en tres posiciones (A, B y C) (Gottardi and Galli, 1985). Los cationes cambiables se localizan en tres posiciones: potasio, en las jaulas cancrinita; anillos dobles de 6-miembros se encuentran vacíos o contienen poco calcio y una gran jaula Erionita que contiene calcio, sodio y magnesio, en algunos lugares (Wise and Tschernich, 1976; Gottardi and Galli, 1985).

Propiedades Ópticas

Color: incoloro, blanco, verde, gris, naranja

Raya: blanca

Lustre: vítreo, sedoso.

Dureza: 4

Densidad: 2.02 a 2.13 gm/cm³

Fractura: no determinada

Crucero: paralelo al eje-c

Propiedades Físicas

Índices de refracción:

$\omega = 1.455-1.483$

$\epsilon = 1.457-1.485$

uniáxico positivo

elongación positiva

intercrecimiento con Ofretita

2.7.3.3. Morfología

Esta zeolita forma prismas hexagonales muy simples, que terminan en un pinacoide {0001}. Los cristales se presentan frecuentemente estriados hacia al eje-c; rara vez pirámides hexagonales $\{10 \bar{1}2\}$, se presentan en combinación con {0001} un pinacoide.

Los cristales de Erionita son generalmente pequeños, menores a 3 mm de longitud y algunos semejan delgados cabellos o agujas, de más de 15 mm. Agregados radiales de prismas de Erionita, rara vez forman hemisferios de superficies suaves, superiores a 8 mm de diámetro.

Punto de grupo: $6/m \ 2/m \ 2/m = 6/mmm$

Clase cristalina: dihexagonal-dipiramidal.

Formas: común {1000}, {0001}; rara $\{10 \bar{1}2\}$

2.7.3.4. Variación en composición

Cuenta con un amplio intervalo de cationes cambiables, generalmente con $K+Na > Ca+Mg$, sin embargo, existe calcio considerable, en algunas localidades. Su composición química no parece ser tan importante, como su estructura, para poder diferenciarla de Offretita.

2.7.3.5. Identificación

Agujas delgadas de Erionita resultan difíciles de diferenciar de las otras zeolitas fibrosas, como Mesolita, Escolcita, Natrolita, Mordenita, Perialita, Offretita y Mazzita, usualmente se requiere de técnicas de difracción con rayos X (XRD) y otros medios ópticos, para su identificación. La presencia de prismas hexagonales, que terminan en un pinacoide {0001}, puede separar a la Erionita, Offretita, Mazzita y Perialita de Mesolita, Natrolita, Escolcita y Mordenita. Otras pruebas son necesarias para identificar a la Erionita de Offretita, Mazzita y Perialita. Mazzita, cuenta con un índice óptico de refracción, mayor que el que presenta la Erionita. Offretita y Erionita, se relacionan estrechamente y siempre se localizan intercrecimientos, en cierto grado, dentro de cada aguja. Exámenes cuidadosos de los patrones de XRD de sus polvos, pueden ayudar a diferenciarlas, pero no funcionan cuando existe una proporción alta de un conjunto de fallas (Kerr et al., 1970). En el campo, un intercrecimiento fibroso blanco sobre Levyna, se le conoce como Offretita u Offretita-Erionita, cuando los prismas hexagonales no pueden identificarse visualmente, por lo que deben examinarse de acuerdo a las características siguientes:

ERIONITA

$K + Na > Ca + Mg$

$Si / Al = 2.85$ a 3.60

Uniáxico positivo

Índice de refracción menor a 1.485

Patrones complejos de XRD

OFRETITA

$Ca + Mg > K + Na$

$Si / Al = 1.99$ a 2.80

Uniáxico negativo

Índice de refracción de alrededor 1.485

Patrones simples de XRD

2.7.3.6. Origen

En núcleos barrenados en riolitas que derivan de los sedimentos en cuencas de geysers en el Yellowstone National Park, en los Estados Unidos, la Erionita cristaliza a temperaturas por debajo de los 110°C (Honda y Muffler, 1970).

Datos de manantiales termales que atraviesan basaltos de olivino, en Islandia, indican que Levyna (la que comúnmente precede a Erionita) cristaliza en un intervalo de temperaturas de 55° a 70°C (Kristmannsdottir y Tomasson, 1978).

La cristalización de Levyna, con una relación Si/Al baja y un contenido bajo de potasio, provoca un incremento en la sílice y potasio dentro de la solución. El ion potasio, es el precursor para la jaula Cancrinita, que constituye el bloque constructor para la Offretita y Erionita. (Gard y Tait, 1972). La Offretita se forma después de la Erionita, más rica en sílice, ya que la Offretita cuenta con una relación cercana a la de la Levyna. Con el incremento del Si/Al dentro de la solución, ocurren intercrecimientos con Erionita.

Domina la Erionita en ambientes ricos en sílice, como andesitas y depósitos sedimentarios de cenizas ⁷⁷.

Esta zeolita semeja lana, como producto de la disolución local de soluciones hidrotermales de baja temperatura y de abundante Erionita sedimentaria y la redepositación en cavidades y vetas, en riolitas ²⁸.

2.7.3.7. Ocurrencia

Hasta el año de 1960, la Erionita se consideró como una zeolita muy rara, posteriormente se localiza en infinidad de depósitos volcánicos y sedimentarios, en el mundo.

Común en tobas sedimentarias de grano fino, que sufren alteración (diagénéticas), particularmente en Nevada, Oregon y California, en los Estados Unidos (Deffeyes, 1959; Papke, 1972, Sheppard y Gude, 1969). Se trata de una zeolita autigénica, común en las tobas síliceas alteradas de los depósitos lacustres ⁷¹.

Diminutos cristales de Erionita (0.004 a 0.04 mm de longitud), producto de la diagénesis de cenizas volcánicas en depósitos sedimentarios, forman paquetes y agujas, más semejantes a la Erionita hidrotermal, que se encuentra en cavidades volcánicas (Mumpton y Ormsby).

2.7.3.8. Localidades en el mundo

Austria; Canadá; Checoslovaquia; Islas Faroe; Francia, Alemania; Islandia; Italia; Japón; Nueva Zelanda; Tanzania; Rusia; Reino Unido: Irlanda del Norte, Escocia; Estados Unidos: Arizona, California, Idaho, Nevada, Oregon, Washington, Wyoming.

2.7.3.9. Localidades en México

En México no se cuenta con registro alguno acerca de la ocurrencia de esta zeolita.

2.7.4. FERRIERITA



2.7.4.1. Nomenclatura

La Ferrierita cuenta con un amplio intervalo de cationes cambiables. La variación química dentro de su estructura, se puede tomar para utilizarse como modificaciones descriptivas opcionales (como rica-Ca, calcíca, calcíca, Mg-dominante o magnésica), antes que crear nuevas especies. También es posible la ligera distorsión de la estructura ortorrómbica (crea una estructura monoclinica), sin crear nuevas especies.

2.7.4.2. Estructura

Sistema cristalino: Ortorrómbico y Monoclínico

Grupo espacial: $Immm$ y $P2_1/n$

Ejes cristalinos: Ortorrómbico	Monoclínico
$a = 18.90-19.45 \text{ \AA}$	$a = 18.89 \text{ \AA}$
$b = 14.12-14.28 \text{ \AA}$	$b = 14.18 \text{ \AA}$
$c = 7.43-7.51 \text{ \AA}$	$c = 7.47 \text{ \AA}$
	$\beta = 90^\circ$

2.7.4.2. Tipo de estructura - la estructura consiste de complejas cadenas de 5-anillos, que se enlazan a través de 4-anillos, con la intersección de sistemas de canales bidimensionales (Vaughan, 1966). Las fallas producen

trazas difusas estructurales, a lo largo de [010] y [110], sobre los patrones de difusión de difracción con rayos X; no son comunes (Gramlich-Meier et al., 1984; Smith, 1986)

Propiedades Físicas

Color: incoloro, blanco, rosa,

naranja y rojo.

Raya: blanca

Lustre: vítreo a sedoso

Dureza: 3 a 3.5

Densidad: 2.06 a 2.23 gm/cm³

Fractura: desigual

Crucero: {100} perfecto, {001} imperfecto

Propiedades Ópticas

Índices de refracción:

$$\alpha = 1.473-1.489$$

$$\beta = 1.747-1.489$$

$$\gamma = 1.477-1.492$$

Biaxial positivo

$$2V = 50^\circ$$

Elongación positiva

$$X = a \quad Y = b \quad Z = c$$

2.7.4.3. Morfología

Los cristales de Ferrierita son generalmente pequeños, varían dentro de un intervalo de 3 a 10 mm. Rara vez forman láminas delgadas, superiores a 8 cm de longitud; las láminas de Ferrierita ortorrómbica se elongan hacia el eje-c y domina comúnmente {100}, con pequeños {010} y {110} y terminado por {101}.

Una rara variedad dominante {010}, elongada a lo largo del eje-c, cuenta con un pequeño pinacoide {100} y terminación {101}. También puede estar presente una terminación {001}

La rara variedad monoclinica de Ferrierita, semeja un cristal en forma de diamante, compuesto de {010} dominante, con {100} pequeño (paralelo al crucero) y terminación {201} (Gramlich-Meier et al., 1985; Wise y Tschernich, 1976).

Punto de grupo: 2/m 2/m 2/m = mmm

Clase cristalina: rómbica-dipiramidal

Formas: común {100}, {010}, {110}, {101}; rara {201}

2.7.4.4. Variación en composición

Se trata de una zeolita con amplia variación en sus cationes cambiabiles. Comúnmente domina el magnesio, pero existen variedades con sodio y potasio dominantes, que contienen muy poco magnesio.

2.7.4.5. Identificación

Su asociación mineral, es una ayuda importante para reconocerla. Se localiza de manera común con minerales altos en Sílice, como Heulandita, Mordenita, Cuarzo y Calcedonia; no se le encuentra con zeolitas bajas en Sílice, como Levynita, Cowlesita, Thomsonita, Mesolita, Natrolita, Escocécita, Gismondina y Garronita. Las láminas de Ferrierita semejan Thomsonita, Dachardita, o Estilbita, pero se identifican con estudios cuidadosos de cada una de estas especies.

Los patrones de difracción con rayos X (XRD) son similares a los de Mordenita, Dachardita y Heulandita, por lo que su identificación no resulta fácil. La determinación de las variedades ortorrómbica y monoclinica de Ferrierita, son difíciles con los patrones de (XRD), pero pueden diferenciarse por la forma cristalina de diamante que presenta la variedad monoclinica.

2.7.4.6. Origen

Se trata de una zeolita alta en sílice y generalmente se encuentra en ambientes ricos en sílice. No se localiza en áreas activas geotermales y su temperatura de cristalización se desconoce.

Sin embargo, su presencia en depósitos sedimentarios (diagénéticos) indica que probablemente cristaliza a bajas temperaturas.

2.7.4.7. Ocurrencia

La Ferrierita se localiza en depósitos sedimentarios, rocas volcánicas básicas y rocas metamórficas. Ya que se trata de una zeolita rica en sílice, se puede encontrar en localidades que contienen cuarzo y otras zeolitas ricas en sílice; sus cristales son generalmente pequeños.

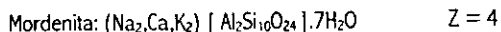
2.7.4.8. Localidades en el mundo

Australia: Nuevo Gales del Sur, Victoria; Austria; Bulgaria; Canadá; Alemania, Italia; Japón; Nueva Zelanda; Rusia; Estados Unidos: Arizona, California, Nevada, Washington; Yugoslavia.

2.7.4.9. Localidades en México

No se cuenta con registro alguno sobre la presencia de esta zeolita, en el país.

2.7.5. MORDENITA



2.7.5.1. Nomenclatura

Una ligera variación o variaciones en los cationes cambiables, puede indicar el uso de adjetivos modificadores (como son rica-K, calcio, cálcica, potásica, monoclinica, etc.), antes que crear nuevas especies.

2.7.5.2. Estructura

Sistema cristalino: Ortorrómbico y Monoclínico

Grupo espacial: $\text{Cmc}2_1$

Ejes cristalinos: $a = 18.09\text{-}18.17 \text{ \AA}$

$b = 20.40\text{-}20.58 \text{ \AA}$

$c = 7.50\text{-}7.54 \text{ \AA}$

- *Tipo de estructura* - la estructura de Mordenita se observa como cadenas de 5-anillos de tetraedros complejos de SiO_4 y tetraedros sencillos de AlO_4 , que se enlazan mediante 4-anillos, para formar anillos de 12-miembros, los cuales giran alrededor de canales casi cilíndricos, paralelos al eje-c (Breck, 1974).

Gottardi y Galli (1985), describen la misma estructura como láminas sencillas de 6-anillos, que se enlazan a través de 4 anillos sencillos o nodos y se conectan mediante planos de espejo ²⁸.

El silicio ocupa el 80% a 85% del tetraedro, con aluminio en el resto del mismo (Passaglia, 1975).

Alberti et al., (1986), determinan la distribución ordenada en forma parcial de silicio-aluminio, con el incremento de aluminio en el tetraedro, por anillos pequeños de 4-miembros que conectan a láminas hexagonales.

Referente a los cationes, se localizan en dos lugares: un lugar, el cual se encuentra parcialmente lleno y contiene a los iones calcio, coordinados a la estructura de los seis oxígenos del tetraedro de aluminio y dos moléculas de agua; el segundo lugar, contiene los iones potasio (cuando el calcio se encuentra ausente, en el primer sitio) y alternan con moléculas de agua (cuando el primer lugar lo ocupa el calcio). Otros iones como el potasio y calcio, aún no se localizan (Alberti et al., 1986).

Algunas agujas de Mordenita, cuentan con extinción óptica de inclinación, con un ángulo de 3° a 5° ; dicha inclinación que indica una estructura monoclinica, en algunos cristales, es pequeña para poder detectarse, por medio de la XRD.

Su estructura se relaciona a Dachardita, Epistilbita, Ferrierita y Bikitaíta.

Propiedades Físicas

Color: incoloro, blanco, amarillo, rosa
naranja y rojo
Raya: blanca
Lustre: vítreo a sedoso
Dureza. 4 a 5
Densidad: 2.12 a 2.15 gm/cm³
Fractura: indeterminada
Crucero: {100} perfecto
{010} distinto

Propiedades Ópticas

Índices de refracción:
 $\alpha = 1.47-1.483$
 $\beta = 1.475-1.485$
 $\gamma = 1.476-1.487$
Biaxial positivo o negativo
 $2V = 76^\circ$ a 104°
elongación siempre negativa
extinción paralela
extinción raramente inclinada a 3.5°
 $\alpha = c, \beta = a, \gamma = b$

2.7.5.3. Morfología

La Mordenita forma cristales muy delgados, semejantes a cabellos, cristales prismáticos elongados y estriados a lo largo del eje-c. También forma agujas radiales finas, masas algodonosas y raramente superficies suaves, compactas, con hemisferios radiales. Sus cristales son casi cuadrados, rectangulares u octagonales, en secciones transversales de las formas {100}, {010} y {110}. Las agujas se observan comúnmente aplanadas sobre {010}. Sus terminaciones se presentan compuestas de pequeñas fibras, sin caras. Las formas {101}, {001} y {111}, se observan sobre los grandes cristales de Mordenita, casi de 0.06 mm de diámetro. El espesor de los cristales, es de 1 a 2 cm de longitud, mientras que las fibras capilares se observan con más de 6 cm de longitud. Maclados paralelos al eje-c, son comunes (Waymouth et al., 1938).

Punto de grupo: mm2

Clase cristalina: rómbica-piramidal

Formas: {100}, {010}, {101}, {001}, {111}

2.7.5.4. Variación en composición

Passaglia (1975), encontró sólo una pequeña variación en los cationes cambiables, dentro de la Mordenita. El sodio domina generalmente o es casi igual al calcio. Una Mordenita pura en sodio ocurre en Boron, California (William Wise).

Cantidades menores de potasio se encuentran presentes y rara vez dominan. De la misma forma, cantidades pequeñas de estroncio y magnesio, pueden estar presentes.

La Mordenita se deriva de cenizas volcánicas en lagos salinos alcalinos, con un alto contenido de sílice.

Las relaciones siguientes se observan en la Mordenita:

$$T_{Si} / Si / (Si + Al) = 0.81 \text{ a } 0.83; Si / Al = 4.17 \text{ a } 5.59$$

2.7.5.5. Identificación

Se confunden las agujas delgadas de Mordenita semejantes a cabellos, con Mesolita, Natrolita, Escolecita, Thomsonita, Erionita, Okenita y posiblemente Perlialita, Ferrierita y Mazzita.

Las zeolitas hexagonales Erionita, Offretita, Perlialita y Mazzita, se diferencian de la Mordenita por su forma cristalina, cuando la terminación de los cristales se puede observar.

De manera común, se localiza con zeolitas altas en sílice, como Dachardita, Epistilbita, Ferrierita, Heulandita, Analcima y Wairakita, también cuarzo y ópalo.

Con frecuencia se encuentra abajo o se incluye dentro de Heulandita, Estilbita y Epistilbita, cuando Escolecita y Mesolita se presentan sobre estas especies. No se localiza con zeolitas bajas en sílice. Sus índices de refracción son más bajos que los de Mesolita, Escolecita, Thomsonita, Mazzita y Okenita, sin embargo, son iguales a Natrolita, Perlialita y Erionita.

Cuenta con una birrefringencia moderada, mientras que la Mesolita es casi isotrópica.

Escolecita presenta una inclinación de extinción de casi 17°, mientras que la Mordenita cuenta con extinción paralela o inclinada, de unos pocos grados. Natrolita y Erionita son largo lento, mientras que la Mordenita es largo rápido. Su elongación óptica es negativa, mientras que la de Okenita es positiva.

Se confunde con Clinoptilolita o Heulandita, en rocas sedimentarias, por su índice de refracción similar y composición química. Las técnicas de difracción con rayos X se recomiendan para su posible identificación⁷¹.

2.7.5.6. Origen

Generalmente se localiza en manantiales termales; la temperatura y presión necesarias para su cristalización en condiciones naturales, se conocen bien.

En Islandia, la Mordenita se localiza en basaltos, brechas tobáceas y dolerita (se disemina a través de Mesolita-Escolecita-Estilbita y zonas de Laumontita), a temperaturas de 75° a 280°C y profundidades de 25 a 1800 m (Kristmannsdottir y Tomasson).

Dentro del área geotermal de Katayama, Japón, ocurre a temperaturas de 60° a 140°C (Seki et al., 1969). En Nueva Zelanda, se localiza en riolitas, a una profundidad de 118 a 514 m y temperaturas de 60° a 170°C, en

el área geotermal Ohaki-Broadlands (Browne y Ellis, 1970); y se presenta en pumita y tobas riolíticas, a profundidades de 80 a 213 m y temperaturas de 60° a 164°C, en el área geotermal Wairakei (Steiner, 1953). El vidrio de las cenizas volcánicas que caen dentro de los lagos salinos alcalinos, se altera durante un largo periodo (1000 a 10,000 años) por medio de las soluciones, a temperaturas de 25° a 65°C, en cristales delgados de Heulandita y Mordenita (Hoover, 1968; Papke, 1972; Surdam y Parker, 1972; Ratterman y Surdam, 1981).

Sus agujas, semejan cabellos delgados y cristalizan lentamente en cavidades inactivas, llenas de agua; cuando esta agua que llena las cavidades, fluye lentamente fuera de ellas, bajo condiciones naturales, las agujas de Mordenita empiezan a endurecerse.

2.7.5.7. Ocurrencia

La Mordenita, se distribuye ampliamente en rocas volcánicas ricas en sílice (riolita, andesita y basaltos toleíticos), depósitos de cenizas volcánicas alteradas y rara vez en basaltos de olivino y pegmatitas.

No se localiza en sedimentos marinos profundos. Se asocia con cuarzo, Heulandita, Estilbita, Epistilbita, Dachardita, Analcima, Wairakita y en menor proporción con Ferrierita, Erionita, Filipsita y Chabasita.

Rara vez se localiza con zeolitas pobres en sílice, como Thomsonita, Levyna, Gismondina, Cowlesita, Garronita, Mesolita, Natrolita y Escolecita.

2.7.5.8. Localidades en el mundo

Australia; Austria; Brasil; Bulgaria; Canadá: Columbia Británica, Nueva Escocia, Quebec; Chad; Costa Rica; Checoslovaquia; Islas Faroe; Groenlandia; Islandia; India; Italia; Japón; Kenia; Martinica; Nueva Zelanda; Nicaragua; Panamá; Polonia; Rusia; Reino Unido: Irlanda del Norte, Escocia; Estados Unidos: Arizona, California, Colorado, Hawai, Idaho, Nevada, Nueva Jersey, Nuevo México, Oregon, Utah, Virginia, Washington, Wyoming.

2.7.5.9. Localidades en México

a) Chihuahua: agrupaciones grandes de agujas delgadas de Mordenita blanca y bordes fibrosos esponjosos, se localizan con calcedonia y cuarzo, en geodas "coconut", en el estado de Chihuahua (Finkelman, 1974). Otras geodas contienen calcita, goethita, hematita, ramsdellita y otros minerales.

b) Guanajuato: agujas de Mordenita se encuentran en rocas volcánicas, en Guanajuato, municipio de Guanajuato (Smithsoniano, RWT) ^{56, 77}.

2.7.6. FILIPSITA



2.7.6.1. Nomenclatura

Anteriormente, se considera como una variedad de Harmotoma con calcio, más tarde se separa de la Harmotoma. La Wellsita cuenta con una composición química intermedia entre Filipsita y Harmotoma. Filipsita, Wellsita y Harmotoma, cuentan con la misma estructura y representan una serie química continua con cationes cambiables de calcio a bario. Potasio y sodio, se encuentran presentes en cantidades considerables.

Filipsita, se define como el miembro del grupo estructural, con menos del 50% de cationes cambiables, con presencia de bario; Harmotoma, es el miembro con más del 50% de cationes cambiables, con presencia de bario, en cuanto a Wellsita, es el miembro de este grupo, con una composición en cierta proporción, entre Harmotoma y Filipsita. La Wellsita se considera como Filipsita con bario.

Los cristales de Filipsita con cantidades considerables de sodio y potasio, pero con menos del 50% de bario, se identifican como Filipsita con potasio-sodio-bario.

Sheppard y colaboradores (1970) y Galli y Ghittoni (1972), muestran que la relación Si/Al varía entre 1.35 y 2.9, con las Filipsitas marinas profundas que tienden a ser materiales con una relación alta ⁷⁸.

2.7.6.2. Estructura

Sistema cristalino: Monoclínico (pseudo-ortorrómbico) y Triclínico.

Grupo espacial: P1

Ejes cristalinos: celda unitaria monoclinica	celda pseudo-ortorrómbica
a=9.84 - 10.02 Å	a=9.84 - 10.02 Å
b=13.85 - 14.28 Å	b=13.85 - 14.28 Å
c=8.64 - 8.73 Å	c=14.03 - 14.30 Å
$\beta=124^\circ 50'$	$\beta=90^\circ$

2.7.6.2. Tipo de estructura - Filipsita y Harmotoma cuentan con la misma estructura, que consiste de capas de tetraedros, que a su vez forman cadenas de anillos dobles y se conectan por 4-miembros o planos, donde dos cadenas cercanas giran 180° y se reflejan entre planos sucesivos (Sadanaga et al., 1961; Steinfink, 1962; Rinaldi et al., 1974; Smith, 1978).

Se encuentran presentes dos series de canales que se intersectan: uno paralelo al eje-a y el otro paralelo al eje-b (Rinaldi et al., 1974).

En cuanto a los lugares de los cationes y la distribución de las moléculas de agua, son los mismos para Harmotoma y Filipsita (Rinaldi et al., 1974). Dos lugares de los cationes se localizan fuera de la estructura. En la Filipsita, un lugar lo ocupa completamente bario o potasio y se rodea por ocho estructuras de oxígeno y cuatro moléculas de agua; el otro lugar, lo ocupa parcialmente 40% de sodio y calcio (15% de calcio y sodio, en Harmotoma), en un octaedro distorsionado, que se coordina con dos estructuras de oxígenos y cuatro moléculas de agua (Rinaldi et al., 1974; Gottardi y Galli, 1985).

El orden de los cationes cambiables, provoca la desviación de la simetría de ortorrómbica a monoclinica, mientras el orden del silicio y aluminio, causa una desviación de más de 2°, de la simetría monoclinica a triclinica (Akizuki, 1985).

Filipsita, tiene una topología simétrica ortorrómbica, que se reduce a monoclinica, por la posición de los cationes y finalmente a simetría triclinica, por el orden del aluminio y silicio.

Propiedades Físicas

Color: incoloro, blanco, rosa y rojo

Raya: blanca

Lustre: vítreo

Dureza: 4 a 4.5

Densidad: 2.20 gm/cm³

Fractura: desigual, frágil

Crucero: {010} distinto

{100} indistinto

Propiedades Ópticas

Índices de refracción:

$\alpha = 1.483 - 1.505$

$\beta = 1.484 - 1.511$

$\gamma = 1.486 - 1.514$

Biáxico positivo

$2V = 60^\circ$ a 80°

$Z \wedge b = 2^\circ$, $X \wedge c = -52^\circ$ a -58°

$Y \wedge c = 27^\circ$ a 34° en ángulo agudo

2.7.6.3. Morfología

La Filipsita forma cristales pseudo ortorrómbicos, prismáticos, maclados, elongados comunmente a lo largo del eje-a. Cristales en bloques iguales y agregados radiales, son comunes. Algunas formas simulan un prisma tetragonal. Cristales cortados o maclados, pueden formar dodecaedros pseudorrómbicos. Los finos cristales de Filipsita forman un sobrecrecimiento sobre agregados masivos de Garronita y Gobbinsita.

Generalmente forma complejos maclados de penetración; Filipsita sin maclar, aún no se identifica.

Lacroix (1923), clasifica los complejos maclados de interpenetración de Filipsita y Harmotoma, después de observar los hábitos dominantes en algunas localidades e incluyen: maclado Morvenita, Cruciforme, Marburg, Perier y Stempel, los cuales se describen de manera breve.

1) - *Maclado Morvenita* - se trata de un maclado cuádruple, presente en todos los cristales de Filipsita y Harmotoma; lo conforman cuatro individuos o sectores, que se ordenan a través de planos gemelos {001} y {201} y exponen las formas externas {010}, {001}, {110} y {100}. Este tipo de maclado se elonga a lo largo del eje-a y de manera menos común, a lo largo del eje-b.

