

| Jorge Luis Costafreda Mustelier |

| Domingo Alfonso Martín Sánchez |

| Jorge Luis Costafreda Velázquez |



LAS ZEOLITAS NATURALES DE IBEROAMÉRICA



ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR
DE INGENIEROS DE MINAS



Fundación
Gómez Pardo



POLITÉCNICA

LAS ZEOLITAS NATURALES DE IBEROAMÉRICA

COORDINACIÓN Y EDICIÓN

Doctor Jorge Luis Costafreda Mustelier
Fundación Gómez Pardo
Escuela Técnica Superior de Ingenieros
de Minas y Energía
Universidad Politécnica de Madrid
(España)

Doctor Domingo Alfonso Martín Sánchez
Escuela Técnica Superior de Ingenieros
de Minas y Energía
Departamento de Ingeniería Geológica y Minera
Universidad Politécnica de Madrid
(España)

Ingeniero Jorge Luis Costafreda Velázquez
Departamento de Construcciones
Universidad de Holguín
(Cuba)



FUNDACIÓN GÓMEZ PARDO
Calle Alenza, 1. 28003
Madrid. España

LAS ZEOLITAS NATURALES DE IBEROAMÉRICA



AUTORES

Jorge Luis Costafreda Mustelier
Fundación Gómez Pardo.
Escuela Técnica Superior de Ingenieros
de Minas y Energía.
Universidad Politécnica de Madrid (España)

Domingo Alfonso Martín Sánchez
Escuela Técnica Superior de Ingenieros
de Minas y Energía.
Universidad Politécnica de Madrid (España)

Jorge Luis Costafreda Velázquez
Universidad de Holguín.
Departamento de Construcciones (Cuba)

Raúl Prado Govea
Universidad de Alicante (España)

Jorge Iván Tobón
Universidad Nacional de Colombia.
Facultad de Minas. Medellín (Colombia)

Yennifer Álvarez Gutiérrez
Universidad Nacional de Colombia.
Facultad de Minas. Medellín (Colombia)

Luis Andrés Bello Vásquez
Universidad Nacional de Colombia.
Facultad de Minas. Medellín (Colombia)

Maria Elena Vattuone
Universidad de Buenos Aires
– Instituto de Geocronología.
Buenos Aires (Argentina)

María Florencia Gargiulo
Universidad Nacional del Sur
– Instituto Geológico del Sur.
Bahía Blanca. (Argentina)

Sabrina Crosta
Universidad Nacional de Tierra del Fuego
– Instituto de Ciencias Polares, Ambiente
y Recursos Naturales Ushuaia (Argentina)

Pablo Rodrigo Leal
Universidad de Buenos Aires
– Facultad de Ciencias Exactas y Naturales,
Instituto de Geociencias Básicas, Aplicadas
y Ambientales de Buenos Aires – CONICET.
Buenos Aires (Argentina)

Mercedes Beatriz Rosell Lam
Centro Técnico para el Desarrollo de Materiales
de Construcción. La Habana (Cuba)

Carlos Adolpho Magalhaes Baltar
Universidade Federal de Pernambuco.
Recife (Brasil)

Adão Benvindo Da Luz
Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/MCT).
Rio de Janeiro (Brasil)

Fernando Enrique Morante Carballo
Escuela Superior Politécnica del Litoral (ESPOL).
Guayaquil (Ecuador)

Rosa Novo Fernández
Universidad Autónoma de San Luis Potosí
(México)

Aníbal Gajardo Cubillos
Servicio Nacional de Geología y Minería.
Santiago (Chile)

Rodrigo Carrasco Olguín
Servicio Nacional de Geología y Minería.
Santiago (Chile)

PRÓLOGO

Benjamín Calvo Pérez
Doctor Ingeniero de Minas
Catedrático de la Universidad Politécnica
de Madrid
Escuela Técnica Superior de Ingenieros
de Minas y Energía

REVISIÓN TÉCNICA

Jorge Luis Costafreda Mustelier
Doctor Ingeniero Geólogo
Fundación Gómez Pardo.
Escuela Técnica Superior de Ingenieros
de Minas y Energía.
Universidad Politécnica de Madrid
(España)

José Luis Parra y Alfaro
Doctor Ingeniero de Minas
Escuela Técnica Superior de Ingenieros
de Minas y Energía
Universidad Politécnica de Madrid
(España)

Carlos Alberto Leyva Rodríguez
Doctor Ingeniero Geólogo
Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa
(Cuba)

CORRECCIÓN Y ESTRUCTURA

Pepa Riaza Merino

MAQUETACIÓN

Mar González Sáiz

ILUSTRACIÓN DE CUBIERTA

Jorge Luis Costafreda Mustelier
Domingo Alfonso Martín Sánchez
Jorge Luis Costafreda Velázquez

EDITORIAL

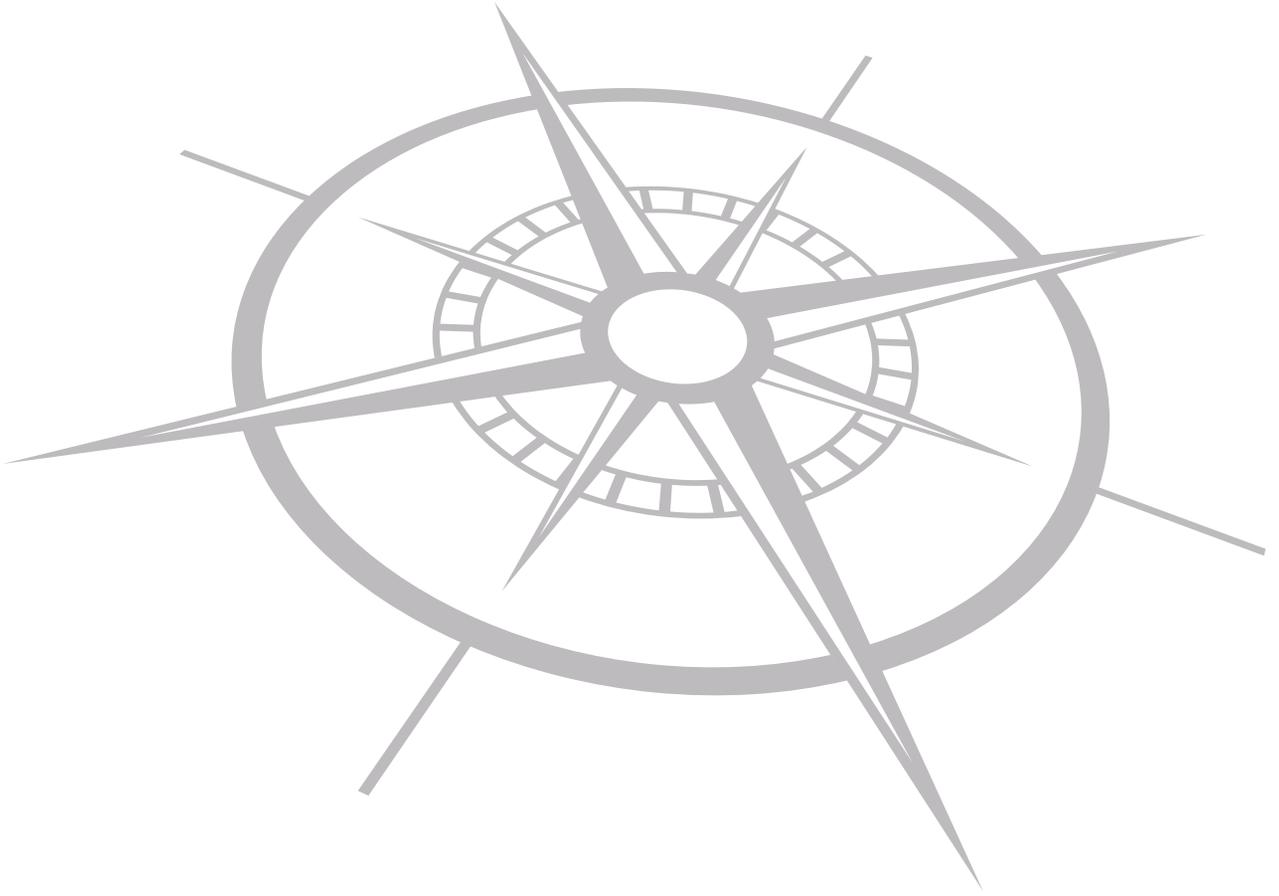
Fundación Gómez-Pardo
Madrid 2016
ISBN: 978-84-09-00125-5
Nº Registro: 2018014720
Fecha: 23/02/2018