2) - *Maclado Cruciforme (maclados cruzados)* - producto de la penetración de dos maclados Morvenita, a 90° uno de otro, alrededor del eje-a.

Dos tipos de maclados cruciformes se reconocen: maclado Perier y maclado Marburg.

a) *Maclado Perier* - producto de dos maclados tipo Morvenita que giran 90° alrededor del eje-a, con respecto uno de otro. Se reconoce por la ausencia de sectores de estrías que se intersectan sobre las caras externas. El maclado Perier, sin ángulos reentrantes, aparece tetragonal. Un maclado cruciforme ocurre, cuando los ángulos reentrantes se encuentran presentes.

b) *Maclado Marburg* - es un maclado similar al Perier; consiste de dos maclados tipo Morvenita, aplanados sobre {001}, giran 90° alrededor del eje-a, con respecto uno de otro, así que todas las caras externas de los prismas son {010}.

Se reconoce por la presencia de cuatro series de estrías que se intersectan sobre la superficie de todas las caras externas de los prismas. Las estrías sobre las terminaciones son paralelas a las caras externas y se intersectan donde los dos maclados tipo Morvenita se presentan.

El maclado Marburg sin ángulos reentrantes aparece en el sistema tetragonal. Un maclado cruciforme cuenta con ángulos reentrantes .

3) - *Maclado Stempel* - se trata de un maclado múltiple tipo Morvenita, Marburg o Perier, alrededor de dos o tres ejes.

El maclado Stempel, sin ángulos reentrantes semeja un dodecaedro rómbico. Este tipo de maclado es más común en Filipsita que en Harmotoma.

Punto de grupo: $\bar{1}$ (Triclínico) (pseudo-ortorrómbico 2/m 2/m 2/m=mmm)

Clase cristalina: pinacoidal (pseudorrómbico-dipiramidal).

2.7.6.4. Variación en composición

Existe una serie continua de cationes cambiables entre Filipsita y Harmotoma. Filipsita se define como el miembro de este grupo con menos del 50% de cationes cambiables, con presencia de bario. Sin embargo, la Wellsita se retiene aún como una especie (Cerný et al., 1977) que se considera como Filipsita con bario, puesto que cuenta con menos del 50% del contenido de cationes de bario.

La Filipsita es comunmente rica en potasio y calcio, pero cuenta con un intervalo amplio de variación en sus cationes.

Potasio, sodio, calcio o bario, suelen ser los cationes dominantes, sin embargo, el bario, no excede al 50% del total de los cationes cambiables. Se reconoce Filipsita con presencia de Bario.

2.7.6.5. Identificación

Por lo que se refiere a su morfología, es similar a la de Apofilita, Estilbita y Merlinoita y es idéntica a la de Harmotoma.

Merlinoita y Apofilita se pueden diferenciar por XRD. La presencia de un crucero perfecto (001) de Apofilita y el crucero (010) de Estilbita, marcan la diferencia con Filipsita.

Los dodecaedros pseudorrómbicos de Filipsita son semejantes a los cristales de Paulingita, pero se presentan de lechosos a blancos y cuentan con estrías que se intersectan sobre las caras. Paulingita es ópticamente isotrópica, mientras que la Filipsita es anisotrópica.

Gracias a la presencia de cuatro series de estrías que se intersectan sobre la Filipsita, permite diferenciarla de las otras zeolitas, con excepción de Harmotoma. Aunque la Filipsita y Harmotoma cuentan con la misma morfología, propiedades físicas y patrones de XRD; la determinación de su composición química es primordial para su identificación positiva (menos del 50% de bario como catión cambiabile).

Harmotoma, es el miembro de esta serie que se localiza en venas de yacimientos de Plomo-Plata, mientras que la Filipsita se encuentra en rocas volcánicas y rara vez se localiza Harmotoma en rocas volcánicas.

2.7.6.6. Origen

Datos de manantiales termales en basaltos, en Islandia, muestran que la Filipsita cristaliza a temperaturas de 60° a 85°C (Kristmannsdottir y Tomasson, 1978).

Con el incremento de la profundidad, primero se encuentran las cavidades vacías, seguidas por:

Arcilla-Chabasita-Filipsita-Levyina > *Thomsonita-Mesolita-Escolecita* > *Estilbita-Heulandita-Epistilbita-Mordenita*
> *Laumontita* > *Analcima-Wairakita* (Kristmannsdottir y Tomasson, 1978).

En muestras de zeolitas expuestas en basaltos, en la parte este de Islandia e Irlanda del Norte, se observa a la Filipsita junto con Chabasita, en la zona superficial y a baja temperatura y presión, más que otras zeolitas (Walker, 1951, 1960). La Filipsita se depositó en las paredes de cemento de los baños romanos, en Plombières, Italia, donde el agua de los manantiales termales emerge a una temperatura máxima de 70°C (Daubrée, 1879).

Se presenta con otras zeolitas en Boron, California, sobre Searlesita y Colemanita, lo que indica que se formaron a temperaturas muy bajas, compatibles con la cristalización de boratos. En el lago Searles, San Bernardino, Estados Unidos, los depósitos de las cenizas con vidrio, en contacto con un fluido poroso alcalino (pH 9.5 a 24°C) de alta salinidad, se alteran a Filipsita (Hay y Guldman, 1987). En tobas de palagonita en Honolulu, Oahu, se forma en condiciones de superficie, por la reacción del vidrio volcánico con el agua superficial (Iijima y Harada, 1969).

La Filipsita cristaliza sobre el suelo marino a temperaturas tan bajas, como 4°C.

Se describe Filipsita autigénica, que se forma a partir del vidrio basáltico, de aproximadamente 60 m. en Sylvania Guyot, islas Mharsall, Océano Pacífico, por contacto con el agua del mar, como un producto de desvitricación del vidrio volcánico, en ambientes marinos. La presencia de Filipsita y de Montmorillonita, en tal ambiente, revela una resistencia considerable a la erosión marina; prácticamente son silicatos estables ¹¹.

2.7.6.7. Ocurrencia

Ocurre en depósitos de suelos marinos. Se reporta como una formadora de rocas, constituyente de rocas tobáceas en el oeste de los Estados Unidos ⁷¹.

Filipsita, es una zeolita común en rocas volcánicas o venas, depósitos de tobas volcánicas alteradas y sedimentos marinos profundos. Los grandes cristales son mucho más raros, si se compara con el tamaño de los especímenes de cristales de Harmotoma ⁷⁷.

La Filipsita es muy común en cavidades de basaltos y se asocia con la Chabasita y Analcima ¹¹.

2.7.6.8. Localidades en el mundo

Argelia; Australia: Nuevo Gales del Sur, Queensland, Tasmania, Victoria; Austria; Canadá: Columbia Británica, Ontario, Quebec; Islas Canarias; Costa Rica; Checoslovaquia; Islas Faroe; Francia; Alemania; Groenlandia; Hungría; Islandia; Irán; Italia; Japón; Nueva Zelanda: Isla Norte, Isla Sur; Polonia; Sudáfrica; España; Taiwán; Uganda; Rusia; Reino Unido; Estados Unidos: Arizona, California, Colorado, Hawaii, Idaho, Maine, Nevada, Nuevo México, Carolina del Norte, Oregon, Pennsylvania, Washington, West Virginia.

2.7.6.9. Localidades en México. No se cuenta con reporte alguno sobre la presencia de Filipsita, en el país.

2.7.7. HEULANDITA



Anteriormente se le conocía como Beaumontita, Clinoptilolita, Euzeolita, Euseolith, Lincolnina, Lincolnita, Metaheulandita, Estilbita, etc. En la actualidad, aún se le denomina como Clinoptilolita.

2.7.7.1. Nomenclatura

La Heulandita se define como el miembro de la serie Heulandita-Clinoptilolita, donde la suma de calcio, estroncio y bario, es mayor que la suma de sodio y potasio (Mason y Sand, 1960).

Boles (1972), define a la Heulandita como el miembro que cuenta con una estructura que puede colapsarse, si se calienta durante toda la noche a 450°C y a la Clinoptilolita, como el miembro que cuenta con una estructura que permanece intacta, después de experimentar calentamiento.

Heulandita y Clinoptilolita, cuentan con la misma estructura y sólo existen ligeras diferencias en el alto contenido de sílice o cationes divalentes.

2.7.7.2. Estructura

Sistema cristalino: Monoclínico.

Grupo espacial: C2/m

Ejes cristalinos: Celda Monoclínica

$$a = 17.498\text{-}17.73 \text{ \AA}$$

$$b = 17.816\text{-}18.025 \text{ \AA}$$

$$c = 7.396\text{-}7.529 \text{ \AA}$$

$$\beta = 116^\circ 19' \text{ a } 37'$$

Celda pseudo-ortorrómbica

$$a = 15.87 \text{ \AA}$$

$$b = 17.94 \text{ \AA}$$

$$c = 7.42 \text{ \AA}$$

$$\beta = 91^\circ 38'$$

- *Tipo de estructura* - su estructura consiste de unidades 4-4-1-1 que forman cadenas enlazadas por translación, para formar láminas (Gottardi y Galli, 1985). Aluminio y silicio cuentan con el mismo orden dentro de la estructura. Uno de los cuatro lugares en el tetraedro, contiene el 50% del aluminio: dos lugares contienen casi nada de aluminio y los otros dos lugares, el resto de él (Gottardi y Galli, 1985). Como el contenido del silicio se incrementa en algunos cristales, sólo del 30 a 40% del aluminio se localiza en el lugar principal del tetraedro.

La Heulandita baja en sílice, contiene dos lugares adicionales con moléculas de agua, que no se encuentran presentes en la Heulandita rica en sílice; se trata de dos tipos de canales paralelos al eje-c y un tercer canal, paralelo al eje-a (Gottardi y Galli, 1985).

Todos los cationes cambiables se localizan en dos lugares, dentro de los canales paralelos al eje-c. Uno de estos lugares contiene todo el calcio, mientras que el otro, contiene todos los otros cationes (Na, K, Mg, Sr) (Alberti y Vezzalini, 1983).

Propiedades Físicas

Color: incoloro, blanco, gris, amarillo, rosa, rojo, marrón, verde y negro.

Raya: incolora a blanca

Lustre: vítreo, perlado sobre (010)

Dureza: 3.5 a 4

Densidad: 2.1 a 2.29 gm/cm³

Fractura: desigual, quebradiza

Crucero: (010) perfecto

Propiedades Ópticas

Índices de refracción:

$$\alpha = 1.476-1.506$$

$$\beta = 1.479-1.510$$

$$\gamma = 1.479-1.517$$

Biáxico positivo

$$2V = 10^\circ \text{ a } 48^\circ$$

2.7.7.3. Morfología

La Heulandita forma cristales laminares trapezoedrales, comunmente con un pinacoide (010) dominante, paralelo al crucero (010) y una o dos series de caras triangulares. Los cristales de Heulandita rica en sílice, son planos, en bloques o tabulares, porque las longitudes a y c son casi iguales. La Heulandita se presenta elongada a lo largo del eje-c o a lo largo del eje-b. Los cristales elongados a lo largo del eje-a, son mayores a 3 cm de longitud, con cristales excepcionales que alcanzan 14 cm. Respecto a la Heulandita tabular y en bloques y las variedades ricas en sílice, rara vez alcanzan los 5 cm de longitud.

Grupo Puntual: 2/m (pseudo-ortorrómbico 2/m2/m2/m=mmm)

Clase cristalina: prismática (pseudorrómbica-dipiramidal)

Formas: común {100}, {010}, {011}, {101}, { $\bar{1}$ 01}, {110}

rara {450}, {103}, {203}, {201}, {20 $\bar{1}$ }

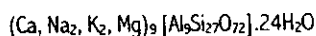
2.7.7.4. Variación en composición

Cuenta con un intervalo amplio respecto a los cationes cambiables aluminio y silicio, que contiene su estructura. En la mayoría de sus grandes cristales domina el calcio, con un contenido bajo de silicio.

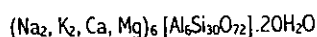
En la Heulandita rica en sílice (Clinoptilolita), domina de forma común el potasio o sodio; estroncio y magnesio se presentan en cantidades pequeñas y el contenido de agua varía sobre un amplio intervalo.

La fórmula general para Heulandita varía, desde:

Heulandita común, baja en sílice



Heulandita alta en sílice



2.7.7.5. Identificación

Son característicos de esta zeolita, la morfología y su excelente crucero, con un lustre perlado sobre el pinacoide {010}. La presencia de una o dos series de caras triangulares o triangulares truncadas {011} y {110} sobre los cortes, ayuda a diferenciarla de la de la mayoría de las otras zeolitas.

Su gran número de hábitos es consecuencia de la variación en el tamaño de un pequeño grupo de formas, más que de un gran número de formas distintas.

Cristales delgados de Heulandita, con modificaciones en sus caras sobre los cortes, semejan formas de Yugawaralita, pero se distinguen de ésta, por la presencia de un excelente crucero. Las técnicas de XRD también ayudan a diferenciarlas.

Las zeolitas del grupo Heulandita-Clinoptilolita cuentan con la misma armazón estructural y forman una solución sólida continua. Se diferencian una de la otra, por su estabilidad termal y sus índices de refracción diferentes ^{71,77}.

Boles (1972), con base en su composición química y comportamiento termal, propone que la Clinoptilolita y la Heulandita, tienen una relación Si/Al de más y de menos 4, respectivamente ⁵⁴.

2.7.7.6. Origen

En Islandia, datos de manantiales termales en basaltos, indican que la Heulandita cristaliza a profundidades de 30 a 1200 m y temperaturas de 65° a 200°C (Kristmansdottir y Tomasson, 1978).

Con el incremento de la profundidad, se localizan primero las cavidades vacías, seguidas por:

Chabasita-Filipsita-Levyna > *Thomsonita-Mesolita-Escolecita* > *Estilbita-Heulandita-Epistilbita-Mordenita* > *Laumontita* > *Analcima-Wairakita* (Kristmannsdottir y Tomasson, 1978).

Cristaliza de manera común dentro de una cavidad, en el orden siguiente:

Heulandita-Mordenita-Cuarzo > Estilbita > Mesolita-Escolecita > Thomsonita > Chabasita (Rudy Warren Tschernich)

Un muestreo regional de zeolitas, en Islandia del Norte, India y Brasil, muestran que la Heulandita se localiza en la zona más baja, profunda y más caliente (Walker, 1960).

En Boron, California, los cristales de Heulandita sobre Collemanita y Analcima sobre Searlesita, indican que las zeolitas se forman a temperaturas muy bajas, compatibles con la cristalización del Boro. La Heulandita rica en Sílice (Clinoptilolita), cristaliza a temperaturas de superficie, en yacimientos de tobas volcánicas, lagos salinos alcalinos y como alteración de Filipsita en sedimentos marinos profundos.

2.7.7.7. Ocurrencia

Heulandita es una de las zeolitas naturales con mayor número de reportes en los últimos años y ocurre en muchos tipos de rocas, en ambientes lacustre, fluvial y marino ⁷¹.

Se trata de una de las zeolitas más comunes; de gran distribución en rocas volcánicas, rocas metamórficas, pegmatitas, depósitos de tobas volcánicas alteradas y sedimentos marinos profundos.

Pocas especies se describen, por el tamaño en extremo pequeño de los cristales de la Heulandita rica en sílice (Clinoptilolita), en tobas volcánicas y sedimentos marinos profundos.

2.7.7.8. Localidades en el mundo

Antártida; Australia: Nuevo Gales del Sur, Tasmania, Victoria; Austria: Carinthia Lower, Austria, Salzburg, Styria; Brasil; Bulgaria; Canadá: Alberta, Columbia Británica, Nueva Escocia, Ontario, Quebec; Chile; Costa Rica; Checoslovaquia; Islas Faroe; Francia; Alemania; Groenlandia; Guam; Hungría; Islandia; India; Irán; Italia; Japón; Islas Kerguelen; Martinica; Nueva Zelanda: Isla Norte, Isla Sur; Nicaragua; Noruega; Polonia; Sudáfrica; Suecia; Suiza; Rusia; Reino Unido: Irlanda del Norte; Estados Unidos: Arizona, Arkansas, California, Colorado, Connecticut, Hawai, Idaho, Maryland, Massachusetts, Michigan, Montana, Nevada, Nuevo México, Nueva Jersey, Nueva York, Carolina del Norte, Oregon, Pennsylvania, Virginia, Washington, Wyoming; Vietnam; Indias Occidentales; Zambia.

2.7.7.9. Localidades en México

a) Baja California Sur: Heulandita y Escolecita ocurren en las rocas volcánicas, en el Volcán las Tres Vírgenes y en Loreto, cerca de Santa Rosalía, municipio de Mulege

b) Chihuahua: Heulandita y Harmotoma ocurren con plata nativa en Batopilas, municipio de Batopilas ⁵⁶.

- c) Guanajuato: Heulandita y Chabasita ocurren en la mina el Nopal, Rancho Calvillo, en la sierra Santa Rosa, municipio de Guanajuato.
- d) Hidalgo: la Heulandita se localiza cerca de Zimapán, Municipio de Zimapán; cristales en forma de drusas de más de 2 mm en rocas volcánicas, cerca de El Chico, municipio del Mineral del Chico y en Pachuca de Soto, municipio de Pachuca..
- e) Jalisco: la Heulandita se encuentra con Escolecita y Mesolita, en las rocas volcánicas de la barranca de Río Grande, San Cristóbal, municipio de San Cristóbal de la Barranca.
- f) Sinaloa: Heulandita y Mesolita se localizan en andesitas, cerca del Quelite, en el distrito de Mazatlán.⁶³
- g) Oaxaca: Heulandita y Chabasita se encuentran en la mina la Planchita, la Planchita, municipio de la Pe ⁵⁶.

III. LAS ZEOLITAS EN LAS CLASIFICACIONES DE LOS YACIMIENTOS MINERALES

Las zeolitas minerales se observan por vez primera en basaltos alterados por la acción hidrotermal ⁴.

Reportes a finales del siglo XIX registran su ocurrencia en tobas y sedimentos marinos. Dichos reportes son numerosos, antes y especialmente después de la Segunda Guerra Mundial, comprenden formaciones de zeolitas a menudo en grandes cantidades, en tobas vítreas, lechos secos de lagos salinos, en asociación con bentonita y en rocas con metamorfismo de bajo grado. Los depósitos sedimentarios, en algunas ocasiones son casi monominerálicos, pero en comparación con los cristales que se presentan en basaltos, los cristales en sedimentos y tobas, son muy pequeños.

Se centra la atención en las reacciones hidrotermales y de síntesis, gracias al papel del agua como un catalizador mineralógico, junto con las condiciones alcalinas.

En el año de 1937, resúmenes por Niggli y Morey y G. Morey y Morey e Ingerson, proporcionan información sobre su química hidrotermal y mineral ⁷.

Sin embargo, se tiene conocimiento de las zeolitas naturales desde hace mucho tiempo, como minerales secundarios que ocurren principalmente en relleno de vesículas y fisuras en rocas ígneas básicas, pero no es sino hasta que se introducen técnicas de investigación modernas, que se identifican como principales constituyentes de las rocas sedimentarias de origen volcánico (tobas híbridas) o de metamorfismo de bajo grado ⁶⁰.

Comunmente se presentan como cristales finos en el relleno de ciertas cavidades y grietas, en rocas ígneas de origen volcánico. Estas cavidades, se considera que se formaron por burbujas de los fluidos del magma madre y los cristales de zeolitas se desarrollan como un producto de la acción química de estos fluidos, sobre el magma, los que posteriormente se desplazan.

En general, las composiciones de importancia de las zeolitas, tienden a correlacionarse con las de la roca madre: las zeolitas con un mayor contenido de aluminio se asocian con rocas deficientes en sílice y las zeolitas más síliceas, con rocas altas en sílice.

Más de una especie zeolítica puede estar presente y en algunas ocasiones se observan evidencias de reemplazamiento lento de una zeolita por otra, más que de co-cristalización. Las zeolitas con este origen volcánico, se diseminan en las ocurrencias y por tanto, no son adecuadas para propósitos industriales ³.

En determinadas rocas ígneas, las zeolitas pueden ser primarias (Analcima), pero en la mayoría de los casos son secundarias, productos de alteración de feldespatos o feldespatoideos o producto de neosíntesis.

Existen como especie autigénica en ciertas rocas sedimentarias, en particular areniscas ¹¹.

Depósitos masivos ocurren como cristales muy pequeños, en algunos sedimentos y rocas metamórficas de bajo grado; algunos de estos depósitos son muy grandes. Las soluciones acuosas y normalmente alcalinas, actúan sobre las cenizas volcánicas que se depositan en los lagos, de tal manera que contribuyen en gran parte, a este tipo de zeolitización ³.

El principal agente activo en cada zeolitización masiva, es simplemente el calor, agua subterránea altamente salina del sistema lago-playa o la escasa alcalinidad del agua subterránea de los manantiales. El tiempo que se requiere es notablemente corto, desde un punto de vista geológico y se estima en unos pocos o cientos de miles de años.

Aparentemente cuando el vidrio volcánico cristaliza en presencia de agua subterránea, que contiene sodio y calcio, las zeolitas son comunmente el producto ³¹.

Generalmente las zeolitas se depositan de las últimas soluciones magmáticas, por medio de soluciones hidrotermales o se pueden formar durante la diagénesis. La mayoría, son producto de la alteración de feldespatos, feldespatoideos o vidrio volcánico. Existen especialmente, de manera común, como amígdalas, relleno de fracturas y relleno en otras cavidades, en una gran variedad de rocas, pero de manera especial, en los basaltos ¹⁰.

Actualmente, se tiene conocimiento de que las zeolitas naturales en su ocurrencia cubren gran parte de la superficie terrestre e incluyen los yacimientos marinos. Antiguamente, se consideraban típicas para ocurrir en las cavidades de los basaltos y rocas volcánicas, sin embargo, el uso de las técnicas de difracción con rayos X (XRD), que se utilizan para el examen de rocas sedimentarias de grano fino, permiten la identificación más exacta de las zeolitas, las cuales se forman por la alteración natural de las cenizas volcánicas, en ambientes alcalinos ⁶².

No obstante que se conocen como componentes menores en las cavidades de rocas ígneas basálticas o como relleno de venas en depósitos hidrotermales, la mayoría de las investigaciones conciernen a su ocurrencia en rocas sedimentarias.

El término "zeolita sedimentaria", denota a estos minerales como constituyentes significativos de las rocas sedimentarias, sin hacer caso de si las zeolitas se formaron en un ambiente realmente sedimentario (diagénesis) o durante el metamorfismo de bajo grado o como resultado de la actividad hidrotermal de baja

temperatura, mientras que las zeolitas se distribuyen de forma homogénea a través de la roca y no se agrupan en vetas, diques o geodas.

En este caso, la variedad mineral se limita, pero las cantidades pueden alcanzar millones de toneladas en un simple depósito. Por tanto, las aplicaciones industriales se dirigen hacia este tipo de productos ⁶⁷.

3.1 ORIGEN DE LAS ZEOLITAS

Dos clases de zeolitas naturales se reconocen, con base en su origen:

1) Zeolitas relacionadas a tefra

2) Zeolitas que se forman en lagos salinos alcalinos, libres del material de tefra

Las zeolitas de origen piroclástico, se forman de manera común por la reacción del vidrio volcánico con diferentes clases de agua:

a) Agua de lagos salinos alcalinos

b) Agua de mar

c) Agua dulce

d) Soluciones salinas intersticiales

Cuando las tobas se sepultan, se producen distintas zonas, producto del incremento de la temperatura, la cual desciende sucesivamente:

1) Vidrio fresco 2) Clinoptilolita 3) Analcima 4) Laumontita 5) Feldespatos

En esta secuencia, una clase de zeolita cambia a otra y finalmente a una forma estable de feldespato.

Las zeolitas que cristalizan en lagos salinos alcalinos, libres de material piroclástico o tefra, derivan su calcio localmente de los lagos. Un ejemplo, son los sedimentos del lago Natron, Tanzania, Africa ²⁶.

3.2 DIAGENESIS DE LAS ZEOLITAS

La mayoría de las zeolitas en rocas sedimentarias se forman durante el proceso de diagénesis, por la reacción de materiales aluminosilicatos con el agua de los poros. El vidrio volcánico silíceo, es el material aluminosilicatos que de forma más común sirve como precursor, sin embargo, otros materiales como los minerales arcillosos, plagioclasas, leucita y nefelina, también reaccionan de forma local para su formación. La disolución del vidrio

silíceo por medio del agua de los poros, proporciona los constituyentes necesarios para la formación de las zeolitas.

Deffeyes, enfatizó su formación durante la diagénesis, no por la devitrificación del vidrio en estado sólido, pero sí por la solución del vidrio y posterior precipitación de la solución.

Excepto por la Analcima, todas las zeolitas que ocurren en depósitos sedimentarios, que no se sepultan a profundidad o no se han expuesto a soluciones hidrotermales, parecen formarse directamente del material vítrico.

La relación de actividad entre los iones alcalinos y los iones hidrógeno y la actividad de la sílice, son los mayores parámetros químicos del agua de los poros, que controlan los procesos para que los minerales arcillosos, zeolitas o feldespatos, se formen a condiciones de presión y temperatura cercanas a la superficie. La formación de los feldespatos y las zeolitas, se ve favorecida sobre los minerales arcillosos, por el ion alcalino relativamente alto hacia las relaciones de actividad del ion hidrógeno y por la actividad también alta de la sílice.

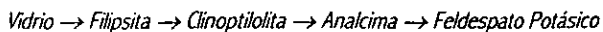
Respecto al ion altamente alcalino para la relación de actividad del ion hidrógeno, necesario para la formación de zeolitas en una toba vítrica silícica o sedimentos tobáceos, es suficiente con las simples características del agua original atrapada durante la sedimentación, en un lago salino alcalino. Las sales, cuya composición son de carbonato-bicarbonato de sodio, parecen ser particularmente efectivas en la alteración de vidrio silícico a zeolitas; estas sales comunmente presentan un pH de 9-10, lo que probablemente cuenta para la solubilidad relativamente alta del vidrio, también como para su alta solución.

Estudios sobre tobas que se depositan en lagos salinos alcalinos, relativamente jóvenes, en donde los análisis del agua son muy valiosos, muestran una fuerte correlación entre la salinidad y la mineralogía de los silicatos autigénicos.