Fundación Gómez-Pardo
Alenza, 1. 28003 Madrid (España)
Tel: (+34 91 441 7921)
<http://www.fundaciongomezpardo.es/>

ÍNDICE

Prólogo	9	Las zeolitas naturales de Brasil	138
		Introducción	139
		Zonas de ocurrencia	140
Primera parte:		Geología	141
las zeolitas naturales	11	Localización	142
Introducción	13	Caracterización física, química y mineralógica	143
Generalidades sobre las zeolitas naturales	20	Perspectivas de aprovechamiento	145
Yacimientos de zeolitas naturales	27	Aplicaciones de las zeolitas de Brasil	147
Países productores de zeolitas naturales	31	Otras ocurrencias	148
Aplicaciones de las zeolitas naturales	37	Bibliografía	151
Bibliografía	40		
Las zeolitas naturales en la restauración arquitectónica	43	Las zeolitas naturales de Chile	154
Introducción	43	Introducción	155
Morteros elaborados con zeolitas naturales para la restauración arquitectónica	50	Marco geológico	156
Bibliografía	55	Zonas de ocurrencia	157
		Especificaciones técnicas	164
Segunda parte:		Principales usos	165
las zeolitas naturales		Producción	166
en los países de iberoamérica	57	Zeolitas sintéticas	167
Las zeolitas naturales de Argentina	58	Bibliografía	170
Introducción	59		
Marco geológico	61	Las zeolitas naturales de Colombia	172
Zonas de ocurrencia	68	Introducción	173
Tipología de los yacimientos	71	Ubicación geográfica y fisiografía	174
Caracterización física, química y mineralógica	72	Marco geológico	175
Localización de los yacimientos e indicios	101	Zonas de ocurrencia	176
Minería	118	Tipología de los yacimientos	177
Explotación	119	Localización de los yacimientos e indicios	178
Aplicaciones de las zeolitas naturales en Argentina	120	Caracterización física, química y mineralógica	182
Perspectivas del mercado de las zeolitas naturales en Argentina	122	Aplicaciones de las zeolitas naturales de Colombia	184
Agradecimientos	122	Exportaciones e importaciones	185
Bibliografía	123	Perspectivas del mercado de las zeolitas naturales en Colombia	186
		Bibliografía	187

Las zeolitas naturales de Cuba	190	Las zeolitas naturales de México	280
Introducción	191	Introducción	281
Contexto geológico de los yacimientos de zeolitas naturales de Cuba	194	Marco geológico	283
Aplicaciones de las zeolitas naturales de Cuba	208	Zonas de ocurrencia y tipología de yacimientos	285
Bibliografía	213	Caracterización mineralógica y morfológica	289
Las zeolitas naturales de Ecuador	216	Propiedades geométricas, físicas y químicas	292
Introducción	217	Localización de los yacimientos e indicios	296
Marco geológico regional	219	La minería de zeolitas naturales en México	306
Marco geológico local	221	Aplicaciones de las zeolitas naturales de México	308
Yacimientos e indicios de zeolitas en Ecuador	224	Evaluación de las menas zeolitizadas del yacimiento escalerillas para su aplicación en la mejora de cementos, morteros y hormigones	310
Aplicaciones de las zeolitas naturales de Ecuador	231	Bibliografía	320
Bibliografía	246	Las zeolitas naturales en otros países de iberoamérica	322
Las zeolitas naturales de España	248	Introducción	323
Introducción	249	Perspectivas por países	325
Marco geológico	251	Bibliografía	332
Caracterización mineralógica, química y morfológica	260		
Aplicaciones de las zeolitas naturales de España	264		
Minería	274		
Perspectivas del mercado de las zeolitas naturales en España	276		
Bibliografía	279		