Los sedimentos tobáceos que se depositan en lagos de agua dulce, contienen vidrio sin alterar o vidrio alterado a minerales arcillosos, principalmente montmorillonita. Estos sedimentos tobáceos depositados en lagos salinos, se alteran y ahora contienen zeolitas, feldespatos potásicos y searlesita. Las zeolitas silíceas alcalinas que ocurren en rocas sedimentarias tobáceas, parecen ser particularmente susceptibles a la alteración en ambientes diagénéticos, gracias a su estructura abierta ⁷⁰.

Hay (1976), afirma que las zeolitas se localizan en sedimentos volcánoclasticos originalmente ricos en vidrio volcánico, tanto de áreas continentales, como de fondo marino; las zeolitas más comunes de este tipo de depósito son: Analcima, Chabasita, Clinoptilolita, Erionita, Heulandita, Laumontita, Mordenita y los minerales del grupo de la Natrolita.

El proceso de diagénesis principia por la disolución del vidrio, el cual precipita posteriormente en esas cavidades a las zeolitas, a causa de la acción de las soluciones alcalinas. Las reacciones siguen el esquema siguiente ²³.



Gracias a la reactividad e inestabilidad química de sus constituyentes, las rocas piroclásticas son altamente susceptibles a la alteración diagénética. El vidrio se altera a arcilla mineral, especialmente esmectita, zeolitas, calcedonia, ópalo, cuarzo o a un material microcristalino.

Generalmente, el vidrio se encuentra únicamente en el Terciario Medio y en rocas jóvenes. Las zeolitas se encuentran casi ausentes en rocas del Paleozoico Inferior. Probablemente, las zeolitas antiguas alteran a feldespatos. Se reconocen en rocas sedimentarias del Paleozoico Medio a Holoceno, pero no en rocas de edades Precámbricas y de principios del Paleozoico ²⁶.

Los yacimientos de zeolitas que derivan de rocas sedimentarias de origen piroclástico, son producto de la reacción entre las cenizas volcánicas vítreas y aguas meteóricas o connatas salinas alcalinas ⁶⁰.

3.3 PARAGENESIS Y YACIMIENTOS

Las zeolitas ocurren típicamente en amígdalas o fisuras, principalmente en rocas ígneas básicas, también se localizan en venas y otros ambientes hidrotermales.

En algunas rocas ígneas ocurren como productos de alteración de aluminosilicatos, como los feldespatos o nefelina. Se conocen como minerales autigénicos en areniscas y otras rocas sedimentarias.

La llamada "Regla de Cornu", establece que una serie de zeolitas que cristalicen en un sistema con temperatura descendente, ellas aparecerán en el orden de hidratación ascendente.

Otra relación, es la que ocurre entre el contenido de sílice de las zeolitas y la disponibilidad de sílice libre.

Así, en venas y juntas de rocas que contienen cuarzo, las zeolitas típicas son Estilbita, Heulandita y Laumontita.

La secuencia en amígdalas basálticas, Mordenita, Heulandita, Estilbita, que se reportan en el sur de Brasil, es de hidratación ascendente en zeolitas ricas en sílice y ocurren en asociación con cuarzo, calcedonia y ópalo.

En cuanto a las zeolitas que se forman en depósitos sedimentarios, se originan principalmente a partir de vidrio volcánico silíceo, sin embargo, otros materiales como arcillas, feldespatos, feldespatoides y geles, también reaccionan localmente para formar zeolitas.

Las zeolitas autigénicas y los minerales silicatados asociados, pueden correlacionarse con los siguientes factores:

- a) Composición, tamaño de grano, permeabilidad y edad de la roca huésped*
- b) Composición del agua en los poros, incluyendo pH, salinidad y proporción de los iones disueltos*
- c) Profundidad de sepultamiento de la roca huésped*

Excepto Laumontita y posiblemente algo de Heulandita, las zeolitas comunes generalmente ocurren en rocas sedimentarias tobáceas, que no han sido sepultadas profundamente o expuestas a soluciones hidrotermales. La formación de la mayoría de las zeolitas en este tipo de yacimiento, se favorece por una relación alta de ion alcalino a ion hidrógeno y una actividad alta de la sílice en el agua de los poros ²³.

Con frecuencia, la serie completa de minerales ocurre en asociación con grandes cuerpos de rocas ígneas basálticas y diabásicas, que se conoce como la serie traprock.

Rara vez se presentan solas. La variedad de cuarzo violeta, amatista, es un asociado común y con frecuencia se le encuentra en cristales de alta calidad. La calcita es el mineral asociado más común. Amatista, calcita, cobre nativo, plata nativa, epidota, babingtonita y clorita, aunque características de la serie, se encuentran también en otras asociaciones ³¹.

Existen características de una facies metamórfica, de baja presión y temperatura, que se conoce como "Facies Zeolita"; también ocurre en algunas vetas metalíferas, especialmente cuando la ganga es calcita y en los depósitos de los manantiales termales.

Se asocian de manera común con calcita, prehnita, apophyllita y datolita. Son constituyentes abundantes de ciertas rocas sedimentarias, no comunes, como albeita y/o rocas piroclásticas, formadas por cenizas volcánicas, durante la diagénesis o el metamorfismo de bajo grado.

De la gran variedad de este grupo de minerales, aproximadamente unas 20 se registran como ocurrencias en rocas sedimentarias y sólo unas pocas constituyen la mayor parte de cada roca, dentro de éstas se incluyen: Analcima, Chabasita, Heulandita, Clinoptilolita y Laumontita ¹⁰.

3.4 GEOQUIMICA Y MINERALOGIA DE LAS ZEOLITAS NATURALES

a) Zeolitas en rocas volcánicas

Las primeras zeolitas minerales se observan en vesículas y fracturas, en basaltos. Las vesículas son producto de las burbujas que surgen durante el emplazamiento del líquido basáltico y las zeolitas, se forman durante la última precipitación, penetrando así en los basaltos.

En algunas ocurrencias más de un episodio de cristalización se presenta. En Sasbach, Kaisertuhl, Alemania, los cristales de Faujasita cubren las cavidades, antes de que ocurra el desarrollo de tobas de Filipsita. Filipsita y Faujasita varían en composición química de grano a grano y posteriormente, el ion cambiante puede modificar su composición primaria. La variación química se observa sobre distancias de centímetros o menos; algunos de amplia generalización, se aplican a regiones de cientos o miles de kilómetros, como en los flujos basálticos del norte de Irlanda e Islandia. En el norte de Irlanda, las zonas de zeolitas transgreden sistemáticamente a las capas basálticas, excepto en variaciones locales que se atribuyen a fallamientos de las rocas. Las zeolitas aparentemente cristalizan después y las zonas pueden resultar con temperaturas variables o variación química del agua de los poros. La composición del volumen de la roca huésped correlaciona con la de las zeolitas. Así, la Mordenita y otras zeolitas ricas en sílice, ocurren en rocas sobresaturadas en sílice, mientras Chabasita, Faujasita y Gmelinita y otras zeolitas pobres en sílice, ocurren en rocas de preferencia deficientes en sílice .

b) Zeolitas en sedimentos

Un gran volumen de zeolitas ocurren en ciertos sedimentos y rocas metamórficas de bajo grado, con un tamaño de grano cercano al límite óptico microscópico. Las técnicas de difracción con rayos X (XRD) y la microscopía electrónica, permiten la caracterización precisa y demuestran la existencia de depósitos enormes.

b. 1) Zeolitas sobre el fondo marino

Las zeolitas sobre el fondo marino, se desarrollan de desechos volcánicos, la mayoría ocurre como vidrio altamente reactivo. Mediante la expedición del Challenger, la Filipsita se reporta por vez primera en 1891 y se localiza en el lecho marino. Ocurre de preferencia en los núcleos superiores del Océano Pacífico, donde de manera local constituye más de la mitad de los sedimentos, mientras que la Clinoptilolita, ocurre a profundidad. La Clinoptilolita domina todos los núcleos del Océano Atlántico, mientras que la Clinoptilolita y Filipsita, son comparables en núcleos del Océano Índico. Filipsita tiende a ocurrir en depósitos jóvenes, más que la Clinoptilolita. La Clinoptilolita cuenta con una composición rica en sílice y tiende a ocurrir en sedimentos ricos en sílice, donde el pedernal es un acompañante común. Filipsita es más alcalina y tiende a ocurrir en arcillas que se depositan lentamente y en sedimentos ricos en cenizas volcánicas.

En general, la relación de zeolita a vidrio sin alterar, se incrementa con la edad y profundidad de sepultamiento.

b.2) Zeolitas que ocurren en lagos salinos alcalinos

Las zeolitas que ocurren comúnmente en depósitos de lagos salinos alcalinos, son producto de la alteración de desechos volcánicos, especialmente vidrio inestable. También ocurren en suelos alcalinos, en climas áridos. Estos ambientes se caracterizan por un pH alto (cerca de 9.4) y salinidades muy altas (asociados con carbonato de sodio y boratos).

Las zeolitas cristalizan en ambientes adecuados, como lagos salinos del oeste de los Estados Unidos y este de África (lagos Searles y China, California; lago Natron, Tanzania; lago Magadi, Kenia).

Sin embargo, la mayoría de los depósitos resultan de la depositación a través de millones de años y producen yacimientos superiores a los cientos de metros de espesor, con proporciones bastante variables de minerales en los distintos yacimientos, como producto de la actividad volcánica intermitente, localización geográfica y química de lagos efímeros.

Sedimentos recientes, cercanos a la superficie, contienen aproximadamente más del 33% de zeolitas. Analcima, es la zeolita más común en estos ambientes, pero Filipsita, Erionita, Chabasita y Clinoptilolita, también se presentan. En algunos yacimientos, los sedimentos pueden estar compuestos casi en su totalidad por zeolitas y en otros existe sólo una variedad. Semejantes depósitos, son particularmente útiles para la explotación comercial.

b.3) Zeolitas en presencia de yacimientos tobáceos

Las zeolitas en presencia de yacimientos tobáceos (originalmente compuestos por cenizas volcánicas), alcanzan espesores de varios kilómetros en ciertas áreas continentales, lejos del mar. Dichas tobas, no marinas, son abundantes en Basin y Range Province del oeste de los Estados Unidos, por ejemplo la Formación John Day, Oregon, contiene zeolitas, principalmente Clinoptilolita de un kilómetro de espesor, sobre una área de más de 3000 Km².

Se incrementa con la profundidad y el tiempo, la transformación de cenizas a zeolitas.

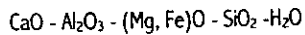
Tiende a correlacionarse el tipo de zeolita y su composición química, con la química de los desechos volcánicos y la química del agua subterránea. Las zeolitas más comunes son: Analcima, Chabasita, Clinoptilolita, Erionita, Mordenita y Filipsita.

Con el incremento de la profundidad, el vidrio se sustituye por zeolitas ricas en agua, sobre una escala de aproximadamente 1 Km. A profundidades mayores, estas zeolitas ricas en agua tienden a sustituirse por zeolitas pobres en agua o por feldspatos anhidridos. El porcentaje de zeolitas ricas en agua tiende a decrecer

con el incremento de la edad de los sedimentos, así la Analcima tiende a reemplazar a las zeolitas ricas en agua. Una situación más compleja involucra a los mayores geosinclinales en las márgenes activas de los continentes. Estos yacimientos sedimentarios reciben abundantes clases de desechos. Las grandes fuerzas tectónicas causan una deformación mayor y un fuerte metamorfismo en los yacimientos.

Heulandita y Analcima, son comunes en los primeros 6 Km de algunos geosinclinales, mientras que la Laumontita se favorece por las grandes profundidades.

Coombs, concluye que Analcima, Wairakita, Mordenita, Heulandita y Laumontita ocurren casi repetidamente en asociación con otros minerales, en el sistema siguiente:



c) Zeolitas de rocas metamorfoseadas y metasomatizadas

En contraste con los depósitos cercanos a la superficie, se encuentran los depósitos que se localizan a profundidad y que experimentan metamorfismo prolongado de bajo grado y metasomatismo. Se complica por los efectos de deformación de la corteza terrestre, desde erosión diferencial, actividad volcánica y movimientos relativos a la corteza terrestre y manto.

En general, los vidrios volcánicos reaccionan antes que los silicatos anhídridos ⁷³.

IV. DISTRIBUCION DE LAS ZEOLITAS EN LOS DIFERENTES AMBIENTES GEOLOGICOS

Las zeolitas minerales se localizan en la naturaleza en diversos ambientes geológicos y de todas las edades. Su formación depende principalmente de la interrelación de los factores fisicoquímicos y del tiempo, sobre las cenizas volcánicas vítreas de composición intermedia a ácida, así como de materiales arcillosos montmorilloníticos o de arcillas con sílice microcristalino y feldespatos ⁶¹.

Las zeolitas se observan primeramente en basaltos alterados por la acción hidrotermal. Reportes a finales del siglo XIX registran su ocurrencia en tobas sedimentarias y sedimentos marinos. Existen evidencias de zeolitas a menudo en grandes cantidades en tobas vítreas, lechos secos de lagos salinos, en asociación con bentonita y en rocas con metamorfismo de bajo grado ⁷.

Anteriormente, se consideraban de ocurrencia típica en las cavidades de los basaltos y las rocas volcánicas, sin embargo, el uso de técnicas de difracción con rayos X, permite la identificación más exacta de las zeolitas en rocas sedimentarias de grano muy fino, en donde éstas se forman por la alteración natural de cenizas volcánicas, en ambientes alcalinos ⁶².

No sólo se distribuyen en las vesículas y cavidades de las rocas ígneas basálticas, se reconocen como uno de los mayores grupos de silicatos autigénicos, en rocas sedimentarias de origen volcánico ⁵¹.

La ocurrencia de zeolitas en varios tipos de rocas, se utiliza para definir la zona de metamorfismo regional de bajo grado, conocida como "facies zeolita" ³⁷.

Se forman en la naturaleza bajo condiciones en las cuales el agua se encuentra presente en cantidades considerables, a menudo a temperaturas elevadas y bajo condiciones hidrotermales ⁴.

Ocurren en rocas que se depositan en diversos ambientes geológicos y edades y las clasifican Sheppard, Mumpton (1973), Munson y Sheppard (1974), Mumpton (1976), con base en su localización geológica, composición mineral y origen.

Los depósitos en los que se les clasifica, son los siguientes ^{51, 60}.

- a) *Depósitos que se forman de materiales volcánicos, en sistemas "cerrados" de lagos salinos*
- b) *Depósitos que se forman en sistemas "abiertos" en lagos de agua dulce o subterránea*
- c) *Depósitos que se forman en ambientes marinos*
- d) *Depósitos que se forman por metamorfismo de sepultamiento de bajo grado*
- e) *Depósitos que se forman por la actividad hidrotermal o manantiales termales*

f) Depósitos que se forman de restos volcánicos o minerales arcillosos en suelos alcalinos

g) Depósitos que se forman sin evidencias directas de precursores volcánicos

Los yacimientos de interés comercial, son los tres primeros, por su volumen.

En las rocas sedimentarias, las zeolitas más comunes son: Analcima, Chabasita, Erionita, Heulandita, Laumontita, Mordenita, Filipsita y Wairakita, siendo la Clinoptilolita, la número uno en abundancia. Excepto por Heulandita, Laumontita y Wairakita, las zeolitas sedimentarias son generalmente alcalinas y más síliceas que sus contrapartes ígneas ⁵¹.

Son constituyentes menores en los sedimentos marinos y lacustres; de manera común ocurren variedades de Filipsita y Clinoptilolita. Otras zeolitas que ocurren más raramente en ambientes subacuáticos, incluye Harmotoma y Analcima y en menor cantidad Chabasita, Erionita, Gmelinita, Laumontita, Mordenita, Thaumassita y Thomsonita ²².

La mayoría de las zeolitas en depósitos marinos y no-marinos de agua dulce, ocurren en edades del Cenozoico y Mesozoico.

La ocurrencia de zeolitas en depósitos marinos sobre el continente, se clasifican principalmente en 5 tipos ³²:

a) Diagénesis de sepultamiento

b) Metamorfismo de contacto

c) Alteración hidrotermal

d) Alteración hidrotermal submarina

e) Alteración por la penetración de agua subterránea

En resumen, las zeolitas cristalizan en ambientes ricos en agua, bajo un amplio intervalo de temperaturas. La mayoría de ellas en un ambiente de baja presión.

Los diminutos cristales que se forman a temperaturas bajas (4° a 40°C), requieren de largos periodos, algunas veces millones de años, para cristalizar. Grandes cristales de los mismos minerales, pueden cristalizar a temperaturas altas (40° a 200°C, rara vez mayor), en unos pocos meses o años ⁷⁷.

4.1 TIPOS GENÉTICOS DE LOS DEPOSITOS DE ZEOLITAS

Inicialmente, los cristales de zeolitas se conocían en forma de drusas, en las cavidades de las rocas volcánicas. Sin embargo, los más grandes depósitos se desarrollan principalmente por la alteración del vidrio volcánico bajo la acción de las aguas subterráneas, de origen atmosférico (tipo 1, depósitos formados en un sistema

abierto) o por la acción de aguas connatas de lagos salinos, dentro de los cuales se depositan las cenizas volcánicas (tipo 2, depósito formado en un sistema cerrado).

Las zeolitas de otro tipo genético se deben a la actividad hidrotermal (tipo 3) en asociación con:

a) *Depósitos minerales, por ejemplo, el depósito Tintic (Utah, U.S.A)*

b) *En asociación con aguas termales recientes, sin minerales, por ejemplo, en Yellowstone Park (U.S.A.), Wairakei (Nueva Zelanda) y Onikobe (Japón); los depósitos de este tipo muestran una zonación hacia abajo, con zonas de Mordenita, Laumontita y Wairakita.*

En depósitos que se desarrollan en los estados iniciales del metamorfismo (Tipo 4), con profundidad de sepultamiento de sedimentos (4-10 Km), ocurren las siguientes asociaciones de zeolitas (de acuerdo al incremento de profundidad y decremento de hidratación):

Clinoptilolita+Heulandita+Analcima; Laumontita+Albita; (Wairakita); Prehnita+Pumpelita+Albita (asociación mineral de la facies metamórfica esquistos verdes, hacia abajo)

Otro tipo genético (tipo 5), son las zeolitas que se originan por intemperismo en suelos salinos (Analcima, Chabasita, Natrolita, Filipsita).

Los depósitos marinos profundos (Tipo 6), contienen por ejemplo Filipsita en arcillas rojas, en el Océano Pacífico.

Los más importantes económicamente, son los dos primeros tipos de depósitos estratiformes de zeolitas. Los primeros tipos de yacimientos, que se forman por hidrólisis de vidrios silíceos en amplios depósitos de tobas, muestran de manera usual, una zonación vertical bien definida (en dirección hacia abajo):

vidrio con agrupaciones de Chabasita; Clinoptilolita; Mordenita; Analcima.

Depósitos del segundo tipo, se desarrollan en las tobas durante la diagénesis, en lagos salinos que contienen iones de CO_3^{2-} y HCO_3^- y con un pH de aproximadamente 9.

Bajo estas condiciones, el vidrio se descompone en forma repentina, dando lugar a las zeolitas ³⁹.

4.2 ORIGEN DE LAS ZEOLITAS

Las zeolitas se forman en ambientes ricos en agua, generalmente a temperaturas entre 4° y 200°C y a baja presión. La relación Si/Al y pH de la solución, son las variables principales que controlan el tipo de estructura zeolítica por cristalizar. En cuanto a la abundancia de los iones cambiabiles (Ca, Na, Mg, K, Ba, Sr, Li, Cs) en la solución, cuentan con menor significado en el control de la cristalización de las zeolitas.

Cuando se disuelve el vidrio volcánico en una roca vesicular, produce una solución en las cavidades, con un contenido de sílice un poco más bajo que el del vidrio. La cristalización de las arcillas eleva el pH de la solución (empieza a ser más básica), disminuye la cantidad de aluminio y crea las condiciones necesarias para que las zeolitas cristalicen.

Cristales pequeños de zeolitas que se forman a bajas temperaturas (4 a 40°C), requieren de largos periodos, algunas veces millones de años, para cristalizar. Cristales grandes de los mismos minerales, cristalizan a temperaturas altas (40° a 200°C, rara vez mayor), en unos pocos meses o años.

Se forman a bajas temperaturas, por la alteración de cenizas volcánicas y grandes materiales piroclásticos, sobre la superficie terrestre, en lagos de agua dulce, mares poco profundos, lagos salinos alcalinos y en sedimentos marinos profundos.

A bajas temperaturas, la alteración de vidrio volcánico, en lagos salinos alcalinos y sobre la superficie terrestre, produce Filipsita, Erionita y Heulandita, las que de manera común se reemplazan por Analcima y Feldespatos Potásicos, producto del incremento en la concentración iónica y el pH.

Respecto a las zeolitas que cristalizan de soluciones hidrotermales, rara vez se desarrollan a expensas de un antiguo mineral. La relación Si/Al y el contenido iónico (Ca, Na, Li, Sr, Ba, Mg) de la solución, cambian cuando una zeolita cristaliza, para producir una solución con diferente relación Si/Al y contenido iónico.

En cuanto a las zeolitas que se forman a temperaturas altas, se localizan en aguas hidrotermales de manantiales termales sobre los continentes y en salidas de fumarolas negras (black smoker vents) bajo los océanos y en amplias regiones que se calientan por soluciones hidrotermales o metamorfismo de sepultamiento.

A temperaturas altas, las zeolitas se forman por el enfriamiento de flujos volcánicos, últimas fases en pegmatitas y cavidades miarolíticas en plutones y como fenocristales en los magmas basálticos.

4.2.1. Origen de las zeolitas a temperaturas bajas (4 a 40°C)

Los eventos volcánicos explosivos producen grandes cantidades de cenizas con vidrio, que se transportan y depositan por el viento y gruesas capas de depósitos de materiales piroclásticos, que forman tobas sueltas o consolidadas. El vidrio en las cenizas y materiales piroclásticos, se altera mediante diferentes procesos, ya sea que se depositen sobre la superficie terrestre, lagos de agua dulce o mares poco profundos, dentro de lagos salinos alcalinos o dentro del océano.

A continuación se describen estos procesos, junto con sus características más importantes y el tipo de asociación zeolítica que produce.

4.2.1.1. Superficie terrestre

Las zeolitas se forman como producto del movimiento de aguas meteóricas o subterráneas, que se mueven hacia abajo, a través de gruesos estratos de cenizas volcánicas o depósitos piroclásticos, que solidifican sobre la superficie terrestre, dentro de lagos de agua dulce o dentro de un ambiente marino poco profundo.

Este proceso se refiere a un sistema hidrológico abierto, ya que el agua desciende a través de la roca, cambia la composición y precipitan las zeolitas y otros minerales y posteriormente fluye fuera de la unidad rocosa.

Gran parte de los depósitos de tobas del Mioceno y Plioceno, en los Estados Unidos, derivan de explosiones volcánicas de riolitas o andesitas, para producir cenizas con vidrio. Estas cenizas se transportan por el aire sobre la superficie terrestre, donde se retrabajan por corrientes, lagos poco profundos de agua dulce o el viento.

Los depósitos de tobas volcánicas ricas en sílice, con composición riolítica o andesítica, que se presentan abajo de los de 500 m de espesor, no desarrollan zeolitas, pero los gruesos depósitos de tobas que se extienden por algunos cientos de kilómetros de amplitud, pueden contener más del 90% de Heulandita rica en sílice (Clinoptilolita). Dichos depósitos son de considerable significado económico.

Las especies zeolíticas presentes en tobas volcánicas alteradas, se controlan por la composición de la ceniza.

En las tobas ricas en sílice, que se derivan de andesitas o riolitas, la Heulandita rica en sílice (Clinoptilolita) y Mordenita, son las zeolitas de mayor importancia, con cantidades menores de Filipsita, Analcima y Feldespato Potásico, a niveles profundos. Tobas con composición traquítica se alteran a Chabasita y Filipsita.

Respecto a las tobas bajas en sílice y piroclastos con composición basáltica, producen Filipsita, Natrolita, Gonnardita, Analcima, Chabasita, y raramente Faujasita y Gismondina.

Las cenizas volcánicas y los depósitos piroclásticos, muestran una zonación vertical (fig. 9) que refleja el cambio químico de las aguas meteóricas, moviéndose hacia abajo a través de los depósitos. El agua de la

superficie se infiltra dentro de la toba y mediante hidrólisis produce iones hidrógeno que elevan el pH y enriquecen la solución en sodio, potasio y silicio, a lo largo y hacia abajo del patrón de flujo.

Una gran cantidad del vidrio se altera a minerales arcillosos, que liberan iones hidrógeno, adicionales al agua subterránea. Posteriormente, pasan a través de espesores considerables de cenizas, el pH se eleva a 9.5; a este pH la solución disuelve rápidamente el vidrio dentro de la ceniza, produce numerosas cavidades de disolución, seguido por la precipitación de las zeolitas, a menudo Heulandita rica en sílice .

Con respecto a la profundidad en las tobas zeolíticas, las primeras zeolitas que se forman reaccionan con la solución para producir Analcima y con menor frecuencia, feldespato potásico.

4.2.1.2. Lagos salinos alcalinos

Uno de los tipos de depósitos más sobresalientes, es el que se refiere a las cuencas hidrográficas cerradas o depósitos de lagos salinos alcalinos. Las zeolitas representan los mayores productos diagénéticos en los lagos salinos.

Se identifica este tipo de depósitos en 1920, sin embargo, hasta finales de 1950, estas ocurrencias se consideraron raras. Actualmente representan un ambiente ideal para la formación de zeolitas, especialmente: Analcima, Clinoptilolita, Filipsita, Erionita, Chabasita y Mordenita.

Estos depósitos son producto de la reacción del vidrio volcánico con el agua connata, que se atrapa durante la sedimentación, en un lago salino alcalino. La mayoría de estos lagos salinos alcalinos, resultan de un ambiente geológico especial, que se caracteriza por bloques o fallamientos de rift.

Generalmente éstos eventos tectónicos sobre el continente, tienen dos importantes consecuencias regionales: vulcanismo y cuencas hidrográficas cerradas.

El vulcanismo, produce una abundancia de material piroclástico vítreo y las cuencas hidrográficas cerradas, especialmente donde la evaporación excede a la precipitación, desarrollan fluidos salinos y alcalinos. La combinación de material volcánico altamente reactivo y las soluciones alcalinas, también reaccionan de manera local, para formar zeolitas.

Una de las características principales que distingue a este tipo de depósito, es la zonación lateral de las facies minerales diagénéticas. Sin embargo, los depósitos de zeolitas de tipo hidrotermal, metamorfismo de sepultamiento y sistema de tipo abierto, de manera común muestran una zonación mineral vertical, no lateral.

De manera general, existe una zonación lateral en dirección a la cuenca, que se constituye de vidrio sin alterar a zeolitas síliceas alcalinas, Analcima y a feldespatos potásicos. En cuanto al patrón de distribución, se debe probablemente a la zonación química que existe en el terreno, lago y agua intersticial, durante la deposición de las rocas tobáceas.

Las reacciones importantes que producen estos patrones durante la diagénesis son las siguientes:

- 1) Vidrio → Zeolitas silíceas alcalinas
- 2) Zeolitas silíceas alcalinas → Analcima
- 3) Analcima → Feldespatos Potásicos
- 4) Zeolitas silíceas alcalinas → Feldespatos Potásicos

Algunos de los factores químicos de gran significado sobre estas reacciones, son: relación del catión, pH, relaciones Si/Al, actividad de la sílice, actividad del agua y salinidad ⁷⁵.

Las zeolitas se forman a través de la reacción del vidrio volcánico, que se deposita dentro de la cuenca de los lagos, con la salmuera del lago. Un arreglo zonal de varios productos diagénéticos refleja el gradiente de salinidad lateral. Las áreas de la periferia se caracterizan por la presencia de vidrio sin alterar. Se rodean por una zona de zeolitas, seguidos por Analcima y muy en el centro por feldespatos potásicos. Este tipo de zonación se observa en el Lago Tecopa, en California, Estados Unidos (figura 10) ⁴⁰.

Las cenizas volcánicas que caen dentro de los lagos salinos alcalinos (contienen sodio y potasio) en cuencas cerradas, dentro de regiones áridas o semiáridas, como en el oeste de los Estados Unidos, se alteran lentamente mediante el agua rica en minerales a zeolitas, en un periodo de aproximadamente 1,000 a 10,000 años.

Este tipo de ocurrencia se forma en sistemas hidrológicos cerrados, porque el agua que entra al lago únicamente puede salir mediante la evaporación.

Los depósitos de zeolitas, producto de la alteración del vidrio en las cenizas volcánicas, dentro de los lagos salinos alcalinos, se observan con una zonación, desde la orilla del antiguo lago hacia el centro y reflejan así, sus diferencias en la composición química y el pH del agua en el lago (figura 11) Las cenizas que caen en la orilla del lago, no se alteran. Cerca de la orilla del lago, donde el agua es menos salina, sólo vidrio y arcilla se localizan.

Cuando el agua empieza a ser más salina y el pH se incrementa a 8.5, se forman Filipsita, Clinoptilolita, Erionita y Chabasita. Próximo al centro del lago, donde el agua es altamente salina, con un pH=9 a 10, domina Analcima, feldespato potásico, trona y borosilicatos.

En los lagos salinos alcalinos, las salmueras son muy ricas en sodio, potasio, bicarbonato-carbonato, cloruro y sulfato, con una ausencia casi total de magnesio y calcio.

Las relaciones Na/K y Si/Al de la solución, controlan las relaciones Na/K y Si/Al de las zeolitas que se forman dentro del lago.

Analcima se forma a un pH alto, por disolución de Filipsita, Erionita, Chabasita o Heulandita rica en sílice , que cristalizan cuando la solución es menos salina.

Filipsita rica en sodio y potasio y Erionita, son las zeolitas más comunes en los depósitos de lagos salinos alcalinos; Analcima, Chabasita rica en sodio, Heulandita rica en sílice (Clinoptilolita)-potasio-sodio y Mordenita, son comunes y Ferrierita, Merlinoita y Harmotoma, son raras. La arcilla es común cerca de la orilla del lago, donde el pH es casi neutro, pero cerca del centro del lago se localizan los feldspatos ricos en potasio, carbonatos, cuarzo, fluorita, dawsonita, trona, nahcolita, pirsonita, gaylussita, searlesita y halita.

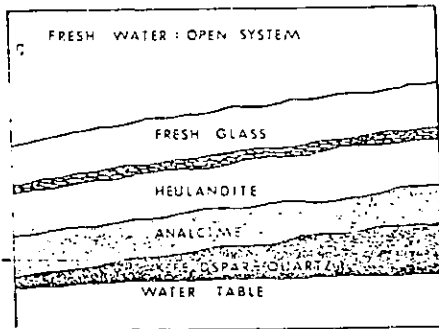


Figura 9. El agua de la superficie se mueve hacia abajo, a través de gruesas capas de cenizas volcánicas incrementando el pH, hasta disolver el vidrio y posteriormente cristaliza Heulandita. Analcima y feldespatos potásicos, se forman a profundidad en las cenizas, hasta que el agua alcanza el nivel freático, donde fluye fuera del sistema (Tschernich W. R., 1992. Zeolites of the world. Geoscience Press. Inc.)

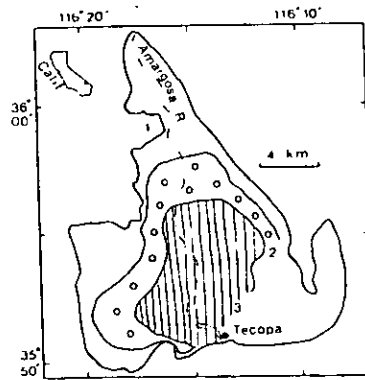


Figura 10. Zonación mineral en las tobas del Pleistoceno del lago Tecopa, Estados Unidos: puntos (1) vidrio sin alterar; círculos (2) zeolitas; líneas (3) feldespatos potásicos (Larsen G. and Chilingar G. V., 1983. Diagenesis in sediments and sedimentary rocks. 2. Elsevier Scientific Publishing Company)

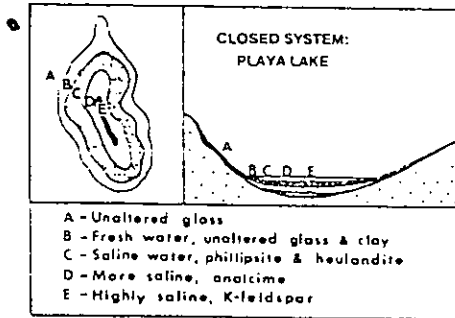


Figura 11. Las cenizas volcánicas sin alterar, sobre la superficie terrestre, empiezan a incrementar su alteración con el incremento del pH del agua, dentro de un lago salino alcalino. Phillipsita y Heulandita, se forman cerca de la orilla del lago y Analcima y feldespatos potásicos cerca del centro, donde la salmuera se concentra más.
 (Tschernich W. R., 1992. Zeolites of the world. Geoscience Press Inc.)

Zeolitas marinas profundas

Bonatti (1963), demostró que en el Océano Pacífico la Filipsita es una de las zeolitas minerales más abundantes; en áreas extensas se presenta en concentraciones de más del 50%.

Las zeolitas se encuentran entre los más importantes minerales diagénéticos, en sedimentos pelágicos de grano fino.

Filipsita y Clinoptilolita, representan las zeolitas más comunes en los sedimentos marinos profundos.

Algunos de estos depósitos alcanzan de 100 a 600 m de espesor. Analcima, también ocurren en cantidades significativas. Filipsita se asocia con sedimentos argiláceos, volcánicos y silíceos, ocurre en áreas y sedimentos con grados lentos de sedimentación, a profundidad superficial, en los sedimentos y en sedimentos muy jóvenes; se asocia de manera común con esmectita.

Mientras que la Filipsita domina en sedimentos marinos profundos jóvenes, la Clinoptilolita es más abundante en muestras del Eoceno y Cretácico. Más del 80% de las ocurrencias de Clinoptilolita se reportan en arcillas marrón y sedimentos ricos en microfósiles, antes que en depósitos de cenizas, lo que sugiere que las cenizas volcánicas no son un requisito previo para su formación en los depósitos marinos profundos. Filipsita, probablemente se forma como una fase metaestable deficiente en sílice, en los poros de los fluidos marinos y se reemplaza eventualmente por Clinoptilolita.

El tiempo parece tener un control más importante sobre esta reacción, que la profundidad de sepultamiento de la concentración de sílice en los poros de los fluidos. Algo de Clinoptilolita se puede formar por la disolución de microfósiles silíceos y arcillas minerales, en ausencia de vidrio volcánico.

Sin embargo, ciertas zeolitas marinas profundas, producto de la alteración de cenizas volcánicas de grano fino, se localizan en los sedimentos oceánicos, la mayoría derivan de la reacción entre limos ricos en fósiles que contienen radiolarios y agua del mar. Las reacciones del agua del mar con los fósiles ricos en sílice, incrementan el contenido de sílice y el pH del agua. Por el bajo contenido de sílice del agua de los poros, la Filipsita es la primera en formarse, antes que la Heulandita rica en sílice.

La cristalización en éste ambiente de baja temperatura, toma aproximadamente 150,000 a 10 millones de años, para la formación de Filipsita.

En ésta zeolita domina el potasio, con sodio, calcio y magnesio y cantidades pequeñas de bario; se forma como una fase metaestable dentro de unos pocos centímetros del contacto del agua de los sedimentos, a una presión inferior de los 0.7 Kb y baja temperatura (abajo de 4° a 34°C), sobre el fondo oceánico (figura 12).

En un lapso de millones de años, la Filipsita, sílice biogénico y el agua, reaccionan para formar la Heulandita rica en sílice, en los sedimentos profundos. Los cristales de Heulandita rica en sílice se presentan con más de

0.04 mm de longitud y son ricos en potasio y sodio. Aproximadamente toma un adicional de 100 millones de años para que la Filipsita y Heulandita se alteren a Analcima y aún más, para transformarse a feldespato potásico.

Filipsita, constituye más del 80% de los sedimentos dentro de los océanos Pacífico e Índico, mientras que la Heulandita rica en sílice, es más abundante en el océano Atlántico. Erionita, Laumontita y Mordenita, rara vez se localizan.

De acuerdo a Petzing y Chester (1979), el factor dominante que controla la formación de las zeolitas, es la relación Si/Al del material precursor.

Zeolitas bajas en sílice, como Filipsita, se forman por el rompimiento rápido del vidrio básicamente alcalino y es más abundante en sedimentos oceánicos jóvenes, mientras que la zeolita alta en sílice, Clinoptilolita, se forma por el rompimiento lento del vidrio ácido y es más abundante.

La disolución en los sedimentos de organismos síliceos, puede producir un enriquecimiento local de sílice en el agua de mar, que incrementa las relaciones Si/Al y promueve así la formación de Clinoptilolita.

Mertinoita se localiza con plagioclasas, Estilbita, Chabasita y cuarzo, en nódulos de manganeso, en el sur del ridge de la India, en el este de la isla Kerguelen y en el océano Índico.

Filipsita se encuentra también en nódulos de manganeso ^{40,77}.

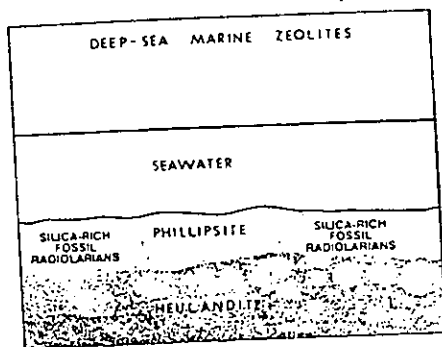


Figura 12. La filipsita se forma muy lentamente, por una reacción de los fósiles ricos en sílice en los lodos del suelo oceánico. Durante millones de años Filipsita se transforma a Heulandita (Tschermich W. R., 1992. Zeolites of the world. Geoscience Press. Inc.)

4.2.2. Origen de las zeolitas a temperaturas altas (40° a 250°C, rara vez mayor)

Cuando se incrementa la temperatura en una solución, las reacciones químicas proceden a una reacción rápida; la lixiviación de iones de las rocas preexistentes se encuentran a una velocidad máxima y las zeolitas cristalizan a pasos acelerados.

La fuente de calor, proviene de los grandes cuerpos magmáticos cercanos a la superficie de la corteza terrestre o de rocas volcánicas fundidas sobre la superficie. Por tanto, la mayoría de las zeolitas cristalizan en forma rápida a temperaturas entre 40° y 250°C y unas pocas especies cristalizan a temperaturas tan altas como 400° y 650°C.

El agua necesaria para la cristalización, se origina principalmente de las aguas meteóricas (agua de la superficie) que fluyen hacia abajo dentro de las rocas y se calienta a profundidad por el calor de las rocas circundantes. De manera menos común, se origina como un fluido primario, que se expela de magmas graníticos cristalizados o como parte de minerales que experimentan metamorfismo.

A continuación, se describen los principales procesos que intervienen para la formación de zeolitas relacionadas a altas temperaturas.

4.2.2.1 Enfriamiento de un flujo volcánico

A medida que la lava fluida, homogénea y a muy alta temperatura, se enfríase, aparecerían primero cristales sin silicatos, como los cristales de Magnetita (Fe_3O_4). Más tarde, se detecta la formación de ortosilicatos, como el Olivino (Mg_2SiO_4 con contenido variable de Fe_2SiO_4) y de manera secuencial se presentan los metasilicatos y los feldespatos. Un ejemplo es la ortoclasa ($KAlSi_3O_8$, con contenido pequeño de Na y Ca), el cuarzo (SiO_2) como mineral primario y mezclas de minerales como en el granito (cuarzo, feldespato y mica).

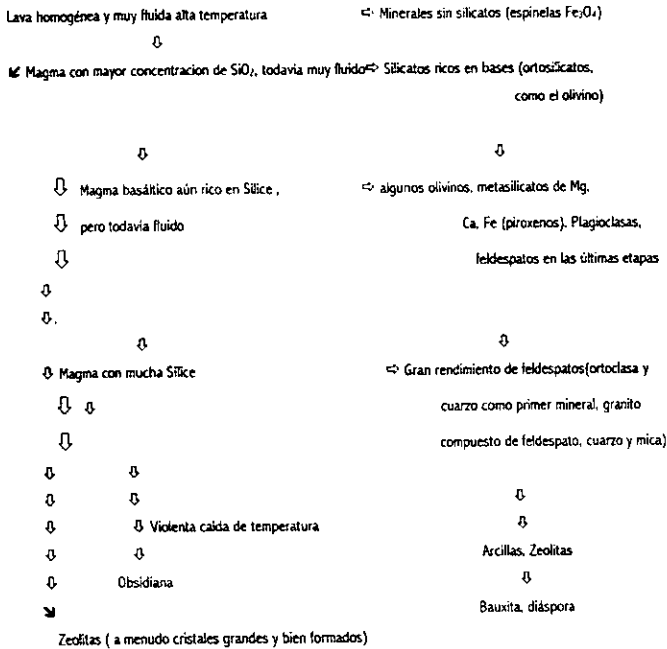
En condiciones particulares, estos últimos sólidos dan origen a las arcillas, zeolitas y a la larga a alúminas, como la bauxita. Cuando el enfriamiento fuese tal, que la lava cristalizase lo suficiente como para dar un magma basáltico rico en álcalis, probablemente se formarían zeolitas, por medios acuosos salinos y alcalinos.

La "zeolitización" también se provoca mediante una caída súbita de la temperatura en una lava basáltica ¹³.

El diagrama siguiente muestra lo dicho anteriormente.

Diagrama 1.- Formacion de las zeolitas en la naturaleza.

Formación de Zeolitas en la naturaleza



Dentro de un flujo volcánico caliente, especies finas de zeolitas volcánicas pueden cristalizar, cuando se enfría de un estado fundido, si el agua se encuentra presente.

Cuando una roca volcánica fundida se pone en contacto con agua (ríos, lagos o superficie húmeda), la base del flujo se reprime para formar vidrio, burbujas de gas y vesículas congeladas dentro, y brechas o el desarrollo de almohadas

Gracias a los numerosos espacios abiertos en la base del flujo, se forman patrones de circulación para los fluidos calientes. El vidrio en la base del flujo se altera mucho más fácilmente, que las rocas microcristalinas en las partes superiores del mismo, además la base del flujo proporciona la fuente de elementos necesarios para formar minerales arcillosos y zeolitas. El vidrio y el olivino en las rocas calientes, son los primeros en alterarse, mientras que las plagioclasas se alteran ligeramente o no se ven afectadas.

Se liberan dentro de la solución los iones sodio, magnesio, potasio, calcio y silicio, mientras que titanio, aluminio y hierro, permanecen. Con tan intensa alteración, todo el sodio y el calcio se remueven de la base del flujo y se mueven hacia arriba, dentro de las cavidades, en la porción media del flujo.

Las zonas de zeolitas dentro de un flujo, dependen de los siguientes factores principalmente:

- 1 - *Historia del enfriamiento del flujo*
- 2 - *Incremento o decremento de la cantidad de aguas meteóricas que entran al sistema*
- 3 - *Densidad de la roca*
- 4 - *Presencia o ausencia de patrones para la migración de los fluidos*
- 5 - *Recubrimiento del flujo mediante flujos adicionales, antes de que el fluido lento se enfríe*
- 6 - *Diferencias en ambientes químicos entre las cavidades interconectadas abiertas y vesículas aisladas*
- 7 - *Presencia de bióxido de carbono*
- 8 - *Composición inicial del vidrio*
- 9 - *Transferencia de iones en la solución, a lo largo de las porciones porosas del flujo, para depositarse en otra área más caliente o fría.*

Al momento de alterarse el vidrio volcánico, se produce primero una solución que tiene una relación Si/Al y composición química cercana a la del vidrio. Son comunes como cationes en la solución, magnesio, hierro, silicio, aluminio, sodio, calcio y potasio. Arcillas ricas en magnesio-hierro, forman cubiertas verde oscuro a negras en las cavidades o venas y remueven el magnesio y hierro de la solución. El fluido resultante es ahora rico en aluminio, silicio, sodio, calcio y potasio y puede cristalizar en zeolitas cuando la temperatura descienda, en una secuencia general controlada por un decremento en el contenido de sílice, por ejemplo:

Arcilla > Filipsita > Chabasita o arcilla > Levyna-Offretita > Mesolita-Escolecita-Thomsonita > Chabasita o arcilla > Heulandita-Mordenita > Estilbita > Escolecita-Mesolita > Chabasita.

Los espacios abiertos que se interconectan en la base del flujo, permiten que circulen los fluidos y se mezclen para presentar una composición química y pH uniforme. Los minerales en esta área son generalmente los mismos en todos los espacios abiertos. En las porciones densas del flujo, cada cavidad se aísla y actúa de manera independiente de las otras. Las soluciones calientes penetran lentamente a la roca y llenan estas cavidades; después de llenarse las cavidades, los fluidos empiezan a estacionarse.

Para que se formen las zeolitas en las cavidades aisladas, los elementos necesarios derivan de las paredes de la cavidad.

Estos bordes o halos de alteración de las rocas porosas alteradas y minerales arcillosos, son de unos pocos milímetros a varios centímetros de amplitud y se presentan en colores gris, marrón, negro o rojo (figura 13).

Aunque la temperatura de los fluidos es casi la misma en todas las cavidades, pequeñas diferencias en el pH, composición del catión y relación Si/Al, producen mineralizaciones ligeramente diferentes o una falta de ella. El fluido en todas las cavidades experimenta el mismo decremento de temperatura; además los minerales cristalizan en el mismo orden, sin embargo, algunas especies pueden estar ausentes en ciertas cavidades, por contar con componentes químicos insuficientes.

Robert et al. (1988), afirman que las zeolitas se producen del enfriamiento de un flujo volcánico, que precede del desarrollo de juntas columnares; los minerales arcillosos y las zeolitas no se encuentran sobre la superficie de las juntas. En la mayoría de los casos, las juntas columnares de lavas ocurren rápidamente, después de la solidificación de la lava, a temperaturas de aproximadamente 500°C, temperaturas demasiado altas para que las zeolitas cristalicen.

Las zeolitas que se forman por el enfriamiento de un flujo, no se desarrollan uniformemente en la base del mismo.

En la Placa des Coirons, Ardeche, Francia, las zeolitas se presentan sólo donde el flujo basáltico penetró a un lago o río, del Plioceno (Figura 14).

Las cimas de los flujos masivos contienen pocas zeolitas. El interior de un flujo contiene basaltos columnares, con pequeñas vesículas conectadas por pequeñas ventanas que contienen Filipsita, calcita y esmectita. Las juntas de las columnas atraviesan vesículas llenas de zeolitas, que indican que las juntas ocurrieron después de que las zeolitas cristalizaron. La base del flujo (cubierta de sedimentos de un lago o un río) contiene bloques vesiculares altamente alterados de basaltos (contienen Filipsita y delgados romboedros de Chabasita) inmersos en cementante de arcilla marrón oscuro, con gran cantidad de espacios interconectados para la circulación de fluidos calientes.

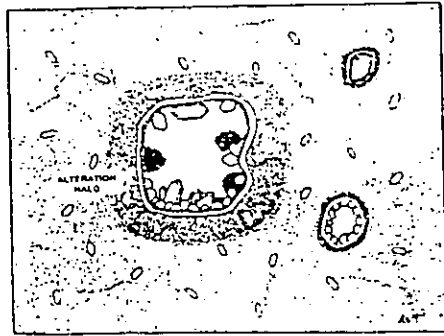


Figura 13. Un halo de alteración se desarrolla alrededor de las cavidades en las rocas volcánicas, cuando los fluidos calientes reaccionan con los minerales en las rocas circundantes. Los elementos disueltos del halo de alteración, migran dentro de la cavidad para formar arcillas y zeolitas (Tschernich W. R., 1992. Zeolites of the world. Geoscience Press, Inc.)

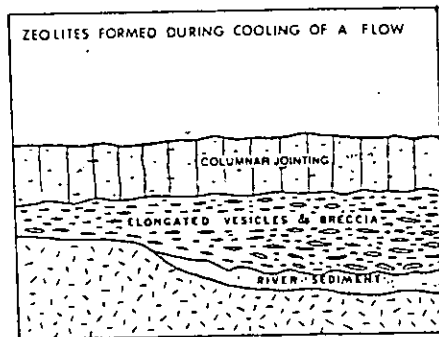


Figura 14. Cuando un flujo volcánico fundido entra en contacto con agua, la base del flujo se fractura, produce vesículas y el vidrio empieza a alterarse. Durante el enfriamiento del flujo, si el agua se encuentra presente y la temperatura desciende por debajo de los 250°C, las zeolitas se formarán en las vesículas (Tschernich W. R., 1992. Zeolites of the world. Geoscience Press, Inc.)

4.2.2.2. Pegmatitas y Cavidades Miarolíticas

Cuando el magma granítico (contiene poca agua) cristaliza a altas temperaturas, la mayoría de los minerales son anhídridos. La formación de cuarzo y feldespatos en el magma, produce un magma pegmatítico rico en agua, dentro del magma granítico. Si se permite su enfriamiento, se formaran minerales pegmatíticos anhídridos, seguido por minerales anhídridos y finalmente zeolitas (figura 15).

Si en las cavidades la presión confinada es baja, la cámara puede estallar y suspenderse la cristalización; por el contrario, si la presión de la roca que sobreyace es bastante grande, los minerales pegmatíticos formados primeramente se alteran mediante las soluciones, para formar minerales estables a temperaturas bajas. Dentro de las rocas intrusivas las pegmatitas resultantes o cavidades miarolíticas, están cubiertas con minerales.

Rocas circundantes de la región, caen dentro de la cámara magmática y forman xenolitos, reaccionando con el magma y las soluciones, para producir numerosas especies minerales.

Algunos magmas pegmatíticos ricos en agua, contienen silicatos y elementos raros; penetran a las rocas regionales que sobreyacen y forman diques de pegmatitas ricos en cuarzo, feldespatos, espodumena, turmalina, y raramente zeolitas de temperaturas altas, como Pollucita rica en sodio-cesio, Analcima o Bikitaita.

A mitad de la cristalización se produce primeramente Pollucita o después de la cristalización de la pegmatita, a temperaturas de 400° a 300°C, mientras que la Analcima se forma durante una fase hidrotermal fría, de los 250° a 150°C. El agua se incorpora sobre el enfriamiento, dentro de los minerales micáceos lepidolita y muscovita.

Otros minerales pegmatíticos primarios se alteran para formar nuevas especies y en los estados finales de la cristalización de pegmatita, la zeolita Natrolita rica en agua, Analcima, Edingtonita, Estilbita y Laumontita, cristalizan a temperaturas por debajo de 250°C.

El agua hidrotermal primaria, rica en sílice y en elementos raros (cesio, rubidio, niobio, tantalio, litio, boro, etc.), se expulsa del magma cristalizado y las pegmatitas, se mueve a lo largo de fracturas en las rocas que sobreyacen en la región, alterando la roca invadida, mezclada con aguas meteóricas y cuando la temperatura decrece de 250° a 40°C, cristalizan las zeolitas y otros minerales.

Cantidades traza de cesio, rubidio, litio, boro y otros elementos poco usuales en los minerales, indican la porción de la solución hidrotermal que se origina de las aguas primarias.

4.2.2.3. Soluciones hidrotermales regionales y locales

En ciertas áreas, gran parte del agua alcanza la superficie terrestre en forma de manantiales termales y geysers, se trata de agua meteórica caliente, algunas veces mezclada con agua primaria.

Las soluciones hidrotermales que emanan de áreas volcánicas jóvenes, dentro de la corteza terrestre, producen abundantes cristales finos de zeolitas. La mayor parte del agua se origina del agua meteórica (superficie), que fluye bajo las grietas o fallas en la roca. hasta que se calienta por las rocas circundantes calientes, lo suficientemente para ascender como soluciones hidrotermales con presencia de minerales.

Durante el calentamiento del agua, las rocas circundantes experimentan gran alteración y liberan iones dentro de la solución, que más tarde formarán zeolitas y otros minerales. Cantidades menores de agua primaria, expulsada del magma granítico o riolítico cristalizado, se mezclan con las aguas meteóricas. Sobre las paredes de las grietas, fallas, juntas y superficies de falla, las soluciones hidrotermales cristalizan minerales, para producir venas llenas de zeolitas. De manera común, la calcita es un mineral formado posteriormente y rellena gran parte de las venas.

Cuando las soluciones hidrotermales alcanzan rocas volcánicas, ellas fluyen a lo largo de los poros interconectados que se originan en la base y penetran en forma lenta a la densa roca, para rellenar las cavidades aisladas (figura 16). Los espacios abiertos en las rocas, no sólo proporcionan espacios para la cristalización de las zeolitas, también sirven como patrones para que los fluidos circulen.