PRÓLOGO

Este libro, como todos los libros de síntesis, es el fruto de un gran esfuerzo. De un esfuerzo que en este caso es compartido por muchos investigadores y se extiende a lo largo de más de quince años, pero que lleva el signo inequívoco de la tenacidad, la dedicación y el profundo conocimiento del tema de un científico singular: el doctor ingeniero geólogo D. Jorge Luis Costafreda Mustelier. Como se indica en su introducción, las raíces de este árbol del conocimiento que hoy expone a la luz su frondosidad se encuentra en la Red XIII-C de Minerales y Rocas Industriales del programa CYTED, que tuve el honor de coordinar durante seis años. Al principio era un árbol chico, luego creció y cuando la Red, como todas las actividades humanas, llegó a su término (y esto sucedió en 2004) había en ella 40 instituciones iberoamericanas. Digo que llegó a su término, y me refiero a su término institucional y financiado, no a la relación humana, amistosa y científica entre sus miembros, muchos de los cuales siguen colaborando, y este libro es una brillante y fehaciente prueba de ello. También lo son las Jornadas Iberoamericanas de Materiales de Construcción, que se relacionan en la introducción y que, como se ve, siguieron llevándose a cabo en muchos países de nuestra hermandad cultural hasta mucho después del cierre de la Red. Para ser sinceros, hasta que la profunda crisis de la construcción en España hizo imposible que se siguieran produciendo.

Insistamos en la idea, porque es importante: ¿Qué hace que hoy pueda ver la luz este excelente libro sobre las Zeolitas de Iberoamérica? Ciertamente no la identidad geológica, porque el terreno que se abarca es tan inmenso y la génesis de las zeolitas es tan variada que no cabe pensar que exista ni un atisbo de similitud entre unas y otras. Tampoco la uniformidad en las aplicaciones que, como bien se explica, son casi infinitas y, afortunadamente, crecientes en este exigente y convulso siglo XXI.

Afirmo con satisfacción que el elemento de unión que ha permitido llevar a término este libro singular es científico y, por tanto, en su mejor sentido, humano: es la colaboración de un grupo amplio de científicos ilusionados en una tarea común; es la amistad que nació en la Red XIII C y sobrevivió a la distancia, al tiempo y a la precariedad económica; es la tenacidad, la capacidad de relación y la ilusión de su primer coordinador, el citado doctor Jorge Luis Costafreda. Ayudado, sin duda, por otros (personas e instituciones) que también merecen gratitud y reconocimiento de la comunidad científica iberoamericana.

Me honra y me enorgullece haber aportado algo al nacimiento y desarrollo de este trabajo. Celebro haber visto su fin, tras largos periodos de incertidumbre y hasta desesperanza. Felicito a sus autores, muchos de los cuales son amigos, y animo a todos a que sigan en su empeño, a que sigamos colaborando, a que imaginemos nuevos caminos para la ciencia y nuevos servicios a la sociedad.

Felicito también al programa CYTED, a sus creadores, a los que lo alientan y mantienen porque, como las obras impercederas, mantiene su vigencia a pesar del inevitable paso de los años.

Benjamín Calvo Pérez
Madrid, junio de 2017

ESTE LIBRO ES EL FRUTO
DE UN GRAN ESFUERZO.

PRIMERA PARTE:

LAS ZEOLITAS NATURALES

INTRODUCCIÓN

JORGE LUIS COSTAFREDA MUSTELIER

Fundación Gómez Pardo

Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas y Energía

(Universidad Politécnica de Madrid) España

DOMINGO ALFONSO MARTÍN SÁNCHEZ

Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas y Energía

(Universidad Politécnica de Madrid) España

JORGE LUIS COSTAFREDA VELÁZQUEZ

(Universidad de Holguín) Cuba

Es impensable abordar el tema de las zeolitas naturales de Iberoamérica sin hacer una referencia directa a la denominada Red Iberoamericana XIII-C de Minerales y Rocas Industriales, del Programa CYTED, que constituyó la base primaria fundamental sobre la cual se inició el estudio de estos yacimientos. La Red desarrolló de forma dedicada numerosos trabajos, publicó libros, organizó congresos y reuniones sobre diversos temas, y puso en contacto numerosos grupos de investigación de universidades, laboratorios, empresas y organismos de la administración de muchos países de Latinoamérica, Portugal y España.