Grandes superficies de las cavidades de brechas y vesículas, reaccionan con el fluido e inician una gran alteración y contribuyen con iones a la solución o pueden ser pasivas y únicamente proporcionar el espacio para que los minerales cristalicen.

Flujos volcánicos densos, masivos, duros, pueden detener el movimiento ascendente de los fluidos y ocasionar que las soluciones hidrotermales se muevan en forma lateral o que lleguen altamente concentradas bajo las capas de rocas. Juntas, fracturas y cualquier espacio abierto en las rocas, empieza a cubrirse con arcillas y zeolitas. Las soluciones hidrotermales que se originan de una fuente profunda, producen alteraciones que atraviesan yacimientos estratificados, pliegues y fallas. Las reacciones de un fluido hidrotermal depositado a profundidad dentro de la roca, son las mismas que se encuentran bajo el enfriamiento de un flujo madre volcánico fundido sobre la superficie.

El metamorfismo regional hidrotermal, ocurre cuando el calentamiento cubre una área extensa. Se diferencia del metamorfismo de sepultamiento (transformación dentro de diferentes minerales en un lugar), por la presencia de soluciones hidrotermales que transportan iones de las rocas alteradas a profundidad y ascienden a la superficie y depositan zeolitas y otros minerales, en lugares diferentes.

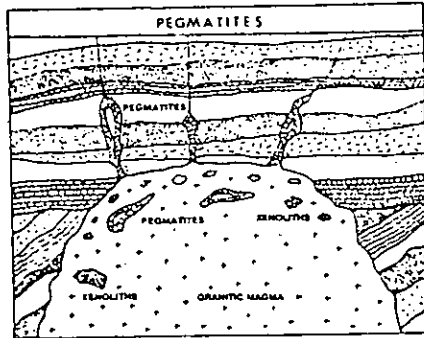


Figura 15. Cuando un magma granítico se enfría, los xenolitos de las rocas que caen dentro del magma, reaccionan para formar zeolitas. A baja temperatura el agua rica en fases de pegmatitas, dentro del granito, en su estado final de cristalización e inyectado dentro de las rocas, produce zeolitas. (Tschernich W. R., 1992. Zeolites of the world. Geoscience Press. Inc.)

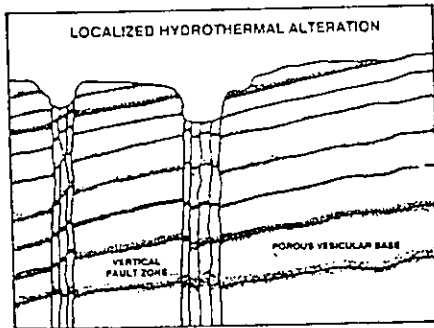


Figura 16. Las soluciones hidrotermales ascienden mediante fallas verticales, siguiendo zonas de brechas porosas y las bases de las vesículas y cimas de los flujos volcánicos, forman zeolitas (Tschernich W. R., 1992. Zeolites of the world. Geoscience Press. Inc.)

Las áreas hidrotermales se localizan a lo largo de fallas o cerca de manantiales termales. Los manantiales termales se manejan a través de una serie de basalto de olivino y flujos de basalto toleítico y piroclastos, en el oeste de Islandia (figura 17). En los manantiales termales de baja temperatura (menor a 150°C), se observa una zonación (desde la superficie hacia abajo) en el siguiente orden (Figura 18):

Cavidades vacías > zona de Chabasita (Levyna y Chabasita) a 55°-70°C > zona de Mesolita-Escolecita (Thomsonita, Gismondina) a 60°-90°C > zona de Estilbita-Heulandita (Epistilbita, Mordenita) a 90°-110°C > zona Laumontita (Mordenita, Analcima) a 110°-230°C > zona de Analcima-Wairakita a 170°-300°C > zona de Prehnita > zona de Epidota (Clorita) superior a 230°C > zona de Actinolita (Clorita)

Calcita y Montmorillonita, se observan en toda la sección junto con la presencia de zeolitas. Analcima y Filipsita no se localizan en una zona bien definida.

El fluido geotermal es generalmente agua metéorica, con un pH de 9 a 10 a 20°C, o se encuentra mezclada con agua de mar, con un pH de 7 a 8.

Respecto a los manantiales termales de alta temperatura (sobre los 200°C), cuentan con una zona muy delgada con presencia de zeolitas, que contiene Mordenita, Heulandita, Laumontita y Analcima. Las zonas con arreglos de zeolitas que se forman por metamorfismo regional hidrotermal, no son paralelas a los flujos volcánicos, pero atraviesan los estratos, pliegues y fallas, lo que indica que las zeolitas se forman a lo largo, después de que los flujos volcánicos se enfrían.

La zonación en rocas basálticas procede de Heulandita-Estilbita-Epistilbita, ricas en sílice, menos hidratadas a profundidad (caliente) a Escolecita-Mesolita-Thomsonita (más hidratadas y temperatura baja) y Chabasita, en la zona de temperatura más baja.

En manantiales termales y geysers, se observan características de superficie por la actividad hidrotermal del agua que sigue grietas o fallas en las rocas (figura 19). En áreas de manantiales termales las zeolitas cristalizan del agua hidrotermal, no tan lejana, bajo la superficie.

Dentro de áreas hidrotermales activas como Islandia, Nueva Zelanda, Japón y Yellowstone National Park, en los Estados Unidos, las zeolitas ricas en calcio se depositan en rocas ricas en sodio, mientras la fuente de los iones cuenta con una composición diferente.

Con una temperatura y composición del fluido ideales, las zeolitas pueden cristalizar rápidamente. La mayoría de los fluidos hidrotermales que las forman, son aguas metéoricas calientes, algunas veces mezcladas con agua primaria.

Laumontita se utiliza como un indicador de altas temperaturas, ya que se encuentra con Prehnita, Pumpellyta y Epidota, en las partes bajas de áreas que han experimentan metamorfismo de sepultamiento y en niveles profundos en manantiales termales. En rocas basálticas, la Laumontita es la última zeolita en cristalizar en las cavidades de soluciones hidrotermales; sola, no puede usarse como indicador de temperatura, pero en asociación con Prehnita, Pumpellyta y Epidota, indica un origen de alta temperatura, mientras que la Laumontita que se forma posteriormente en la secuencia de cristalización sobre otras zeolitas, indica un origen de temperatura baja.

Yugawaralita es sensible a la presión; puede ocurrir únicamente a baja profundidad, más de 500 m en sistemas geotermales, con una temperatura máxima de 234°C y presión de 550 bares. Un incremento en la temperatura favorece la formación de Wairakita, cuarzo y agua, mientras un incremento en la presión favorece la formación de Laumontita, cuarzo y agua.

La alteración hidrotermal de las rocas volcánicas se desarrolla cerca de las salidas hidrotermales de fumarolas negras (black smoker), en puntos calientes del suelo oceánico, comúnmente en basaltos toleíticos, a lo largo de la mitad de las cordilleras oceánicas y en andesitas y dacitas de calderas submarinas, en vulcanismo de arcos de isla.

Presentan minerales negros, manchados, compuestos de pirita, calcopirita, esfalerita y galena, formados a 250°C.

Las rocas que rodean una salida hidrotermal se encuentran zonadas, cuando decrece la temperatura lejos de la salida, en el orden siguiente: *la zona de feldespato potásico (feldespato potásico, arcilla, clorita, pirita, yeso, anhidrita); la zona de arcilla (montmorillonita, clorita, cuarzo, pirita); la zona de Analcima (Analcima, arcilla, clorita) y la zona de Mordenita (Mordenita, Ferrierita, montmorillonita, cuarzo, ópalo).*

Las zeolitas cristalizan abajo de los 120°C.

Ocurrencias esporádicas de zeolitas en el Eoceno, en almohadas de basaltos marinos y brechas que se formaron a lo largo de una antigua cordillera marina, se localizan en la actualidad en el oeste de Washington y Oregon, Estados Unidos, como productos de sistemas hidrotermales locales.

Sin embargo, las zeolitas pueden cristalizar rápidamente de soluciones calientes, lo frío de la solución, lo lento de la reacción y da como producto cristales pequeños.

En Basaltos Terciarios de New South Wales, Australia, el agua que llena las cavidades cubre con Chabasita, Natrolita, calcita, calcedonia y arcilla; se estudió para observar si el agua meteórica fría que se localiza en las cavidades produce las zeolitas.

Los arreglos de zeolitas producto del metamorfismo de sepultamiento y contacto metamórfico, se observan comunmente zonados como consecuencia de la deshidratación, con el incremento de la profundidad y la temperatura. En rocas basálticas, la zonación de zeolitas que se localizan en áreas geotermales y del muestreo de depósitos en la superficie, se correlacionan con secuencias de cristalización que se observan en las cavidades individuales y se demuestra que las zeolitas incrementan su hidratación, de acuerdo al incremento de la temperatura.

Como el agua es abundante en las cavidades, en áreas geotermales, las zeolitas se controlan mediante el contenido de sílice, antes que del agua.

Cristalizan primero las zeolitas con mayor contenido de sílice, seguido por las zeolitas de contenido progresivamente bajo en sílice. Cristalizan aproximadamente en el orden siguiente:

Mordenita-Boggsita-Ferrierita-Dachiardita > Heulandita-Epistilbita-Estilbita > Analcima-Levyna-Laumontita-Garronita-Escolecita-Mesolita-Natrolita > Cowlesita-Filipsita-Gismondina-Thomsonita-Chabasita.

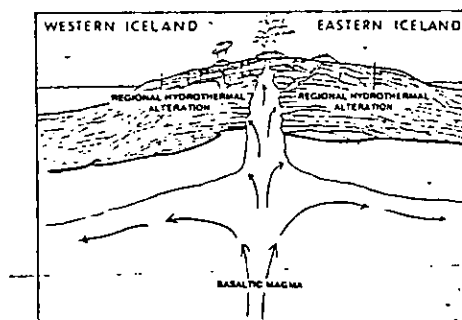


Figura 17. Un cuerpo magmático, a lo largo de la mitad del Ridge Atlántico, en Islandia, calienta una región amplia y establece zonas termales en las rocas y una abundante actividad hidrotermal.

(Tschemich W. R., 1992. Zeolites of the world. Geoscience Press, Inc.)

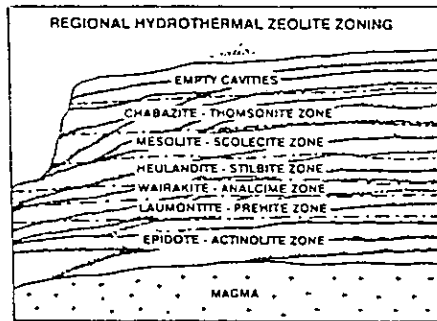


Figura 18. Las rocas volcánicas que se han calentado, por grandes masas de magma, cubren una amplia área, desarrollando zonas de minerales que se forman a altas temperaturas, a profundidad y a baja temperatura, cerca de la superficie. (Tschernich W. R., 1992. Zeolites of the world. Geoscience Press, Inc.)

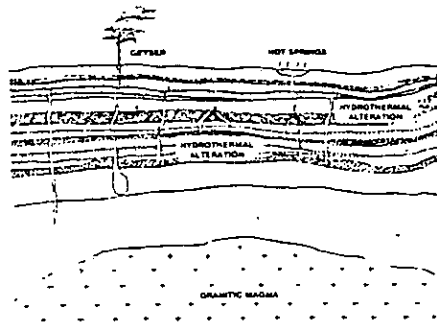


Figura 19. Los manantiales termales y geyseres, son expresiones de superficie de la actividad hidrotermal y las zeolitas se forman a grandes profundidades (Tschernich W. R., 1992. Zeolites of the world. Geoscience Press, Inc.)

4.2.2.4. Metamorfismo de sepultamiento

Cuando se sepultan amplios estratos de sedimentos, cenizas volcánicas y otras rocas, con la profundidad se someten a un incremento de calor. El vidrio y los minerales de la roca original sufren metamorfismo o cambian a diferentes minerales, más estables bajo las nuevas condiciones de temperatura y presión. Este proceso se denomina metamorfismo de sepultamiento, aquí los minerales se transforman a minerales diferentes, en lugar de migrar por solución a otros lugares; además, la composición química y el contenido de agua en los minerales originales, influyen grandemente en la formación de los nuevos minerales.

Con el incremento de la profundidad de sepultamiento, la temperatura es el factor principal que controla el metamorfismo. Un incremento de temperatura, origina un decremento en la hidratación de los minerales.

Las zeolitas empiezan a ser inestables a temperaturas elevadas y se transforman a feldespatos, prehnita, pumpellyta y pectinólita, que son anhídridos o que contienen iones (OH), más estables. Además, el calentamiento produce epidota y hornblenda. Las secciones gruesas de la corteza se dividen dentro de zonas que se basan sobre los arreglos minerales (facies minerales), en equilibrio con las condiciones de presión y de temperatura que las rodea (figura 20). Partiendo de la superficie hacia abajo, existen zonas de sedimentos sin alterar y rocas volcánicas, las facies zeolita, facies esquistos verdes, facies epidota-anfibolita, facies anfibolita y facies granulita.

En una sección gruesa de 3 a 12 Km de espesor, en South Island, New Zealand, en los vidrios riolíticos de tobas y rocas sedimentarias, se localizan alteraciones a zeolitas, gracias al metamorfismo de sepultamiento. En estas rocas, las siguientes zonas se definen (con incremento de profundidad) como vidrio sin alterar de 2 Km de espesor, de facies zeolitas en el orden siguiente: *Heulandita rica en Sílice (Mordenita-cuarzo) > Analcima-Heulandita > Wairakita > Laumontita-Albita-Pumpellyta*, y a mayor profundidad, la facies esquistos verdes, compuesta por *Albita-Prehnita-Pumpellyta-Epidota*.

Las zeolitas que se encuentran con prehnita, pumpellyta, cuarzo y epidota, se localizan aproximadamente en el límite superior de su temperatura. Estas zonas atraviesan límites estratigráficos (estratos, fallas, pliegues), además de que pueden formarse, mucho tiempo después de la depositación de las rocas.

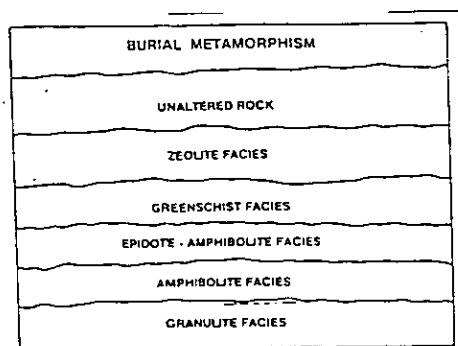


Figura 20. Cuando se sepultan gruesos espesores de rocas, se encuentran sujetos a un incremento del calor, con el incremento de la profundidad. Los minerales de las rocas se alteran, en el mismo lugar, dando origen a nuevos minerales, más estables bajo las nuevas condiciones existentes. Las zeolitas se forman a poca profundidad y bajas temperaturas; con otros grupos de minerales llamados "facies", a gran profundidad y altas temperaturas. (Tschermik W. R., 1992. Zeolites of the world. Geoscience Press, Inc.)

4.2.2.5. Contacto Metamórfico

El calor de una cámara magmática caliente o dique intrusivo, calcina las rocas que le rodean. Los minerales que se forman en las zonas o halos que rodean las masas calientes, se acomodan de acuerdo al orden siguiente: cerca del intrusivo los minerales de temperaturas más altas con el contenido más bajo de agua, precediendo a minerales de temperaturas bajas y alto contenido de agua, lejos del mismo (figura 21).

En Bulgaria, las zonas de minerales que se encuentran en traquitas a andesitas Cretácicas, rodeando intrusiones monzoníticas o granodioríticas (de acuerdo al incremento de temperatura) se presentan en el orden siguiente (Figura 22):

Mordenita-Cuarzo > Chabasita-Estilbita-Heulandita-Gmelinita > Mesolita-Escolecita-Natrolita-Thomsonita-Laumontita-Analcima > Albita-Epidota-Prehnita-Pumpellyta > intrusión granítica

Una zonación similar se localiza en rocas volcánicas andesíticas a riolíticas, en el este de Rhodope Mountains, Bulgaria, (con el incremento de temperatura) en el orden siguiente:

Cuarzo-Calcedonia-Mordenita-Ferrierita > Estilbita-Heulandita-Chabasita-Harmotoma-Laumontita > Natrolita-Analcima > Albita-Epidota > intrusión granítica.

Kostov (1969), define como zonas normales en rocas volcánicas ricas en sílice, cuando con el descenso de temperatura produce una secuencia de minerales, con un decremento de sílice. La secuencia de cristalización de los minerales en rocas ricas en sílice, también parece seguir la regla de que con la temperatura de fallamiento, las zeolitas se depositan sólo por su contenido de agua. Esto explica la cristalización de las zeolitas fibrosas (con bajo contenido de agua) cerca del intrusivo caliente o a grandes profundidades y las zeolitas laminares como Estilbita y Heulandita (altas en contenido de agua), más lejos de la fuente de calor.

Aunque la secuencia de cristalización normal de Kostov es común en zonas de contacto metamórfico y metamorfismo de sepultamiento, la secuencia opuesta es más común en áreas hidrotermales.

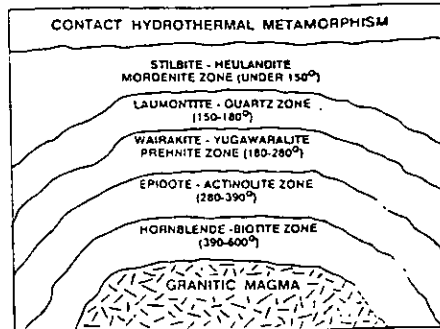


Figura 21. El calor de un intrusivo granítico, puede producir zonas de minerales, con los minerales de más altas temperaturas cerca de la fuente de calor y los minerales de temperaturas más bajas, lejos.
(Tschernich W., R., 1992. Zeolites of the world. Geoscience Press, Inc.)

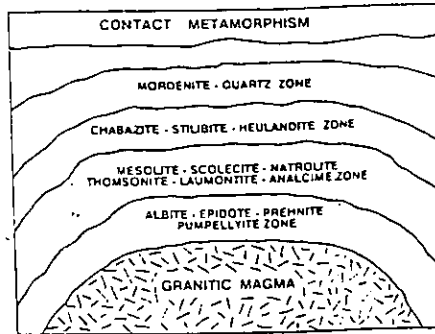


Figura 22. El calor de un intrusivo granítico puede producir zonas de minerales, con los minerales de más altas temperaturas cerca de la fuente de calor y los minerales de temperaturas más bajas, lejos.
(Tschernich W., R., 1992. Geoscience Press, Inc.)

4.2.2.6. Zeolitas Primarias

La mayoría de las zeolitas se consideran minerales secundarios, producto de la alteración de los minerales primarios que forman la roca. Analcima, es la única zeolita que cristaliza directamente de la roca fundida.

Fenocristales de Analcima euedral (basaltos y xenolitos de Analcima) ocurren inmersos en flujos volcánicos y también dominan grandes cristales en bombas volcánicas y bloques, en la roca blairmorita.

Los fenocristales de Analcima cristalizan en cámaras profundas de magmas basálticos, a temperaturas de 600°C y 640°C y presiones de 5 a 13 kilobares.

Un rápido transporte vertical hacia la superficie, por una explosión y represión, se requiere para que la Analcima subsista cuando ocurre un descenso de temperatura y presión (figura 23). Un decremento lento en temperatura y presión, permite que reaccione con el magma basáltico para producir Albita.

Los fenocristales de Analcima en estas rocas forman trapezoedros completos (coloreados de rojo oscuro, marrón, naranja, negro o verde, por inclusiones de hierro) de más de 5 cm de diámetro y constituyen más del 30 al 90% de la roca. Algunos fenocristales de Analcima en ambientes volcánicos se originan como Leucita y se alteran lentamente a Analcima por la humedad del agua salada, en un mar poco profundo o fluidos hidrotermales ricos en sodio. Esta zeolita, que se forma a partir de Leucita, se reconoce por la presencia de Leucita residual, en los cristales.

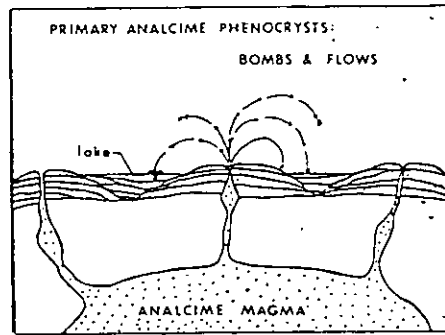


Figura 23. El magma basáltico puede contener fenocristales de Analcima, a profundidad. Si el magma se transporta rápidamente a la superficie y posteriormente se reprime, la Analcima se mantiene infiltrada en la roca. (Tscherschich W. R., 1992. Zeolites of the world. Geoscience Press. Inc.)

V. PROSPECCION MINERA DE LAS ZEOLITAS

La exploración de las zeolitas minerales es en la mayoría de las ocasiones tediosa, ya que su identificación visual en el campo es imprecisa y son necesarios análisis posteriores en el laboratorio, principalmente por medio de técnicas de difracción con rayos X y microscopio electrónico, de las muestras seleccionadas ⁵⁵.

5.1 TECNICAS DE PROSPECCION

La prospección para los depósitos de zeolitas naturales es difícil, ya que dichos minerales se presentan finamente cristalinos y semejan yacimientos de diatomitas, feldespatos o bentonita, en el campo.

Generalmente las tobas zeolíticas se presentan con un lustre terroso y son resistentes. Sin embargo, algunas zeolitas se presentan en tonos amarillo pastel, marrón, rojo o verde; la mayoría presentan color blanco o gris pálido.

Si la toba zeolítica es casi monominerálica, cierto conjunto de propiedades físicas de la roca pueden ayudar a su reconocimiento en el campo (Sheppard and Gude, 1969), pero por lo general su identificación megascópica es bastante insegura.

Helfferich (1964), diseña una prueba de campo para su reconocimiento. Dicha prueba consiste en diferenciar a las zeolitas de los minerales arcillosos, feldespatos y vidrio volcánico, pero la prueba no es útil para identificar a las zeolitas. De la misma manera se diseñan otras técnicas muy sencillas, como ocurre con la medición de cambios en el pH, junto a ciertos procedimientos de intercambio iónico.

Igualmente, se reporta como prueba de campo, la medición del aumento de la temperatura al añadirle agua al material parcialmente deshidratado (Culfaz A. et al., 1973).

Con excepción de la Analcima, las zeolitas naturales muestran un aumento de temperatura de 12° a 32°C, de acuerdo a las variedades presentes, este incremento desciende cuando su proporción es baja .

Por lo general, se sugieren pruebas de laboratorio, más que de campo, para una identificación correcta.

Las técnicas de difracción con rayos X de los análisis de polvos, son las que se utilizan mayormente, para la identificación de las zeolitas en las rocas sedimentarias. En esta técnica, cada mineral presenta un diagrama característico, sin embargo, existen excepciones, como en el caso de la Heulandita y Clinoptilolita, ya que sus valores son semejantes, sobre todo si contienen otros minerales y solamente pueden comprobarse las reflexiones de mayor intensidad, las cuales tienden a confundirse fácilmente.

Este método, también permite una estimación semicuantitativa con respecto a la abundancia de las zeolitas y minerales asociados, en las muestras.

Los estratos tobáceos se muestrean y posteriormente las muestras se envían a los laboratorios para su examen, mediante la difracción con rayos X (XRD), principalmente .

Respecto a las tobas puras, se diferencian de las tobas que experimentan alteración en el campo, así sólo las partes alteradas de las rocas tobáceas se muestrean, tanto en dirección vertical, como en dirección horizontal. Una vez que la zeolita se identifica por difracción con rayos X, es necesario un muestreo adicional con detalle, para averiguar la distribución y la abundancia de las zeolitas y minerales autigénicos asociados. Puesto que las muestras pueden retornar al laboratorio para estudios con rayos X, la disponibilidad de una cantidad adicional para la unidad de difractómetro con rayos X, adecuada para su uso en campo, puede facilitar la localización de zonas favorables y proporcionar una guía para un programa de muestreo significativo .

Mumpton y Ormsby (1976), sugieren lo adecuado que resulta estudiar a las zeolitas mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), especialmente a las de origen sedimentario, ya que por el tamaño pequeño que presentan sus cristales, su identificación por medio del microscopio óptico y microscopio electrónico de transmisión, no resultan ser las más correctas^{23, 72}.

Una guía para la exploración de zeolitas, es la bentonita, ya que en muchas ocasiones se asocia a ésta y se relacionan en cuanto a su origen; es de suma importancia para la prospección de zeolitas en nuestro país.

Otro factor de gran ayuda, para una primera fase dentro de la prospección, es que se cuenta con un mayor registro en la explotación de bentonita, lo que de primera instancia ubicaría zonas de interés⁶¹.

Aproximadamente 50 zeolitas diferentes se identifican en las rocas sedimentarias, sin embargo, la Analcima, Chabasita, Clinoptilolita, Erionita, Heulandita, Laumontita, Mordenita y Filipsita, son las más comunes. Muchas rocas sedimentarias son casi puras y los yacimientos que contienen más del 95% de alguna especie simple, son comunes.

De forma general, dos o más zeolitas se encuentran presentes, en cristales bien formados, de tamaño de micras, junto con cantidades variables de vidrio volcánico puro, cristobalita, montmorillonita, feldespatos potásicos y otros minerales autigénicos. Cantidades menores de pirogénicos y cuarzo detrítico, feldespatos, micas, etc., se encuentran también presentes y comunmente son de granos muy gruesos.

Las partículas de tamaño extremadamente pequeño de las zeolitas autigénicas, hacen que su examen por medio del microscopio de luz ordinaria, sea sumamente difícil. El microscopio electrónico de transmisión normal, produce también resultados poco satisfactorios, de manera especial si se desea información sobre la relación textural de fases coexistentes. Sin embargo, lo fácil de la preparación de la muestra y la gran

profundidad del campo, que se obtiene por medio de la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), hacen que sea una técnica ideal para el examen de asociaciones de zeolitas de tipo sedimentario.

Forma, hábito, tamaño y relación espacial de los minerales constituyentes, se pueden observar, sin necesidad de romper el agregado.

Los datos del SEM, también son útiles para entender los mecanismos responsables de la transformación del vidrio volcánico en cristales euedrales de zeolitas. Las texturas de cada arreglo, son de valor considerable, por ejemplo, en el desarrollo de procesos de beneficio para depósitos comerciales ⁵².

Desde el descubrimiento de la cristalografía con rayos X, muchas confusiones se desechan, puesto que cada zeolita cuenta con un patrón característico dentro de las técnicas de difracción con rayos X ⁸⁰.