En particular, desde los inicios se pudo apreciar el gran interés que despertaba el tema de las zeolitas naturales, que motivó la organización de tres reuniones internacionales, gracias a la iniciativa de su coordinador, el profesor Benjamín Calvo Pérez, en las que se aportaron experiencias didácticas y prácticas que favorecieron el vínculo y la sinergia entre los investigadores de estas materias.

La primera reunión sobre zeolitas naturales en este marco se denominó “Reunión temática sobre zeolitas: uso y diversificación”, y tuvo lugar en la sede de la Universidad de Moa, Cuba, dentro de la

Conferencia Internacional sobre Aprovechamiento de Recursos Minerales (CINAREM), desarrollada del 14 al 16 de noviembre de 2000 (figura 1). La presencia de prestigiosas figuras científicas, procedentes de Uruguay, Venezuela y Cuba, versadas en este tema, enriqueció notablemente el evento.

La denominada “Reunión temática y curso internacional sobre zeolitas y sus aplicaciones”, fue el nombre con el que se designó la segunda reunión sobre estas materias, desarrollada en la ciudad de Guayaquil, Ecuador, del 4 al 8 de marzo de 2002, bajo la coordinación de los profesores Paúl Carrión Mero, de la Escuela Superior Politécnica del Litoral (ESPOL), y Alfredo Lázaro Coello, de la Universidad de Moa, ambos miembros de la Red XIII-C. Las conferencias impartidas estuvieron a cargo de representantes de la Red en Cuba, Colombia, Chile, Uruguay y Ecuador.

En enero de 2004, se llevó a cabo la tercera reunión bajo la denominación de “Reunión monográfica sobre las aplicaciones de las zeolitas de Brasil y Ecuador”, en el Centro de Tecnología Mineral de Río de Janeiro (CETEM), con la asistencia de 15 representantes de instituciones y empresas brasileñas, ecuatorianas y españolas.

Además de estas reuniones, diversos grupos de la Red han trabajado de forma ininterrumpida en el campo de las zeolitas naturales. En los párrafos siguientes se citan algunas de estas acciones de forma condensada.

El Centro Técnico para el Desarrollo de Materiales de Construcción de la Habana (CTDMC), desarrolló estudios sobre aplicación de las zeolitas naturales como componentes básicos de las mezclas de hormigones y morteros destinados a las altas prestaciones (high performance concrete), que alcanzaron resistencias superiores a los 70,0 MPa, con posibilidades de aligeramiento de masa, aislamiento térmico, mayor resistencia frente a la corrosión en los hormigones reforzados y otras propiedades que sustentan la racionalidad e idoneidad de su empleo.

Los programas cubanos de investigación y desarrollo, para el empleo de las tobas volcánicas con contenido de mineral zeolítico en la producción de materiales de construcción, se iniciaron con la producción industrial de cemento pórtland puzolánico a partir del año 1974, empleando la mordeñita de los yacimientos ubicados en Palmarito de Cauto, en Santiago de Cuba, y posteriormente, a partir de los años ochenta, utilizando clinoptilolita-heulandita como áridos ligeros, y como aditivos minerales en hormigones y morteros.

Durante más de 20 años de investigación, el Centro de Investigaciones y Proyectos de la Industria Minero-Metalúrgica de La Habana (CIPIMM) ha desarrollado importantes aplicaciones relacionadas con el empleo de las zeolitas en la producción de abonos órgano-minerales, que garantizan en la actualidad la asimilación de más del 90% del fósforo presente en las rocas fosfóricas cubanas de baja y mediana ley. Dispone además de tecnologías para recuperar fósforo, amonio y potasio por encima del 98%, y para obtener compuestos residuales totalmente descontaminados, destinados al acondicionamiento de aguas salinas para

la irrigación de cultivos, la industria del papel, el enriquecimiento de oxígeno y la purificación de gases. Existe una experiencia probada en la aplicación de las zeolitas en el cultivo de la caña de azúcar, que permite la reducción de las pérdidas por lixiviación y volatilización del nitrógeno.

La Universidad de Moa posee una amplia experiencia en el desarrollo e investigación de los yacimientos de zeolitas y de las tecnologías para su tratamiento. Las principales aplicaciones se han enfocado a la remoción de metales pesados de residuos industriales y a la recuperación de amonio a partir de residuos sólidos. En los últimos tiempos, ha desarrollado investigaciones conjuntas con el Instituto de Materiales y Reactivos de la Universidad de la Habana, dirigidas a obtener zeolitas modificadas para la recuperación de varios metales y aniones en disoluciones y residuos, y su posterior empleo en la industria agraria.

LA RED IBEROAMERICANA
XIII-C DE ROCAS
Y MINERALES
INDUSTRIALES, DEL
PROGRAMA CYTED,
CONSTITUYÓ LA BASE
PRIMARIA FUNDAMENTAL
SOBRE LA CUAL SE
INICIÓ EL ESTUDIO DE
LOS YACIMIENTOS DE
ZEOLITAS NATURALES.



Figura 1. Vista parcial de la Universidad de Moa en la actualidad, donde tuvo lugar la Conferencia Internacional sobre Aprovechamiento de Recursos Minerales (CINAREM) en el mes de noviembre del año 2000 (fotografía: Martín, D.A.; Costafreda, J.L. y Costafreda, J.L. (Jr.), 2015).

El Laboratorio de Ingeniería de Zeolitas de la Universidad de La Habana lleva muchos años trabajando en el tema, y ha publicado varios libros y decenas de artículos científicos en las revistas más prestigiosas del mundo. También ha desarrollado patentes y proyectos de alto nivel sobre zeolitas naturales, en aplicaciones industriales, agrícolas y médicas.

En los últimos años, la Universidad de Moa y la Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas y Energía de Madrid han centrado conjuntamente sus investigaciones en la caracterización y evaluación de las tobas vítreas zeolitizadas de la provincia de Holguín y Santiago de Cuba para su empleo como materiales puzolánicos, logrando importantes resultados que avalan las perspectivas de estos yacimientos e indicios.

La Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas y Energía de Madrid, con el apoyo de importantes instituciones españolas y latinoamericanas, ha organizado y dirigido varias jornadas internacionales de materiales de construcción durante más de una década, siendo éstas una ini-

ciativa más entre las tantas actividades de la Red CYTED XIII-C. Estos eventos, de los cuales se citan solamente unos cuantos (figura 2), se realizaron en distintos países miembros de la Red, en el orden que sigue:

- I Jornadas Iberoamericanas sobre “Caracterización y Normalización de Materiales de Construcción” (Cementos, áridos, morteros y hormigones). Madrid, España. Año 2001.
- II Jornadas Iberoamericanas sobre “Caracterización y Normalización de Materiales de Construcción” (Cementos, áridos, morteros y hormigones). La Habana, Cuba. Año 2002.
- III Jornadas Iberoamericanas sobre “Caracterización y Normalización de Materiales de Construcción” (Cementos, áridos, morteros y hormigones). San Juan, Argentina. Año 2003.
- IV Jornadas Iberoamericanas sobre “Caracterización y Normalización de Materiales de Construcción” (Cementos, áridos, morteros y hormigones). Tegucigalpa, Honduras. Año 2004.

LAS ZEOLITAS NATURALES SON UNA EXTENSA FAMILIA DE MINERALES ALUMINOSILICATADOS, CRISTALINOS E HIDRATADOS, QUE CONTIENEN EN SU INTERIOR UNA AMPLIA GAMA DE CATIONES, GENERALMENTE DE NATURALEZA ALCALINA, ALCALINOTÉRREA, E INCLUSO GRUPOS RADICALES Y ANIONES, QUE FORMAN PARTE DE LO QUE SE CONOCE COMO CATIONES DE INTERCAMBIO.