5.2 ESTIMACION DEL CONTENIDO DE ZEOLITAS

El contenido de zeolitas en las rocas, cambia de manera considerable de un lugar a otro, dentro del mismo depósito.

Investigaciones recientes, indican que métodos meticulosos de las técnicas de difracción con rayos X, experimentan cambios respecto al factor de las líneas de intensidad, ya que no son siempre proporcionales al contenido de zeolitas en la muestra, así como a las interferencias de otras especies químicas. El método, que se basa sobre las propiedades de cambio de ion o sobre la capacidad de adsorción, sufre de la presencia eventual de constituyentes secundarios, igualmente dotados de las propiedades de ion cambiante y adsorción. Se considera que el calor de adsorción dentro de los poros de dimensiones moleculares o sobre la superficie externa de los minerales presentes en la roca, es considerablemente alto y se sugiere, que la correlación del calor total de adsorción con el contenido de zeolitas, sea proporcional a las muestras con la misma composición del catión.

Métodos más simples y confiables, permiten que el contenido de agua en las zeolitas, se diferencie de la fracción de vidrio en las tobas volcánicas. La evaluación del contenido de Chabasita y Filipsita, en una muestra de la toba amarilla Napolitana, funciona por medio de métodos de adsorción-desadsorción. Un primer tratamiento a 240°C, promueve la deshidratación reversible de los componentes no zeolíticos; un segundo tratamiento a 350°C, el rompimiento selectivo de la estructura de la Filipsita; un tercer tratamiento, a 800°C, la deshidratación total de la muestra.

Con la alternancia de tratamientos, termal y de rehidratación, dentro de un ambiente controlado y hasta que el peso constante se logre, los datos confiables se obtienen por la correlación del agua que contienen las especies zeolíticas, con respecto a la de los minerales puros ⁶⁷.

VI. BENEFICIO DE LAS ZEOLITAS

Los depósitos de zeolitas naturales, se explotan por métodos de minado abierto selectivo o por minado a cielo abierto. El producto resultante se procesa entonces por medio de un machacamiento, secado, pulverizado y tamizado. Algunos procesos de beneficio para zeolitas se han desarrollado, pero aún no se emplean de manera comercial.

Pocas zeolitas naturales ocurren en estado de alta pureza y se utilizan sin ningún tratamiento de beneficio, en ciertas aplicaciones comerciales ⁶².

Únicamente unas cuantas zeolitas se encuentran en cantidad suficiente y pureza, para utilizarse en la industria; en orden de importancia se trata de: Heulandita rica en sílice (Clinoptilolita), Mordenita, Chabasita, Erionita, Filipsita, Analcima y Ferrierita. Cantidades grandes de estas zeolitas, se localizan en depósitos de tobas volcánicas que experimentan alteración y se obtienen por minado a cielo abierto ⁷⁷.

Técnicas de minado convencional se utilizan para la explotación de las zeolitas naturales: la sobrecarga se remueve para permitir el acceso al mineral y el mineral se desmonta mediante cargadores frontales o tractores equipados con cuchillas para desgarrar y posteriormente procesarse. Una vez fracturado el mineral, se maneja y machaca, mediante una trituradora de mandíbulas o rodillos de trituración; después de que el mineral se machaca, se empaca directamente para embarcarse o se tamiza para remover el material fino, cuando un producto granular así lo requiere ⁴⁶.

Las zeolitas naturales que se utilizan para la aplicación de ion-cambiable, se venden de manera usual como productos tamizados, en la malla -10 a +50 (-2 a 0.297 mm), de intervalo de tamaño.

En Hungría, cuando las zeolitas naturales se utilizan como catalizadores, el contenido mineral de aproximadamente 70% de Clinoptilolita y Mordenita, se desarrolla con un intervalo de tamaño de 0.1 a 1.6 mm, modificado para ion-cambiable con iones amonio y tratado con hidrógeno.

Chabasita o Mordenita, que se utilizan en procesos de adsorción, se desarrollan generalmente a mallas -200 (-0.074 mm), mezcladas con un cubierta pelletizada y activada por calentamiento durante 1 hora, a temperaturas de 427°C; los productos activados se venden después en cilindros sellados ⁶².

6.1 BENEFICIO DE LAS ROCAS ZEOLITICAS

Todos los procesos de separación mineral, se basan en las diferencias inherentes de las propiedades físicas o químicas de los constituyentes minerales de un yacimiento, como son dureza, densidad, tamaño de la partícula, forma de la partícula, etc. ⁵⁰.

En algunos casos, los métodos de laboratorio pueden ser los adecuados para el beneficio industrial de las rocas que cuentan con textura mediana o grande.

Gracias a la diferente dureza de la matriz, en comparación con la de los minerales y la de los clastos líticos que se incorporan, permite algunas veces su machacamiento y tamizado, lo que facilita la separación del líquido para aplicarse y proporciona el conocimiento de la naturaleza de los minerales presentes.

A escala de laboratorio, un método adecuado para el beneficio de tobas volcánicas, requiere primeramente de un machacamiento de la muestra, hasta obtener un granulado de algunos milímetros, de acuerdo con el tamaño de los clastos líticos incorporados en la matriz, posteriormente una operación de tamizado. La fracción que pasa a través de un tamiz de 0.42 mm, así como ciertas fracciones pequeñas, se lavan en un baño ultrasonico, en orden para ser rotas sucesivamente, a través de una separación magnética, la fracción sialica.

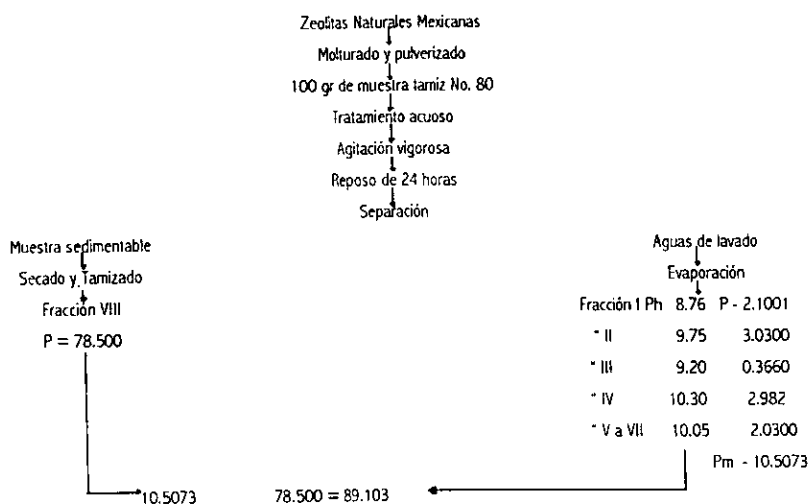
Una purificación adicional de la fracción sialica, por medio de tratamiento ultrasonico y tratamientos con líquidos de densidad adecuada, permiten que el mineral puro se separe un 40% de la fracción de la muestra zeolítica.

Métodos similares de laboratorio parecen en algunos casos ineficaces ⁶⁷.

Con referencia a las zeolitas naturales de nuestro país, se presentan en forma de roca, por lo que es necesario proporcionarles un tratamiento de machacado, para luego tamizar con malla número 80 y se obtiene así un tamaño de partícula de 0.177 mm, que facilita la separación de la fracción finamente dispersa de poliminerales, de la zeolita ¹⁶.

El diagrama siguiente (2) muestra los tipos de operaciones que se realizan.

Diagrama 2 - "Separación de las fracciones por tratamiento acuoso en zeolitas naturales mexicanas"



La fracción residual que constituye la fracción zeolítica, fracción VIII, presenta un peso $p=78.5$

6.2 PRODUCCION MINERA

En México no se cuenta con ningún registro a nivel nacional sobre la producción de zeolitas, ya que éstas se tratan generalmente como materiales para la construcción y por tanto, las regula el derecho común, existiendo empresas pequeñas que se dedican a abastecer mercados de consumo interno muy pobre.

Estos productos comunmente se utilizan como rocas dimensionables y como complemento alimenticio en la dieta de ganado, en México ^{42,61}.

Japón, es el más grande productor de zeolitas, con aproximadamente 15 compañías que minan estos minerales, sin embargo, sólo dos de ellas Zeiklite Chemical Mining Company y Sun Zeolite Industries, producen más del 10,000 tpa ⁶².

6.3 PARTICIPACION MUNDIAL

México no figura en la participación mundial de la producción de zeolitas naturales, aunque es susceptible de contar con un buen potencial de dichos materiales ⁶¹.

Como se menciona con anterioridad, las empresas pequeñas que existen, abastecen mercados de consumo interno muy pobre.

6.4 PLANTA INDUSTRIAL

Respecto a la planta industrial en nuestro país, es muy pequeña y poco conocida, en parte porque la extracción de estos materiales, se regulan en su mayoría por el derecho común, a excepción de aquellos yacimientos que se explotan de manera subterránea (Artículo cuarto, fracción VI de la Ley Minera).

Son nulos los casos conocidos en la República Mexicana, ya que los altos costos de una explotación subterránea y los bajos precios de las zeolitas, son un factor importante, del sistema de minado que se utilice.

La única empresa que se reporta en el Directorio de la Minería Mexicana, se denomina "Básicos Minerales de Oriente", donde extraen zeolitas de una mina, cuya ubicación es el municipio de Guadalupe Victoria, en el estado de Puebla, la planta se localiza en el mismo municipio y sus oficinas en la ciudad de Puebla ⁶¹.

En el estado de Sonora, se reportan dos empresas que explotan dichos materiales, "El Cajon", municipio de Rayón y "Alamos", municipio de Agua Prieta, constituidos por la zeolita Erionita ^{27,42}.

Aunque no se reporten, se considera que existe un mayor número de empresas, que se dedican a la extracción de zeolitas, en México.

6.5 MERCADO NACIONAL

Como se explicó anteriormente, es de suponer que las zeolitas sintéticas, que se utilizan en la industria petrolera y en la industria de los detergentes ecológicos, se importan en su totalidad del extranjero, principalmente de los Estados Unidos.

En cuanto a las zeolitas naturales, también se importan, aunque se explotan en nuestro país principalmente como rocas dimensionables, en el estado de Oaxaca.

No se reporta el consumo en otros sectores industriales ⁶¹.

Las zeolitas naturales se importan principalmente de Cuba, cuya The International Marketing Firm for Industrial Minerals S. A., le reporta una producción de 600,000 toneladas por año ⁴⁶.

6.6 CONSUMO DE ZEOLITAS NATURALES

Las aplicaciones de las zeolitas naturales comprenden distintos campos y se engloban en tres sectores principales, donde les reportan su mayor consumo: usos industrial, agrícola y diversos. Sin embargo, una gran cantidad de estos minerales, se producen para consumo doméstico de cada país, por lo que su influencia es mínima en el mercado internacional ⁶¹.

Sus ventas fueron de 35200 toneladas en 1994, con un ligero decremento con respecto al año 1993. Las zeolitas naturales, en orden de decremento de consumo, se utilizaron para literas de animales, suplemento alimenticio animal, transporte de fertilizantes, adsorbente de petróleo, control de olor, acuicultura, aplicaciones en horticultura, desecantes, adsorbente de gases, catalizadores y purificación de agua.

Como ocurrió en años previos, más del 50 % de las zeolitas naturales, se consumen como literas para mascotas. Los patrones de consumo para las aplicaciones mayores, no cambian, la única excepción fue con las aplicaciones de literas para mascotas, donde el consumo reportado de zeolitas, disminuyó.

Su éxito en el mercado, depende de la selección de la propia zeolita para una aplicación específica ⁴⁶.

Posteriormente existe un capítulo completo dedicado al extenso uso de estos minerales.

6.7 COTIZACIONES

El precio de las zeolitas depende de la ley que se alcanza durante su procesamiento, para satisfacer las especificaciones de cada uno de los usos, donde se aplican estos minerales.

Con base en datos de Holmes D. (1994), el costo del minado, generalmente es bajo, del orden de 3 a 6 dólares por tonelada, mientras que se venden al sector industrial y agrícola comúnmente entre 30 y 70 dólares por tonelada, molido a 40 mallas, agregándose valor conforme se procesan las zeolitas, alcanzando entonces precios, entre 50 y 120 dólares por tonelada, molido a - 40 a - 325 mallas.

Por lo anterior, su precio se encuentra sujeto a la homogeneidad y calidad de las mismas, dadas por su porcentaje de porosidad, forma y tamaño del poro, capacidad de intercambio iónico y estabilidad térmica ^{30, 61}.

6.8 PROYECTOS Y PERSPECTIVAS

En México, existen posibilidades de contar con grandes yacimientos de zeolitas, derivados de los abundantes depósitos de rocas tobáceas del Mesozoico Superior y Cenozoico ⁶⁰.

Gran parte de la superficie del territorio de la República Mexicana, se encuentra cubierta por material volcánico, basta mencionar el Eje Neovolcánico y la Sierra Madre Occidental, que constituyen grandes construcciones de edad Terciaria, donde las zeolitas pueden formarse, por la alteración de las mismas o la alteración de cenizas volcánicas, tanto en sistemas hidrológicos abiertos, como cerrados, por lo que el potencial geológico, es realmente grande.

Mumpton, en el año de 1972, reporta por vez primera, yacimientos de una roca verde, de una serie de depósitos piroclásticos, al NW, de la ciudad de Oaxaca, en el poblado de Etna. Posteriormente, mediante análisis utilizando técnicas de Difracción con Rayos X, se comprueba que en su totalidad se trataba de zeolitas, principalmente Mordenita y Clinoptilolita, las cuales se localizan en los muros, cimientos y otras estructuras, desde el tiempo de los mayas, en esta ciudad ^{13,61}.

6.9 LOCALIDADES EN MEXICO

En el estado de Sonora, se localizan algunos depósitos de gran tamaño y otras localidades donde ocurren zeolitas en proporciones pequeñas; se piensa que dichos elementos podrían utilizarse en el mejoramiento de suelos agrícolas, como complemento alimenticio para cerdos y aves y como auxiliar en la potabilización del agua, etc.²⁷.

En forma natural se pueden utilizar como adsorbente de olores en refrigeradores, farmacias y almacenes, como adsorbente de humedad y posiblemente en el control de contaminación ambiental ⁶⁴.

Se tiene conocimiento de al menos cuatro depósitos con interés económico: San Pedro, Tetuachi, El Cajon y El Alamo, en los municipios de Ures, Arizpe, Rayón y Agua Prieta, respectivamente.

Hoy en día se conocen otros yacimientos, en distintos estados de la República: Ixtlán de los Hervores, en el estado de Michoacán; Etna y San Antonio, en el estado de Oaxaca, así como los que se reportan en estados como San Luis Potosí, Puebla, Guanajuato y Baja California (figura 24).

Por otro lado, el Consejo de Recursos Minerales, reporta la presencia de Clinoptilolita, Heulandita y Analcima, entre otros minerales no metálicos, en los cuerpos brechosos, con valores esporádicos, dentro de los predios

Cerro Limpio y La Batiana, pertenecientes a la comunidad de Malpica, en el municipio de la Concordia, estado de Sinaloa.

Dichos yacimientos se formaron mediante dos procesos, hidrotermal e intemperismo, que alteraron a los feldspatos de las rocas volcánicas, presentes en el área.

Cabe hacer mención, que gran parte de estos minerales no son visibles, por lo que su prospección debe hacerse de manera cuidadosa ^{13, 61}.

6.10 EXPLOTACION COMERCIAL

De todas las zeolitas que ocurren de manera natural , únicamente ocho de ellas: Analcima, Chabasita, Clinoptilolita, Erionita, Ferrierita, Laumontita, Mordenita y Filipsita, las cuales dominan los depósitos sedimentarios, permiten su explotación a nivel comercial ⁵⁵.

6.11 FUTURO DEL MERCADO

El impacto de la tecnología de las zeolitas en las industrias del petróleo y química, se conoce bien. Actualmente, sólo unas pocas zeolitas tienen logros en aplicaciones comerciales extensas. Con el incremento del conocimiento sobre la química de las zeolitas naturales y síntesis, se diseñaran zeolitas para usos específicos. Por tanto, se producen así, zeolitas más estables, termal e hidrotermalmente, incrementando su actividad y regeneración ³⁸.

Probablemente el impacto principal de las zeolitas naturales, se de en la solución de problemas ecológicos, principalmente para el control de emisiones contaminantes. Estos minerales tienden a desarrollarse de manera considerable, debido al gran número de usos en los que pueden utilizarse, por lo que debe ponerse atención en la evaluación de posibles yacimientos existentes en la República Mexicana, para cubrir la demanda interna y quizá en un futuro no muy lejano, la demanda externa. Tomando en cuenta, que los yacimientos se ubiquen lo más cerca posible de los mercados consumidores ⁶¹.



Figura 24. Yacimientos de zeolitas en la República Mexicana.
 (Rodríguez Arvizu Lázaro I., 1996. Panorama del mercado de las zeolitas.
 Boletín Técnico (COREM))

VII. USOS DE LAS ZEOLITAS

Las zeolitas naturales, de importancia económica, son las que ocurren en yacimientos con un claro origen sedimentario. Sus propiedades, que consisten de ion cambiante, adsorción y tamiz molecular, deshidratación y rehidratación, composición silíceo y resistencia a la radiación, hacen que estos minerales sean de gran utilidad en la industria ^{23,77}.

De todas ellas, únicamente unas pocas cuentan con reservas y propiedades para su uso práctico: Mordenita, Chabasita, Erionita, Clinoptilolita, Ferrierita y Filipsita ⁸.

No son grandes minerales industriales, que cuenten con un gran potencial, ya que sus aplicaciones y ventas se encuentran limitadas, sin embargo, las zeolitas naturales compiten en la actualidad en aplicaciones en las que su relación de funcionamiento/precio, es mejor que el de cualquier otro producto competitivo.

Actualmente, parece ser que su producción empieza a cambiar hacia los usos cómodos o aplicaciones especiales, que significan altos precios, aunque las zeolitas naturales proporcionan más productos que calidad y uniformidad de los mismos ⁴⁹.

Sus características, que las hacen comercialmente valiosas, incluyen adsorción de amonio (acuicultura, filtros para acuarios, aplicaciones para el control de olores, literas para mascotas y purificación del agua), adsorción de la humedad (desecantes, control de olor y literas para mascotas) y capacidad de ion cambiante (limpieza de aguas residuales y purificación del agua) ⁴⁶.

Sus usos comprenden desde la engorda de animales, los desodorantes, los bactericidas y la transformación de petróleo a gasolina, hasta la fabricación de detergentes no contaminantes¹³. Una aplicación mayor se concentra en el área de la agricultura, en forma de aditivos minerales para concentrados alimenticios de aves de corral y animales mayores (cerdos, novillos), como desodorantes de locales destinados a la cría de aves y ganado, para el mejoramiento de los suelos que permitan elevar en forma significativa las cosechas de los granos ⁸.

Históricamente, las tobas zeolíticas se utilizan desde hace más de dos mil años, como material de construcción, principalmente.

En México, edificios arqueológicos cercanos a Mitla, Oaxaca, se construyeron de una toba que contiene más del 85% de Mordenita y Clinoptilolita. Construcciones más modernas en la misma ciudad de Oaxaca, como la Catedral y otros edificios públicos, así como casas particulares, bardas, etc., se construyeron con una toba de

color verde, que se extrajo de canteras en las afueras de Oaxaca y en las cercanías del poblado de Etlá. Lo mismo sucede en algunas ciudades europeas, italianas y japonesas ²³.

A nivel mundial, la industria de la construcción, es una de las más grandes consumidoras de zeolitas naturales, sus usos principales la incluyen como agregados de pesos ligeros, puzolanas y piedras para la construcción. Esta industria, junto con la del papel, en Japón, en la que se utiliza a la Clinoptilolita como relleno y recubridor y la industria de la agricultura, que las utiliza como acondicionadores de suelos y suplementos alimenticios, cuentan con el 80 a 90% de la producción total de zeolitas naturales en el mundo. El remanente, 10 a 20%, se consume en aplicaciones de alto valor industrial, gracias a su propiedad de ion cambiable y esto ocurre en áreas, donde las zeolitas naturales tienen que competir, para compartir el mercado con las sintéticas ⁶².

De manera especial, la Clinoptilolita, se utiliza en la industria del papel, como relleno; sus principales ventajas sobre otros materiales, como el caolín, carbonato de calcio y el talco, se deben a su alta retención de relleno y fuerza. Igualmente, se le utiliza como material de relleno, adecuado para la preparación de papel esmaltado, para máquina, de escritura, de registro y para impresión ⁵⁸.

De acuerdo a investigaciones previas, la producción mundial de zeolitas naturales, en el año de 1980, alcanzó las 300,000 toneladas. La mitad de esta producción a lo largo de Europa; 90,000 toneladas corresponden al Japón. Los minerales zeolíticos que se involucran son: Clinoptilolita, Mordenita, Erionita, Chabasita y Filipsita.

Otras evaluaciones, indican una producción mundial de menos del 20%, debido a diferentes valores que se atribuyen al consumo japonés, en la industria del papel, la cual contó con una incidencia de alrededor del 50% de la producción mundial. Excepto por sus usos en la construcción y en la industria del papel, la utilización mundial de las zeolitas naturales, en cualquier otro campo, alcanza de 30 a 50,000 toneladas/año.

El cuadro siguiente (12) reporta los usos crecientes de las zeolitas naturales.

Cuadro 12 - Utilización mundial presente de las zeolitas naturales

<i>Usos</i>	<i>Japón</i>	<i>Estados Unidos</i>	<i>Europa</i>
Industria de la construcción (tobas zeolíticas)	8,000	+	140,000
Industria/Agricultura			
Aislación/Protección	1-2,000	+	+
Relleno en papel	57,000		
Acondicionador en suelos	10,000	+	+
Aditivo en dietas	5-6,000	+	+
Agente quelantes (NH ₄)	2.5-5,000	+	+
Sistemas de cultivo para peces			
Desodorante para excrementos animales	200	+	+
Agente quelantes (NH ₄)	+	2-3,000	+
Aguas negras municipales			
Agente quelantes (iones metálicos, radionúcleos)	+	+	+
Enriquecimiento de O ₂ en aire	+		
Limpieza de gas natural	+	+	
Tratamiento en escape de gases (SO ₂)		+	
Almacenamiento de energía	+	+	+
Adsorción de gas y agua	15,000		

(valores de consumo aproximados, en toneladas/año)

(+) Utilización verificada, pero datos no disponibles.

En cuanto al uso de las zeolitas naturales como ingredientes sustitutos, el primer lugar corresponde a la producción de cementos mezclados, por el buen funcionamiento de estos aglutinados y a la sustitución de puzolana con tobas volcánicas pulverizadas, que no requieren de cambios sustanciales en la tecnología y a que el precio de compra de los dos productos, es el mismo.

Como registro de nuevas aplicaciones, se encuentra la preparación de literas para animales domésticos o para zootecnología, que utilizan zeolitas simples o sus mezclas, junto con los productos tradicionales. Su alta capacidad de adsorción, de manera particular hacia los líquidos, su alto grado de adsorción, la neutralización en procesos de fermentación a través de la fijación de amonio, poca retención, baja producción de polvo, son requisitos que las zeolitas naturales, satisfacen ⁶⁷.

Con base en sus propiedades físicas, aproximadamente 4000 toneladas de Clinoptilolita/mes se utilizan en la industria japonesa, como relleno de papel, acondicionador de químicos en la agricultura, terrones pulverizados

en pruebas para fertilizantes, en la manufactura de madera pulida, detergentes, filtros para resinas y como materia prima para la síntesis de zeolita A ⁷⁶.

El minado y las ventas de las zeolitas naturales, se incrementa de 12,000 toneladas en el año de 1988 a 35,000 toneladas, en 1994, con un máximo en el año de 1993, en los Estados Unidos. La mayor parte del incremento de sus ventas, se debe al aumento de los usos de las zeolitas naturales dentro de la alimentación animal y como literas para mascotas. Su consumo doméstico para los próximos años, se espera entre las 35,000 a 45,000 toneladas/año; sus usos, en orden de decremento de consumo, principalmente como literas para mascotas, suplemento alimenticio para animales, regulador de fertilizantes, control de olores, acuicultura, aplicaciones a horticultura, adsorbente de gases, catalizadores y purificación del agua.

Como ocurrió en años anteriores, más del 50% de las zeolitas naturales se consumen como literas para animales. Los patrones de consumo para la mayoría de las otras aplicaciones, no sufrieron cambios; la única excepción se presenta en las literas para animales, donde el reporte de consumo de zeolitas, disminuye ⁴⁶.

Respecto a sus aplicaciones en ciencias de la Ingeniería, incluyen separaciones de adsorción, catálisis de hidrocarburos y purificaciones.

Su tamiz molecular, hace que estos minerales cuenten con propiedades únicas y facilitan como consecuencia su utilización en una gran variedad de aplicaciones, como en la conversión catalítica de los hidrocarburos, recuperación de iones radiactivos de las soluciones de desecho, separación de los isótopos del hidrógeno, acondicionador en la vulcanización de plásticos y resinas, transporte de nutrientes para los suelos en forma de fertilizantes y filtración del alquitrán del humo de los cigarrillos ²⁶.

En años recientes, los usos y aplicaciones de las zeolitas naturales llaman la atención y un progreso considerable se logra, sobre todo en la utilización de las zeolitas de tipo sedimentario, dentro de áreas diversas de la tecnología industrial y de manera principal dentro de la agricultura. Las tobas zeolíticas deshidratadas, se usan como adsorbentes para la remoción de agua en los refrigerantes; en procesos de separación del aire y de remoción de SO_2 .

Tobas de Clinoptilolita se usan para la remoción de amonio-nitrógeno en aguas residuales de fábricas y establos, tanques de criaderos para peces y desde efluentes secundarios de aguas residuales. También en la remoción de iones de hierro en manantiales y como catalizador en desodorantes para el tratamiento del estiércol, en las fábricas de pescado ⁷⁶.

Dentro del contexto general de la implantación de la nueva tecnología, las zeolitas juegan en la actualidad un papel de suma importancia, ya que por las características estructurales de las mismas, pueden encontrar gran aplicación en rubros tan importantes de la economía nacional, como en la Industria Petroquímica ⁹.

Por lo que se les utiliza en: la manufactura de catalizadores para la conversión de hidrocarburos, especialmente como el componente activo principal del rompimiento catalítico; como adsorbentes para purificación (por ejemplo en la remoción de agua o compuestos de gases naturales que cuentan con la presencia de sulfuros o en procesos de flujos) y separación, con base en el tamaño molecular o de otra forma, dificultan la separación de los componentes.