- V Jornadas Iberoamericanas sobre “Caracterización y Normalización de Materiales de Construcción” (Cementos, áridos, morteros y hormigones). Ciudad de Panamá, Panamá. Año 2007.
- VI Jornadas Iberoamericanas sobre “Caracterización y Normalización de Materiales de Construcción” (Cementos, áridos, morteros y hormigones). Mar del Plata, Argentina. Año 2008.
- VII Jornadas Iberoamericanas sobre “Caracterización y Normalización de Materiales de Construcción” (Cementos, áridos, morteros y hormigones). Valencia, España. Año 2009.
- VIII Jornadas Iberoamericanas sobre “Caracterización y Normalización de Materiales de Construcción” (Cementos, áridos, morteros y hormigones). Lima, Perú. Año 2010.
- IX Jornadas Iberoamericanas sobre “Caracterización y Normalización de Materiales de Construcción” (Cementos, áridos, morteros y hormigones). Quito, Ecuador. Año 2011.

- X Jornadas Iberoamericanas sobre “Caracterización y Normalización de Materiales de Construcción” (Cementos, áridos, morteros y hormigones). Cáceres, España. Año 2012.

El libro se ha dividido en dos partes; la primera, que se centra en las generalidades sobre las zeolitas naturales, conceptos básicos, tipos genéticos de yacimientos, principales países productores y aplicaciones. En la segunda parte, se hace referencia al estado del conocimiento y aprovechamiento de los yacimientos en cada país. Asimismo, se dedica un capítulo final que indica, a partir de una valoración realista de los criterios e índices de prospección geológicos, las posibles perspectivas que ofrecen los territorios que carecen de estudios e investigaciones previas sobre esta temática.

La presente obra se ha planteado como objetivo central recabar y condensar el conocimiento sobre las zeolitas naturales de gran parte de los países de Iberoamérica, en un intento de unificar el esfuerzo de los especialistas y científicos en esta materia, que han dejado su impronta a lo largo de tantos años de infatigable labor.

SU ESTRUCTURA INTERNA Y SU ORDENAMIENTO ESTRUCTURAL, PROPIO DE LOS TECTOSILICATOS COMPLEJOS, CONVIERTEN A LAS ZEOLITAS NATURALES EN SISTEMAS ABIERTOS Y ACTIVOS, CON CAPACIDAD PARA INTERACTUAR CON EL MEDIO AMBIENTE, MEDIANTE INCORPORACIÓN Y LIBERACIÓN DE AGUA Y CATIONES, SIN QUE ESTO PRODUZCA CAMBIO ALGUNO EN EL ARMAZÓN CRISTALINO.



a



b



c

Figura 2a. Escenas que recrean momentos del desarrollo de las Jornadas Iberoamericanas de Materiales de Construcción, celebradas dentro del marco de actividades de la Red XIII-C. En a se hace alusión a las VI Jornadas desarrolladas en Mar del Plata, Argentina, en el año 2008; **b)** durante una exposición del Coordinador General de la Red XIII-C, D. Benjamín Calvo Pérez, en las VIII Jornadas llevadas a cabo en Lima, Perú, en 2010; y **c)** acto de clausura de las IX Jornadas que tuvieron lugar en Quito, Ecuador, en el verano de 2011 (fotografías: Parra, J.L. y Costafreda, J.L., 2008, 2010 y 2011).