Las estructuras zeolíticas que se utilizan en las aplicaciones industriales, son aquellas que cuentan con un alto contenido de sílice y son resistentes a los ácidos y químicos, cuentan con un sistema poroso tridimensional resistente al bloqueo y un diámetro de poro efectivo grande, que permite a un gran número de moléculas pasar a través de los poros. La industria química ha extendido el uso de Faujasita, Mordenita, Chabasita y zeolita sintética A, pero ignora a la mayoría de las otras zeolitas naturales ⁷⁷.

Una de sus aplicaciones industriales más importantes es la que se refiere al rompimiento catalítico, en este proceso las propiedades de las zeolitas ácidas, se utilizan para romper grandes moléculas de petróleo dentro de hidrocarburos pequeños ¹⁸.

También se usan como catalizadores para ácidos estables, ion cambiable y adsorción, en la industria química y petrolera y como ayuda para eliminar la contaminación de aguas de desecho industriales y aguas negras ⁷⁷.

Algunas zeolitas, se utilizan para la separación e inmovilización de soluciones de desechos que contienen iones radiactivos; como reguladores de polímeros o a través de enlaces de catalizadores; como componente puzolánico para agregados de concretos ligeros y como acondicionador para la lenta liberación de nutrientes en las plantas.

Otras de sus aplicaciones que cuenta con gran significado ambiental, se refieren a la remoción de los iones amonio en el tratamiento de aguas residuales, remoción de bióxido de azufre y óxidos de nitrógeno, en los escapes de gases industriales y la adsorción de vapores peligrosos de mercurio y fósforo.

Dentro de sus aplicaciones de interés potencial, se incluye el almacenamiento de gases difíciles de manejar y la separación de los componentes del aire a temperatura ambiente.

Actualmente, el volumen de la demanda industrial es para las zeolitas manufacturadas, pero las zeolitas naturales presentan un incremento dentro de sus aplicaciones. El desarrollo en el uso de las zeolitas naturales, se fomenta por la amplia disponibilidad de los depósitos casi monominerálicos; aunque también grandes cantidades de zeolitas mezcladas se encuentran ⁵³.

Las zeolitas naturales cada vez encuentran mayores aplicaciones en la garantía, crianza de ganado tanto bovino, como ovino, en los criaderos de peces y cultivo de plantas.

Cuentan con una alta capacidad de adsorción como tamices moleculares, en particular a presiones relativamente bajas. Su muy significativa selectividad y volumen de intercambio iónico, le permiten retener y también jugar el papel de desodorantes en granjas avícolas y de ganadería. Se caracterizan por ser resistentes a los ácidos y presentar una estabilidad térmica muy alta ¹³.

Dentro de la industria de la refrigeración, se emplea de manera común a la Clinoptilolita como desecante, después de un tratamiento mecánico y químico apropiados ⁷⁶.

Pequeños cristales de la zeolita natural Boggsita, alta en sílice, que cuenta con grandes canales tridimensionales, se utilizan como semillas para desarrollar cristales sintéticos; los derivados de estas estructuras se emplean en la industria química ⁷⁷.

Destacan de manera principal sus usos en los procesos de transformación de productos químicos, así como los que se relacionan con la separación de componentes. Sin embargo, existe una gran variedad de aplicaciones, dentro de las cuales juegan un papel de importancia relevante ¹³.

El éxito en el mercado de las zeolitas naturales, depende de la selección de las mismas, ya que se utilizan para aplicaciones específicas. Características como forma, color, estructura cristalina, diámetro de poro, volumen de vacío, empaquetamiento, etc., se determinan para cada producto zeolítico. Esta información ayuda a elegir a la zeolita, para una aplicación en particular ⁴⁶.

Pueden encontrar campos de aplicación, sin la necesidad de un conflicto con las zeolitas sintéticas, ya que existen usos específicos en las cuales las últimas no encuentran alternativa, por su estricta uniformidad de composición, eficiencia, calidad de funcionamiento, características de diseño y tamaño, operación de las plantas y costos económicos.

La utilización masiva, menos sofisticada, como productos auxiliares y sustitutos, se reservan para las zeolitas naturales, tomando en cuenta que cualquier aplicación requiere de una investigación cuidadosa de la roca, en términos del contenido de zeolitas, tipo y constancia de composición de lugar a lugar, dentro del mismo depósito.

Actualmente, sus usos se seleccionan de manera adecuada, de acuerdo a las características de la roca sedimentaria y comprende los siguientes campos: industria de la construcción, con particular referencia a la producción de cementos mezclados; agricultura, como acondicionador y regulador de fertilizantes; ciencia animal y nutrición y como desodorante; acuicultura; industria, como desecante, para el tratamiento de desechos de aguas municipales e industriales, como ingrediente sustituto del cuarzo en la arena dentro del filtrado rápido de las plantas de purificación de aguas municipales; separación de oxígeno; almacenamiento de energía solar; abatimiento de la contaminación del aire.

Sin embargo, la transferencia de la observación científica desde los laboratorios, mediante la investigación por un gran número de científicos, hacia las plantas industriales, lleva a suponer una ventaja, sólo después de un esfuerzo conjunto de varias ciencias interdisciplinarias ⁶⁷. Por lo que algunos de sus usos se encuentran aún en vías de observación, más que de aplicación pura.

A continuación se describen los usos principales de las zeolitas naturales, todas ellas de un claro origen sedimentario.

7.1 MATERIALES DE CONSTRUCCION

Como ya se mencionó, las tobas zeolitizadas se utilizan desde hace más de dos mil años, como material de construcción.

En la República Mexicana, edificios arqueológicos cercanos a Mitla, Oaxaca, se construyeron de una toba que contiene más del 85% de Mordenita y Clinoptilolita. Construcciones más modernas en la misma ciudad de Oaxaca, como la Catedral y otros edificios públicos, así como casas particulares, bardas, etc., se construyeron con una toba de color verde, que se extrajo de canteras en las afueras de Oaxaca y en las cercanías del poblado de Etla.

Lo mismo ocurre en algunas ciudades europeas, italianas y japonesas ²³.

A nivel mundial, la industria de la construcción, es una de las más grandes consumidoras de zeolitas naturales, sus usos principales la incluyen como agregados de pesos ligeros, puzolanas y piedras para la construcción ⁶². En cuanto a su uso como ingredientes sustitutos, el primer lugar corresponde a la producción de cementos mezclados, por el buen funcionamiento de estos aglutinados y la sustitución de puzolana con tobas volcánicas pulverizadas, que no requieren de cambios sustanciales en la tecnología y a que el precio de compra de los dos productos, es el mismo ⁷⁶.

En México, la producción de zeolitas, se trata comúnmente como materiales de construcción; estos productos, se utilizan como rocas dimensionables ⁶¹.

7.1.1. Zeolitas naturales como constituyentes de cementos mezclados

Gran interés provocan en estos tiempos los depósitos de zeolitas para la solución de problemas, en posibles campos de utilización industrial, adicionado a uno tradicional, que son las rocas para la construcción.

Uno de los usos más prometedores de las tobas zeolíticas, desde el punto de vista técnico y económico, se refiere a la manufactura de cementos mezclados, de acuerdo al comportamiento técnico de cada cemento, en comparación al cemento Portland y encauzado hacia el ahorro de energía que su producción permite.

Se denominan cementos mezclados, a una serie de mezclas que se preparan para realizar algunas adiciones activas al cemento Portland. Estas adiciones son capaces de reaccionar con el óxido de calcio que se libera de la hidrólisis de los silicatos y de formar fases estables, responsables de la resistencia química, particularmente hacia los sulfatos (agua de mar), en las construcciones.

Con respecto al ahorro de energía, se demuestra que la adición a 10 Tn activas, produce un ahorro de 1 Tn de combustible. Ya que la principal propiedad de una adición activa, se refiere a la alta actividad hacia el óxido de calcio (cal); investigaciones previas evalúan la actividad de una serie de tobas zeolíticas, en comparación con sus contrapartes sin zeolitizar y se emplean de manera común como puzolanas, en la manufactura de cementos Portland.

Se demuestra que las tobas zeolíticas pulverizadas, ofrecen en general una actividad puzolánica alta, más que las de sus contrapartes sin zeolitizar. La alta estructura porosa que ofrecen las zeolitas minerales hacia el ataque de la solución de óxido de calcio y la gran superficie específica hacia las burbujas de vidrio puzolánico, libera más rápidamente las especies químicas, esenciales para la formación de nuevas fases⁶⁸.

Heulandita rica en sílice (Clinoptilolita) y Mordenita, se utilizan como agregados ligeros en cementos fuertes, resistentes a los ácidos-alcalinos y en ladrillos que se utilizan para la construcción de chimeneas⁷⁷.

7.2 ABLANDADOR DE AGUAS

Estos minerales cuentan con la propiedad de intercambiar los cationes que mantienen la neutralidad en un sistema. Juegan un papel fundamental en muchas de sus funciones, ya que ayudan a atraer las moléculas de agua, que aunque tienen carga eléctrica neta, son polares. Los cationes no forman parte de la red de la zeolita y bajo condiciones adecuadas se pueden intercambiar por otros; tal intercambio no afecta la estructura cristalina de la zeolita. Es esta propiedad la que se utiliza en los detergentes, haciendo que la zeolita intercambie sus iones de sodio por los iones de calcio y magnesio del agua dura^{13, 14}.

Zeolitas en polvo, generalmente Natrolita, se utilizan para la remoción de los iones calcio de las aguas duras.

Se pasa el agua que contiene calcio a través de un tanque que contiene zeolita en polvo, rica en sodio; el calcio se cambia por el sodio en la zeolita, para producir calcio libre y agua ligera. Cuando el tanque con zeolita en polvo se satura con el calcio, éste se limpia con una solución de cloruro de sodio y se vuelve a utilizar⁷⁷.

7.3 APLICACION AL GAS Y PETROLEO

Mordenita, Chabasita y Heulandita rica en sílice (Clinoptilolita), se utilizan para remover agua y bióxido de carbono, del petróleo. Sin embargo, las zeolitas naturales no son tan efectivas como las zeolitas sintéticas de poro grande.

Erionita, Mordenita, Chabasita, Ferrierita y Heulandita rica en sílice, se usan como catalizadores en procesos de cracking, isomerización, hidrogenación y polimerización del petróleo. De la misma forma, se utilizan como adsorbentes en la limpieza de derrames de aceite ⁷⁷.

La desintegración catalítica o cracking, se refiere al proceso de romper las moléculas de petróleo, donde las zeolitas juegan un papel fundamental. Mediante este proceso se obtiene ante todo gas licuado, gasolinas con alto índice de octano y diesel ¹³. Productos que se utilizan en el área de refinación y petroquímica, de la Industria Petrolera, cuentan con la posibilidad de sustituirse por zeolitas naturales. Semejantes productos se utilizan principalmente en ciertos procesos catalíticos, como soportes para catalizadores, desecantes de hidrocarburos y en el tratamiento de aguas.

Sin embargo, los productos que demanda la Industria Petrolera Mexicana, se importan: catalizadores, esferas y anillos de cerámica y mallas moleculares ⁶⁵.

Para el tratamiento de corrientes de gas, excepto en desecación, surgen investigaciones cuidadosas, para utilizar zeolitas naturales en los campos de energía y abatimiento de la contaminación. El posible incremento del valor termal del metano que contienen los gases, es de gran importancia industrial, también la purificación del gas que genera la maduración anaérobica de desechos orgánicos (biogas), tomando en cuenta el interés actual en la restitución de la energía de los desechos ⁶⁷.

Heulandita rica en sílice, se usa para remover bióxido de azufre, en las emisiones de gas de las chimeneas de las plantas que queman aceite y carbón y en las plantas químicas. La remoción de bióxido de azufre, que puede formar ácido sulfúrico cuando se combina con una mezcla de aire, permite que el carbón con un alto contenido de azufre, pueda utilizarse como fuente de energía.

Filipsita, se utiliza para remover bióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno y agua, del gas natural contaminado o pozos naturales de gas y metano que se generan en terraplenes y plantas de tratamiento de aguas residuales ⁷⁷.

7.4 ABATIMIENTO DE LA CONTAMINACION

Una gran atención se centra en la remoción de CO, cuya concentración puede incrementarse peligrosamente en lugares con pobre renovación de aire. Algunas tobas zeolíticas parecen ser adecuadas para la remoción del bióxido de azufre, proporcionando corrientes de gas adecuadas para la desecación, considerando la baja resistencia ácida de la Chabasita en comparación con la Clinoptilolita o la Mordenita ⁶⁷.

7.4.1. *Procesos Catalíticos Anticontaminación*

Durante los procesos del rompimiento catalítico, surge un problema acerca de la combustión incompleta del monóxido de carbono a bióxido de carbono, en la zona de regeneración, que permite una cantidad significativa de monóxido de carbono, en los gases de las chimeneas.

Por otro lado, gracias a la baja estabilidad de la descarga del monóxido de carbono a la atmósfera, el monóxido de carbono y el oxígeno residual en la zona de regeneración de los gases de las chimeneas, tienden a reaccionar y de ese modo, es causa de incendios en los ductos y chimeneas de las plantas y daña las estructuras, por las excesivas temperaturas.

Los registros del control de la contaminación, se desarrollan mediante la emisión de monóxido de carbono y las partículas materiales y se espera que sean tomadas en cuenta otras emisiones, como los óxidos de azufre, principalmente bióxido de azufre.

Como consecuencia, se centra una gran atención en la reducción de los niveles de emisión de algunos productos de la combustión y particularmente de la zona de regeneración de corrientes efluentes, asociadas con unidades de cracking del petróleo. Es necesario que el método por seleccionar para la reducción de tales emisiones, sea efectivo, sin bajar la actividad y selectividad de los catalizadores de rompimiento ⁶⁶.

7.4.2. *Remoción de Oxidos de Nitrógeno*

Los óxidos de nitrógeno, generalmente son sospechosos de contribuir al smog fotoquímico y se considera deseable que el NO_x se descargue, para ayudar un mínimo, de manera particular en áreas susceptibles al smog fotoquímico.

Intensos esfuerzos se incrementan y dirigen hacia sistemas que proporcionen aire y agua de calidad. La mayor parte de estos esfuerzos conciernen al control de emisiones creadas por el hombre, posiblemente porque éstas se registran como la única fuente de contaminación, sujeta a control efectivo y a un costo aceptable.

Una de las fuentes de contaminación del aire, se refiere a la emisión de NO_x , que se genera por la fijación de nitrógeno atmosférico, en zonas de temperaturas altas, como en la combustión interna en motores e incendios en hornos.

Dos de los óxidos de nitrógeno se combinan con el agua para formar ácidos corrosivos, los cuales se sospecha contribuyen al smog fotoquímico. Algunos métodos para reducir las emisiones de NO_x se investigan y reportan. Se propone que estos contaminantes del aire, pueden reaccionar o adsorberse por medio de líquidos o agentes sólidos.

Se demuestra que el NO_x reacciona con varios agentes reductores, incluyendo monóxido de carbono, hidrógeno y amonio, para permitir agentes inocuos y descargar a la atmósfera.

Los metales de transición son catalizadores en la conversión de NO_x para la reacción con los agentes reductores, como monóxido de carbono y amonio, catalizados mediante zeolitas. Dichas zeolitas catalizadoras, se utilizan en forma de pellets sobresaliendo en lechos, los cuales producen descenso de presiones.

Las zeolitas que cuentan con relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ menores de 10, experimentan pequeñas dificultades para cambiar un número suficiente de cationes monovalentes, para obtener una concentración adecuada de cationes divalentes de cobre, para propósitos de catálisis. Sin embargo, las zeolitas ricas en aluminio, exhiben una afinidad mucho más fuerte hacia el agua ⁶⁶.

7.4.3. Descomposición del Ozono

El ozono se utiliza de manera comercial en una gran variedad de procesos de oxidación, incluyendo la desinfección del agua potable, desodorización del aire y gases de desechos, preservación de mercancías perecederas, síntesis química y el tratamiento de desechos industriales y municipales.

El contacto prolongado con ozono en una concentración de más de 1 a 10 ppm, se considera dañino y la ventilación directamente fuera del gas del ozono residual, hacia la atmósfera, puede resultar peligrosa. Por esta razón se emplea en la mayoría de los procesos de tratamiento, una descomposición para destruir el ozono residual.

Se descompone termalmente dentro de un intervalo de 80° a 500°C. Experimenta una descomposición a oxígeno diatómico (O_2) y oxígeno (O), en contacto con otro cuerpo. El oxígeno (O) reacciona entonces con otra molécula de ozono (O_3) para producir otras dos moléculas de oxígeno (O_2).

La descomposición del ozono se cataliza mediante diferentes materiales. Por ejemplo: yacimientos sólidos de NaOH , Ag_2O , NiO , MnO_2 y zeolitas naturales o sintéticas, se conocen para destruir una cantidad menor de ozono tóxico.

Mientras que un número de catalizadores sólidos se encuentran disponibles, su alto costo o corta vida, producen infinidad de catalizadores no económicos ⁶⁶.

7.4.4. Las zeolitas como sustitutos de los fosfatos

Las zeolitas representan una opción adecuada para sustituir a los fosfatos, ya que se trata de minerales inertes desde el punto de vista metabólico, es decir que no son biodegradables, puesto que son de origen mineral. Esta propiedad podría considerarse como un inconveniente (el producto se acumularía en las plantas de tratamiento de aguas o en los sedimentos), pero tienen la ventaja de no provocar ningún efecto sobre el crecimiento de algas u otros organismos vivos.

Pruebas que realiza la Escuela Politécnica de Lausana, en Suiza, demuestran que las zeolitas no tienen ningún efecto nocivo sobre los crustáceos de agua dulce, en concentraciones hasta de 500 mg de zeolita/litro. Las concentraciones que se eliminan en los detergentes que utilizan zeolitas, no sobrepasan los 100 mg/litro en el desagüe de las lavadoras. Los cationes juegan un papel fundamental en la gran mayoría de las funciones de las zeolitas, ya que ayudan a atraer las moléculas de agua, que aunque no tienen carga eléctrica neta, son polares; los cationes no forman parte de la red de la zeolita y bajo condiciones adecuadas se pueden intercambiar por otros. Tal intercambio no afecta la estructura cristalina de la zeolita. Es esta propiedad la que se utiliza en los detergentes, promueve que la zeolita intercambie sus iones de sodio por los iones de calcio y magnesio, del agua dura.

Las zeolitas naturales atractivas por su bajo costo, en ocasiones se descartan porque suelen contener una gran cantidad de impurezas, como hierro o cuarzo y además de impartir color, suelen ser muy abrasivas ¹⁴.

7.5 APLICACIONES A DESECHOS RADIACTIVOS

Características como alta selectividad de ion cambiante y resistencia a la degradación de la radiación, han hecho que ciertas zeolitas sean de gran utilidad en la separación y purificación de Cs-137, de las aguas de desechos radiactivos.

Algunas zeolitas naturales con estas características incluyen: Mordenita, Clinoptilolita, Erionita y Chabasita. Estas mismas exhiben alta selectividad hacia el ion-cesio, mostrando que también son efectivas para remover iones amonio de las aguas negras.

Resultan muy útiles en la adsorción de Cs-137 contenidos en las aguas de desecho de las plantas term nucleares y también en la adsorción de los iones NH_4 que contaminan las aguas de desagüe y la extracción de los metales pesados, contenidos en ellas.

El uso de zeolitas para el tratamiento y disposición de desechos radiactivos, se estudia principalmente en los Estados Unidos y comprende tres áreas generales:

a) Remoción de Cs-137 de desechos con un alto nivel radiactivo

b) Descontaminación de aguas municipales de niveles bajos a intermedios

c) Fijación de desechos radiactivos para su almacenamiento durante largo tiempo

Los procesos de tratamiento de desechos radiactivos se desarrollan y utilizan en algunas instalaciones de energía atómica, en los Estados Unidos.

Una de las razones principales en utilizar zeolitas, se debe a su alta selectividad de ion cambiante y resistencia a la degradación de la radiación.

Es de particular importancia su gran selectividad hacia los iones cesio, como en la remoción de cesio radiactivo de soluciones de desecho, que se facilita ampliamente por procesos de ion cambiante.

Las radiaciones no afectan a la estructura básica de ion cambiante de la Clinoptilolita, para un nivel de exposición de 10^{10} roetgens ^{8,44}.

La alta selectividad del ion cambiante y resistencia a la degradación y radiación, hacen a las zeolitas útiles en la limpieza de desechos nucleares.

Cesio, estroncio, potasio, rubidio, cobalto, calcio y cromo radiactivos, pueden removerse de las aguas residuales, cuando dichas aguas pasan a través de columnas que contienen Heulandita rica en sílice, Chabasita, Mordenita o Erionita, pulverizadas. De acuerdo al tipo de zeolita que se utiliza, ésta adsorbe de forma selectiva ciertos iones radiactivos y permite que el fluido pase a través del polvo, de esta manera purifica los efluentes. Mientras las zeolitas se saturan con los iones radiactivos, los iones pueden removerse de ellas mediante procesos químicos y posteriormente purificarse, para utilizarse o simplemente almacenarse como un sólido, más que como líquido, depositarse en cilindros y finalmente, sepultarse.

Pellets de Clinoptilolita, se suministraron a renos en Lapland, para remover cesio radiactivo, que se acumula en los animales al alimentarse de las plantas que adsorbieron el cesio, producto de la precipitación radiactiva, después de que acontece el accidente nuclear de Chernobyl. La adición de Clinoptilolita a suelos, que sufrieron contaminación con estroncio o cesio radiactivos, producto de las precipitaciones, reduce la toma de dichos elementos por las plantas ⁷⁷.

Durante el accidente de la planta nuclear de Three Mile Island, Estados Unidos, se utilizan mezclas de zeolitas naturales y zeolita sintética A, para retener el cesio y estroncio del agua contaminada. Dicha agua radiactiva se bombea a través de una serie de columnas, que contenían 10 m^3 de zeolitas; cuando las columnas se

saturaban con los cationes radiactivos, se sustituían por nuevas y de esta forma, se logró tratar alrededor de 0.6 millones de galones de agua contaminada y se eliminaron cerca de 0.5 millones de curies de radiación. Finalmente las zeolitas saturadas de cationes radiactivos se vitrifican y almacenan en depósitos adecuados ¹⁴.

7.6 APLICACIONES EN EL MINADO

Se renueva el interés por las zeolitas naturales, para su uso en la remoción de metales pesados, que provienen de efluentes metalúrgicos y el agua de las minas.

Las zeolitas naturales se encuentran disponibles en algunos productos y como son menos expansivas, cuentan con la ventaja de ser capaces de remover metales pesados de los efluentes, con un amplio intervalo del pH y concentración del metal ⁴⁷.

Se incrementa rápidamente su producción, en aplicaciones que se desarrollan para el tratamiento de efluentes y fango mineral, que contienen metales en solución. Mayor cantidad de industrias descubren que las zeolitas se pueden utilizar para remover los metales desde los efluentes y en la mayoría de los casos, los metales se pueden recuperar de ellas, por elución o beneficio. Ambas técnicas representan una alternativa segura y poco cara para disponer, en lugar de contar con un sitio de desechos peligrosos, aunado a que dichos metales pueden recuperarse y reutilizarse. Ciertos costos de recuperación también se sufragan ⁴⁸.

Clinoptilolita, se utiliza para remover y recuperar los metales pesados cadmio, plomo y cobre, de aguas de desecho producto de minados y que implican operaciones metalúrgicas ⁷⁷.

Cuentan con la ventaja de que remueven los metales pesados de los efluentes, con un amplio intervalo del pH y concentración del metal. La elución de los metales pesados puede acompañarse fácilmente con una solución de cloruro de sodio o hidróxido de sodio ⁴⁷.

Continúa su trabajo la U. S. Bureau of Mines, en los Estados Unidos, para el tratamiento del drenaje ácido en las minas. Como parte de sus investigaciones, las características reciclables que presentan las zeolitas, se determinan. Examinándose después de 40 ciclos de carga y descarga y no decrece su capacidad de ion cambiante.

Otra investigación, se enfoca hacia la remoción de arsénico y otros metales pesados que contienen las aguas de desecho. Demuestra que la Clinoptilolita con calcio, remueve los niveles bajos de cadmio, manganeso y zinc, de las aguas de desecho en las minas y proporcionan opciones adicionales para la disposición del fango mineral y bajo costos, en el tratamiento de las aguas.

Una nueva investigación, involucra el tratamiento previo de zeolitas naturales con soluciones de sulfato férrico; el hierro que precipita sobre las zeolitas sirve como colector para arsénico ⁴⁶.

7.7 TRATAMIENTO DE AGUAS NEGRAS

Aunque las zeolitas naturales no pueden competir con la química homogénea y capacidad de incremento de catión cambiante, de las zeolitas sintéticas, existen mercados potencialmente significativos, de manera particular en el tratamiento de aguas, mientras que su uso puede proporcionar un costo más efectivo ⁶².

Respecto al uso de las zeolitas naturales como productos auxiliares, las aplicaciones provechosas conciernen al cambio de ion, propiedades de adsorción y tamiz molecular.

Uno de los usos que mayormente se investiga, se relaciona a la remoción del amonio de las aguas negras municipales, industriales y de acuicultura, gracias a la alta selectividad que presentan la Clinoptilolita y Filipsita, hacia NH^+_4

Otro campo de aplicación, se refiere a la remoción de isótopos radiactivos de las aguas negras, tomando en cuenta los tratamientos de fijación y los procesos de vitrificación, que funcionan para la inmovilización de los iones adsorbidos ⁶⁷.

Los iones amonio, producto de las plantas de tratamiento de aguas de desecho y escurrimientos producto de los fertilizantes que se utilizan en la agricultura, resultan tóxicos para los peces y promueven el crecimiento rápido de algas, en ríos y lagos; el amonio se puede remover, pasando las aguas de desecho a través de Clinoptilolita o Mordenita, pulverizadas; cuando las zeolitas se saturan del amonio, se utilizan como fertilizantes.

En especial, la Clinoptilolita se usa para reducir el orden, el control de la humedad y remoción de amonio, en estiércol animal de aves de corral, ganado vacuno y cerdos, en granjas, parcelas, establos y granjas lecheras.

De igual forma, se utiliza para remover amonio tóxico de los tanques de los peces y los criaderos.

La Clinoptilolita, es la zeolita natural que se utiliza de forma más común en las plantas de tratamiento de aguas municipales, para la remoción del amonio ⁴⁴.

7.7.1. Remoción del Amonio de aguas residuales municipales por medio de Filipsita

Uno de los problemas de mayor importancia en la actualidad, es la eliminación del amoniaco que contamina las aguas y que con frecuencia causa la muerte masiva de los peces. El uso de las zeolitas para purificar las aguas se convierte en un objetivo de grandes perspectivas para la cría de peces, en condiciones de estanque ⁸.

En años recientes las zeolitas han despertado un gran interés en el campo de los procesos de cambios de separación. Distintas aplicaciones como en el tratamiento de aguas, detergencia, almacenamiento de desechos radiactivos, han sido revisados por Sherman (1978). Una de las aplicaciones comerciales de mayor significado, se refiere a la remoción de amonio de las aguas de desecho municipales.

Desde el descubrimiento de la selectividad de la Clinoptilolita hacia NH_4^+ , por Ames, en el año de 1960, los procesos se utilizan en las grandes instalaciones que operan dentro de los Estados Unidos, con un gran desarrollo.

Una patente italiana declara un proceso original para el tratamiento de aguas de desecho, con base en un cambio aniónico por medio de una resina sintética y el cambio catiónico sobre la Clinoptilolita natural. Un valioso fertilizante, MgNH_4PO_4 , se recupera, y puede reutilizarse.

La potencialidad superior de la Filipsita sobre la Clinoptilolita, se confirma por medio de pruebas experimentales. La utilización de la Filipsita italiana, se encuentra disponible en grandes depósitos y se sugiere para tratamientos de aguas de desechos y sistemas de acuicultura ¹⁹.

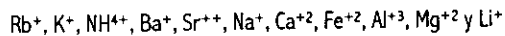
7.7.2. Selectividad de la Clinoptilolita para algunos metales pesados

En el año de 1974, se inician las investigaciones para determinar la facilidad de emplear bacterias nitrificantes en la regeneración de Clinoptilolita, que se utilizó en la remoción de amonio de las aguas de desecho.

Además de amonio, muchas aguas de desechos contienen concentraciones bajas de metales pesados. Estos metales pueden concentrarse por medio de la Clinoptilolita, mediante procesos de cambio de ion y se liberan durante la regeneración. Como una alta concentración de dichos metales resulta tóxica para las bacterias nitrificantes, pueden afectar seriamente la eficiencia de los procesos de regeneración biológica. Por esta razón, se investiga la selectividad de la Clinoptilolita, para cierto número de metales pesados.

Ames (1960), identifica a la serie selectiva de la Clinoptilolita para algunos cationes de metales alcalinos y alcalino-térreos, aluminio trivalente y hierro.

La selectividad de la Clinoptilolita para ciertos iones, decrece en el orden siguiente ⁶⁹.



7.8 APLICACIONES EN LA AGRICULTURA

Los usos actuales de las zeolitas naturales que cambian NH_4 o K, o mezclas de las formas originales, mediante fertilizantes normales, concernientes a la agricultura, se conocen bien y se utilizan. El desarrollo e incremento de la producción de los diferentes cultivos, es actualmente una pregunta verificada, también el alto grado de

las propiedades físicas de los suelos, debido a la capacidad del agua adsorbida, para la transferencia de hierro, manganeso, zinc y cobre, para la disminución de la toxicidad del amonio por medio del ion cambiante, para el decremento de fertilizantes de nitrógeno que se pierden a través de la retención de los iones amonio mejorados. Los resultados más interesantes se obtienen a través del uso de Chabasita y Clinoptilolita para nutrición animal ⁶⁷.

La Clinoptilolita actúa como regulador de herbicidas, fungicidas y pesticidas. También se utiliza para la regulación de nutrientes y nitrógeno en los fertilizantes, liberándolos lentamente dentro de los suelos. Remueve de forma selectiva los metales pesados, cobre, cadmio, plomo y zinc de fertilizantes y sedimentos de plantas de tratamiento de desechos.

Las zeolitas saturadas en amonio que provienen de plantas de aguas negras y estiércol animal, se utilizan como fertilizantes. La cobertura de fertilizantes granulares con zeolitas impide que se apelmacen los pellets. La Clinoptilolita se usa como acondicionador de suelos cuando se aran los campos ⁷⁷.

7.9 SUPLEMENTOS DIETÉTICOS

Desde hace muchos años, los yacimientos naturales de Clinoptilolita y Mordenita, se emplean en diversos países como parte de la alimentación que se destina a animales, así como en el tratamiento de la contaminación generada por el excremento de los mismos.

En Japón, por ejemplo, que cuenta con ricos yacimientos de estas zeolitas, se añaden de manera común en el alimento de aves y cerdos ¹³. Tobas zeolíticas se utilizan en las granjas como suplementos dietéticos para la alimentación. Cuando dichas tobas se introducen en la comida destinada a aves, cerdos y ganado vacuno, se notan los efectos siguientes ⁷⁶.

- a) Existe una prevención y cura de decesos de los órganos digestivos, como son diarreas*
- b) Incremento en el nivel de desarrollo*
- c) Disminuyen los valores de transformación de la comida*
- d) Control de los olores desagradables de los excrementos*
- e) La comida se moldea previamente durante su almacenamiento*

Consecuentemente, los animales engordan más cuando en su dieta se incluye una zeolita; se piensa, aún no se comprueba, que se debe a que las zeolitas presentes en el sistema digestivo de los animales, adsorben una

parte de los nutrientes ingeridos en sus cavidades, reteniéndolos por un cierto tiempo y posteriormente, los van dosificando poco a poco, razón por la cual el animal aprovecha mejor lo que ingiere.

Aunado a su uso como complemento alimenticio, las zeolitas permiten controlar el mal olor y el contenido de la humedad de los desechos de los animales ¹³.

En Itaya, Japón, tobas de Clinoptilolita se mezclan con el alimento suelto de las aves para la remoción de olores desagradables y para secar el alimento que cae al piso, en forma rápida.

También en Sapporo, Japón, tobas zeolíticas, que se activan y calientan a 450° y 600°C, se utilizan como material de limpieza en chiqueros, evitando así el uso de agua. Las mezclas resultantes de las tobas zeolíticas inmersas con desechos de orina, se utilizan como fertilizantes ⁷⁶.

Dentro de las zeolitas naturales de mayor uso como complemento dietético, para el incremento de peso y la reducción de enfermedades, en aves de corral y cerdos, se encuentran la Heulandita y Clinoptilolita ⁷⁷

7.10 APLICACION EN LA INDUSTRIA DEL PAPEL

Para el funcionamiento y calidad de impresión de varios tipos de papel, conservación de materia prima y reducción de los costos de producción, es necesario adicionar relleno a la mayoría de los diferentes tipos de papel. El caolín, carbonato de calcio y talco, se utilizan en la industria del papel como relleno; el talco, es usado ampliamente en China, mientras que las zeolitas naturales, se utilizan en Japón, principalmente.

En vista de que el talco no se encuentra disponible de manera rápida en algunas áreas, pero son ricas en Clinoptilolita, se utiliza ésta. Los experimentos demuestran que el uso de la Clinoptilolita, como relleno de papel para máquinas, esmaltado, para escribir, de registro y para impresión, resulta ser técnicamente factible y reduce los costos de producción, con el incremento del beneficio económico.

Aunque lo incoloro de la Clinoptilolita pulverizada, es mucho más bajo (51%), que el talco pulverizado (90%), no tiene un gran significado sobre lo incoloro del papel, promoviendo así, el uso adecuado de la Clinoptilolita como material de relleno.

Las ventajas principales con que cuenta la Clinoptilolita, son las siguientes ⁵⁸:

- a) *Cuenta con una mayor retención y fuerza.*
- b) *Es un material de relleno adecuado para la preparación de papel esmaltado, de máquina, escritura, de registro e impresión.*

En el cuadro siguiente (13) se comparan las ventajas como material de relleno, de la Clinoptilolita con el talco.

Cuadro 13 - Retención del relleno, entre zeolitas naturales y talco

Número	Bases de relleno sobre la pulpa	Retención del relleno Clinoptilolita (a)	Talco (b)
1	10	74.4	55.4
2	15	66.7	58.2
3	20	63.2	56.3
4	25	62.5	52.8
5	30	46.9	52.8

(a,b) Ambas cuentan con un tamaño de partícula de malla -200

Polvos finos de Clinoptilolita, se utilizan como relleno en papel de alta brillantez, para dar volumen al papel kraft pesado y reemplaza a la arcilla como relleno en papel que no ha sido manchado por la tinta. Clinoptilolita y Mordenita, se usan con colorantes para cubrir papeles de fotocopiado en color ⁷⁷.

7.11 OTRAS APLICACIONES IMPORTANTES

Las propiedades de hidratación-deshidratación de Chabasita y Clinoptilolita, se utilizan para adsorber y liberar gases en refrigerantes, producir paneles de energía solar sobre los techos de los edificios y calentar agua o producir energía para aire acondicionado. Se utilizan en la remoción de nitrógeno del aire en cuartos mal ventilados.

En especial la Clinoptilolita se usa como abrasivo y regulador de iones fluoruro en pastas dentífricas ⁷⁷.

Existen pocos estudios publicados sobre el uso de las zeolitas de forma hidratada en dentríficos. A principios de 1970, Kato y colaboradores, estudian la incorporación de zeolitas, tanto naturales como sintéticas, dentro de la formulación de las pastas dentales; incluyen a las zeolitas Mordenita y Clinoptilolita ²⁹.

Por lo que se refiere a los procesos de desecado, existen interesantes aplicaciones, regularmente si es probable que las propiedades de adsorción de las zeolitas naturales varíen más entre las zeolitas de diferentes localidades, que entre las zeolitas de estructura cristalina distinta.

En el campo de almacenamiento de la energía solar, aunque algunos problemas tecnológicos aún no se solucionan, el uso de las zeolitas naturales se encuentra también dentro de un estado avanzado. Los datos

que se obtienen de la medición del agua adsorbida por las tobas de Chabasita y Filipsita, indican un comportamiento similar, aún cuando la primera se prefiere por su alta capacidad de adsorción.

Respecto a sus propiedades de tamiz molecular, parecen atractivas para la tecnología de separación del aire; investigaciones recientes examinan el comportamiento de Clinoptilolita y Mordenita y productos de la Chabasita.

Las propiedades de adsorción de una toba de Chabasita, mediante técnicas de cromatografía de gases, después de cambios adecuados de sodio, potasio, magnesio y calcio, respectivamente, confirman que el cambio con cationes divalentes, particularmente con calcio, incrementa la selectividad hacia la adsorción de nitrógeno ⁶⁷.

Existe la posibilidad de aplicar zeolitas naturales, que contienen aproximadamente 75% de Clinoptilolita, para la refinación adsortiva en el uso de motores que utilizan aceite ³⁴.

Finalmente, la producción de zeolitas naturales, tienden a ser aún baja, ya que a sus contrapartes sintéticas, las producen compañías químicas multinacionales, con la facilidad y experiencia, para el desarrollo de nuevos mercados, para sus productos.

Una de las razones principales de competencia entre ambos productos, radica en que las zeolitas sintéticas se producen en los laboratorios para un propósito especialmente requerido ⁶².

BIBLIOGRAFIA

- 1 - Bajpai Pramod K., 1986. Zeolites. Synthesis of Mordenite tipe zeolite. Vol. 6, January. Butterworth and Company Publishers, Ltd.
- 2 - Barrer Richard M., 1978. Cation exchange equilibria in zeolite and feldespathoids, in Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use. L. B. Sand and F. A. Mumpton. Pergamon Press.
- 3 - Barrer Richard M., FRS., 1978. Zeolites and Clay minerals as sorbents and molecular sieves. Academic Press.
- 4 - Barrer Richar M. FRS., 1982. Occurrence, classification and some properties of zeolites, in Hydrothermal Chemistry of Zeolites. Academic Press. Inc.
- 5 - Barrer Richard M., 1984. Zeolites Structures, in Zeolites: Science and Technology. Edited by F. R. Ribeiro, A. E. Rodríguez, L. D. Rollman, C. Naccache. Martinus Nijhoff Publishers.
- 6 - Barrer Richard M., 1985. Synthesis of Zeolites, in Zeolites: Synthesis, Structure, Technology and Application. Studies in Surface Science and Catalysis, 24. B. Drzaj, S. Hocevar and S. Pejovnik, editors. Elsevir Science Publishers.
- 7 - Barrer Richard M., 1985. Zeolites: Synthesis, Structure, Technology and Application. Elsevir Publishers.
- 8 - Bascuñan Carlos, 1987. Las zeolitas en el desarrollo socio económico. II Conferencia Nacional sobre Zeolitas: Naturales, Sintéticas, Propiedades y Aplicaciones. Resumen de ponencias. Secretaría de Fomento Industrial y de Comercio. Dirección General de Fomento Minero del estado de Sonora. CONACYT-PEMEX-CIDESON.
- 9 - Bascuñan Carlos, Campos Reales E., Torres Jaramillo J. A., 1987. Catalizadores Zeolíticos del tipo "Y". II Conferencia Nacional sobre Zeolitas: Naturales, Sintéticas, Propiedades y Aplicaciones. Resumen de Ponencias. Secretaría de Fomento Industrial y de Comercio. Dirección General de Fomento Minero del estado de Sonora. CONACYT-PEMEX-CIDESON.
- 10 - Berry, Mason, Dietrich, 1983. Mineralogy. W. H. Freeman and Company.
- 11 - Besoain Eduardo, 1985. Zeolitas. Mineralogía de arcillas de suelos. Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura. San José, Costa Rica.
- 12 - Bosch Giral P., Dominguez J. M., Zenith Rivera J., 1986. Técnicas experimentales en la caracterización de catalizadores. Series Científicas IMP, Número 2.

- 13 - Bosch Giral P. y Schifter Secora I., 1995. La zeolita una piedra que hierve. La ciencia desde México/55. SEP-FCE-CONACYT.
- 14 - Bosch Giral P., Campos Reales E., Schifter Secora I., 1995. "Lavar sin ensuciar", en Ciencia y Desarrollo. Mayo/Junio, 1995, Volumen XXI, Número 122. Nueva Epoca, CONACYT.
- 15 - Breck D. W., 1975. Synthetic Zeolites: properties and applications, in Industrial Minerals and Rocks. American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, Inc.
- 16 - Campos Reales E., Bascuñan Sarmiento C., 1987. Oxidación de metanol en Erionita aislada de zeolita natural mexicana. II Conferencia Nacional sobre Zeolitas: Naturales, Sintéticas, Propiedades y Aplicaciones. Resumen de ponencias. Secretaría de Fomento Industrial y de Comercio, CONACYT-PEMEX-CIDESON.
- 17 - Casci J. L. and Whittam T.V., 1985. Studies in Surface Science and Catalysis, 24. Zeolites: Synthesis, Structure, Technology and Application. Edited by B. Drzaj, S. Hocevar and S. Pejovnik. Elsevir Science Publishers.
- 18 - Chen-Chou Chiang, 1992. Synthesis, Characterization and Catalysis of highly siliceous zeolites and their metal loaded derivatives. University Microfilms International (UMI) Dissertation Information Service.
- 19 - Ciambelli P., Corbo P., Liberti L., 1985. Ammonia removal from municipal water by Phillipsite, in Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use. L. B. Sand and F. A. Mumpton. Pergamon Press.
- 20 - Cotton, 1971. Química Inorgánica Avanzada. Limusa-Wiley.
- 21 - Cotton, Wilkinson, Gaus, 1987. Basic Inorganic Chemistry. John Wiley and Sons.
- 22 - Cronan D. S., 1980. Ocean Science Resources and Technology. An International Series. Underwater Minerals
- 23 - De Pablo G. Liberto. Seminario de Mineralogía de Silicatos. Facultad de Ciencias. División de Estudios Superiores, UNAM.
- 24 - Eyde Ted H., GSA Resources, Inc., June 1993. Mining Engineering. Zeolites. Section Industrial Minerals, 1992. Vol. 45, No. 6.
- 25 - Flank William H. and Whyte Jr. Thaddeus E., 1988. Perspectives in Molecular Sieves Science. ACS Symposium. Series 398. American Chemical Society.
- 26 - Friedman, Sanders, Kopaska-Merkel, 1992. Principles of Sedimentary Deposits. McMillan Publishing Company.
- 27 - González Sandoval J. R., 1985. Geología del depósito "El Cajón", Municipio de Rayón, Sonora. Dirección General de Fomento Minero del estado de Sonora.
- 28 - Gottardi Glauco and Galli Ermanno, 1985. Natural Zeolites. Springer-Verlag.
- 29 - Hertenberg E. P. and Dent A. L., 1985. Zeolite NaHA and CaHA as toothpaste abrasives, in Studies in Surface Science and Catalysis, 24. Zeolites: Synthesis, Structure, Technology and Application. Edited by B. Drzaj, S. Hocevar and S. Pejovnik. Elsevir Science Publishers.

- 30 - Holmes David, 1994. Zeolites. Industrial Minerals and Rocks. Donald D. Carr Senio, editor, 6^a edition AIME.
- 31 - Hurlbut Jr. Cornelius S., 1970. Minerals and Man. Random House Inc.
- 32 - Iijima Azuma, 1978. Geological occurrences of zeolites in marine environments, in Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use. L. B. Sand and F. A. Mumpton. Pergamon Press.
- 33 - Imelik B., Naccache C. Taarit Ben Y., 1980. Studies in Surface Science and Catalysis 5. Catalysis by zeolites. Elsevier Scientific Publishing Company.
- 34 - Iovanovic N., Skala D., 1985. The possibility of zeolite application in the used motor oil refining process and application, in Studies in Surface Science and Catalysis 24. Zeolites: Synthesis, Structure, Technology. Edited by B. Drzaj, S. Hocevar and S. Pejovnik. Elsevier Science Publishers.
- 35 - Kastner Miriam, 1979. Reviews in Mineralogy. Marine Minerals. Mineralogical Society of America.
- 36 - Katzer James R., editor, 1977. Molecular Sieves II, ACS Symposium Series 40. American Chemical Society.
- 37 - Klein Cornelis and Hurlbut Jr. Cornelius S., 1993. Manual of Mineralogy. John Wiley and Sons, Inc.
- 38 - Kokotailo G. T., 1984. Zeolites: the future. Proceedings of the Sixth International Conference, Reno, USA. Edited by David Olson and Attilio Bisio. Butterworths and Company Publishers, Ltd.
- 39 - Kuzvart Milos, 1984. Developments in economic geology 18. Industrial Minerals and Rocks. Elsevier Science Publishers.
- 40 - Larsen G. and Chilingar G. V., 1983. Diagenesis in Sediments and Sedimentary Rocks, 2. Elsevier Scientific Publishing Company.
- 41 - Liang Juang, 1985. High Silica Zeolite as Heterogeneous Catalyst, in Studies in Surface Science and Catalysis 24. Zeolites: Synthesis, Structure, Technology and Application. Edited by Drzaj, S. Hocevar and S. Pejovnik. Elsevier Science Publishers.
- 42 - Martínez Vega C. H., 1987. La Ley Reglamentaria del Artículo 27 Constitucional en materia minera y su relación con las zeolitas. II Conferencia Nacional sobre Zeolitas: Naturales, Sintéticas, Propiedades y Aplicaciones. Resumen de ponencias. Secretaría de Fomento Industrial y de Comercio, CONACYT-PEMEX-CIDESON.
- 43 - Meier W. M., 1985. Zeolites structures: some common misconceptions and pitfalls. Studies in Surface Science and Catalysis 24. Zeolites: Synthesis, Structure, Technology and Application. B. Drzaj, S. Hocevar and S. Pejovnik, editors. Elsevier Science Publishers.
- 44 - Mercer B. W. and L. L. Ames, 1985. Zeolite ion exchange in radioactive and municipal wastewater treatment, in Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use. L. B. Sand and F. A. Mumpton. Pergamon Press.
- 45 - Milton Robert M., 1989. Molecular Sieves Science and Technology, in Zeolite Synthesis. ACS Symposium Series 398. Edited by Mario L. Occelli and Harry E. Robson. American Chemical Society.

- 46 - Mineral Industry Surveys, June 1995. Zeolites. Annual Review 1994. Bureau of Mines. U.S. Department of the Interior
- 47 - Mining Engineering, June 1991. Section Industrial Minerals. Zeolites. 1990, Vol. 43, No. 6.
- 48 - Mining Engineering, June 1992. Section Industrial Minerals. Zeolites. 1991, Vol. 44, No. 6.
- 49 - Mining Engineering, June 1996. Section Industrial Minerals. Zeolites. 1995. Vol. 48, No. 6.
- 50 - Mondale K. D., Mumpton F. A. and Aplan F. F., 1978. Beneficiation of natural zeolites from Bowie, Arizona: a preliminary report. Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use. L. B. Sand and F. A. Mumpton. Pergamon Press.
- 51 - Mumpton F. A., 1978. Natural Zeolites: a new industrial mineral commodity, in Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use. L. B. Sand and F. A. Mumpton. Pergamon Press.
- 52 - Mumpton F. A. and Ormsby Clayton W., 1978. Morphology of zeolites in sedimentary rocks by scanning electron microscopy, in Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use. L. B. Sand and F. A. Mumpton. Pergamon Press.
- 53 - Munson Ronald A., 1973. Properties of natural zeolites. Bureau of Mines. Report of investigations 7747. United States Department of the Interior.
- 54 - Ogihara S. and Iijima A., 1989. Clinoptilolite to Heulandite transformation in burial diagenesis, in Zeolites: facts, figures, future. P. A. Jacobs and R. van Santen, editors. Elsevier Science Publishers.
- 55 - Ortiz Quintero Ricardo, 1997. Tesis Profesional. Reducción de HC y Co, en los gases de emisión de un motor a gasolina, mediante un convertidor de zeolita. Facultad de Ingeniería, UNAM.
- 56 - Panczner D. William, 1987. Minerals of Mexico. Van Nostrand Reinhold Company, Inc.
- 57 - Poutsma Marvin L., 1976. Zeolite Chemistry and Catalysis. ACS Monograph 171. Jule A. Rabo, editor. American Chemical Society.
- 58 - Quachang Zhang, Mingdi Su, 1985. Use of Clinoptilolite in paper industry as filler of paper, in Studies in Surface Science and Catalysis, 24. Zeolites: Synthesis, Structure, Technology and Application. Edited by B. Drzaj, S. Hocevar and S. Pejovnik. Elsevier Science Publishers.
- 59 - Rinaldi R., 1984. Mineralogy of Natural Zeolites: Present Status. Proceedings of the Sixth International Zeolite Conference, Reno, USA. Edited by David Olson and Attilio Bisio. Butterworths.
- 60 - Ríos García Raquel y Badilla Cruz Ramon, 1978. Una nueva localidad de zeolitas volcano sedimentarias en México. Comisión de Fomento Minero.
- 61 - Rogríguez Arvizu Lázaro I., 1996. Panorama del mercado de las Zeolitas. Boletín Técnico COREMI.

- 62 - Roskill Information Services Ltd., 1988. Zeolity Economy. Copyright august 1988.
- 63 - Salinas L. S., 1923. Catálogo Geográfico de las especies minerales de México. Instituto Geológico de México. Boletín 41.
- 64 - Samaniego Villaescusa S., 1985. Geología del depósito de zeolitas "El Alamo", municipio de Agua Prieta, Sonora. Dirección General de Fomento Minero del estado de Sonora.
- 65 - Sarmiento David, 1987. La demanda de las zeolitas en la Industria Petrolera. II Conferencia Nacional sobre Zeolitas: Naturales, Sintéticas, Propiedades y Aplicaciones. Resumen de ponencias. Secretaría de Fomento Industrial y de Comercio, Dirección General de Fomento Minero del estado de Sonora, CONACYT-PEMEX-CIDESON.
- 66 - Scott Jeanette, 1980. Zeolite technology and applications. Recent advances. Noyes Data Corporation.
- 67 - Searsale R., 1985. Natural Zeolites: processing, present and posible applications, in Studies in Surface Science and Catalysis 24. Zeolites: Synthesis, Structure, Technology and Application. Edited by B. Drzaj, S. Hocevar and S. Pejovnik. Elsevir Science Publishers.
- 68 - Searsale R. and Frigione G., 1985. Natural Zeolites as constituents of blended cements. Studies in Surface Science and Catalysis 24. Zeolites: Synthesis, Structure, Technology and Application. Edited by B. Drzaj, S. Hocevar and S. Pejovnik, editors. Elsevir Science Publishers.
- 69 - Semmens M. J., 1985. The selectivity of Clinoptilolite for certain heavy metals, in Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use. L. B. Sand and F. A. Mumpton. Pergamon Press.
- 70 - Sheppard Richard A., 1971. Molecular Sieves Zeolite 1. Advances in Chemistry. Series 101. Robert F. Gould, editor. American Chemical Society.
- 71 - Sheppard and Gude, 1973. Zeolites in tuffaceous rock, Big Sandy Formation, Arizona. Geological Survey Professional Paper 830. United States Government Printing Office, Washington.
- 72 - Sheppard Richard A., 1975. Zeolites in sedimentary rocks. Industrial Mineral and Rocks. American Institute of Mining Metallurgical and Petroleum Engineers Inc.
- 73 - Smith J. V., 1976. Origen and Structure of Zeolites, in Zeolite Chemistry and Catalysis. ACS Monograph 171. Jule A. Rabo, editor. American Chemical Society.
- 74 - Smoot Robert C. and Price Jack, 1989. Química, un curso moderno. CECSA.
- 75 - Surdam Ronald C. and Sheppard Richard A., 1978. Zeolites in saline, alkaline lake deposits, in Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use. L. B. Sand and F. A. Mumpton. Pergamon Press.
- 76 - Torii Kazuo, 1985. Utilization of natural zeolites in Japan, in Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use. L. B. Sand and F. A. Mumpton. Pergamon Press.

- 77 - Tschernich Rudy W., 1992. Zeolites of the world. Geoscience Press. Inc.
- 78 - Vaughan D. E. W., 1978. Properties of Natural Zeolites, in Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use. L. B. Sand and F. A. Mumpton. Pergamon Press.
- 79 - W. Eitel, 1954. Silicate hydrates of the zeolite Permutite group. University of Chicago, USA.
- 80 - Young David, 1988. The hydrothermal stability of high Silica Zeolites. The British Library in association University Microfilms International (UMI).
- 81 - Zeolites, 1986. The International Journal of Molecular Sieves. Vol. 6, March, Num 2. Butterworth and Company Publishers, Ltd.