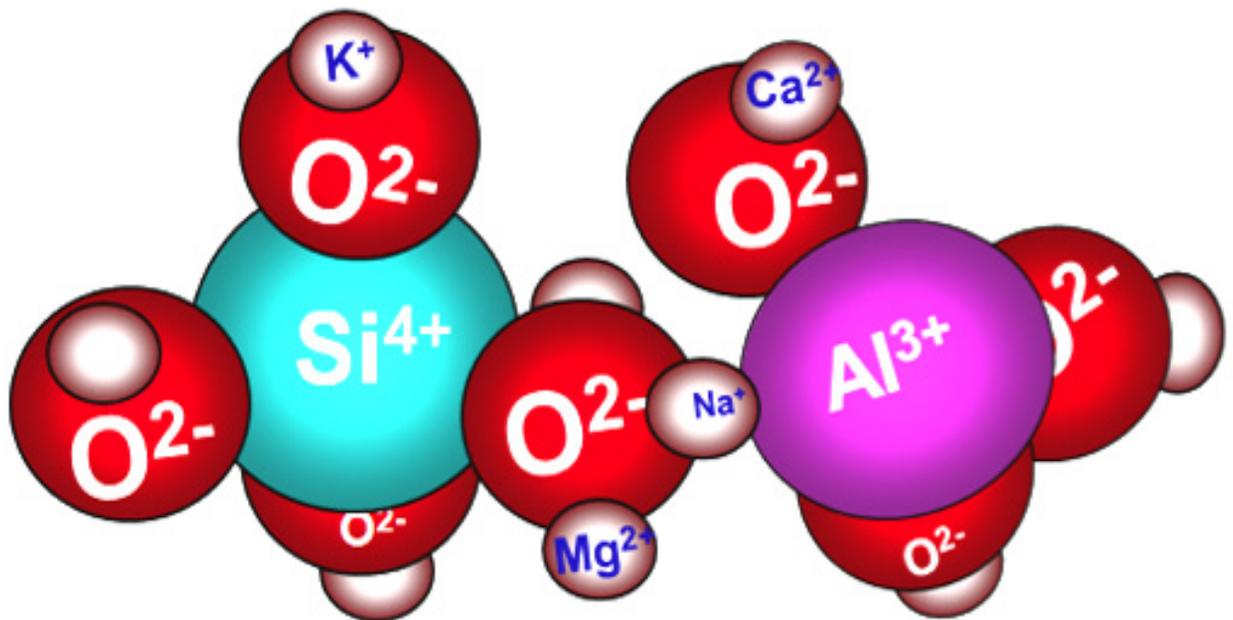


GENERALIDADES SOBRE LAS ZEOLITAS NATURALES

Casi todos los conceptos esbozados para definir las zeolitas naturales coinciden en que representan una extensa familia de minerales aluminosilicatos, cristalinos e hidratados, que contienen en su interior una amplia gama de cationes, generalmente de naturaleza alcalina, alcalinotérrea, e incluso grupos radicales y aniones, que forman parte de lo que se conoce como *cationes de intercambio*.

Su estructura interna y su ordenamiento estructural, propio de los tectosilicatos complejos, las convierten en un sistema abierto y activo, con capacidad para interactuar con el medio ambiente, mediante incorporación y liberación de agua y cationes, sin que esto produzca cambio alguno en el armazón cristalino (figura 3).

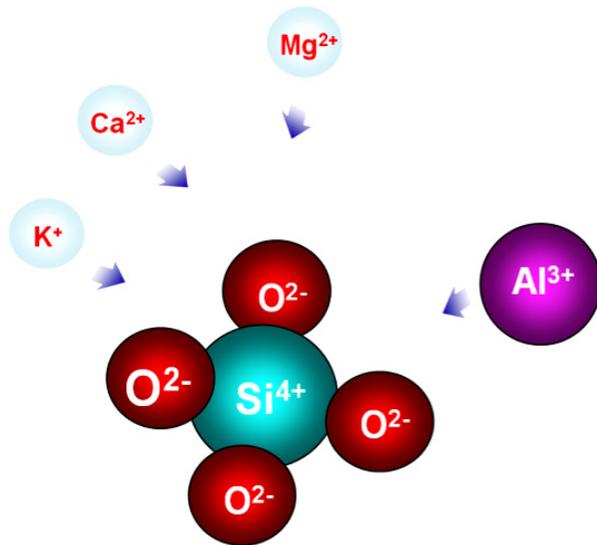
Figura 3. Esquema de la unidad estructural básica de una zeolita, mostrando la disposición de los átomos de oxígeno y de silicio en el tetraedro fundamental, así como la estructura compleja formada por la unión de varios tetraedros (Costafreda, J.L., 2015).



Siendo minerales cuya génesis está relacionada con diversos ambientes geológicos, fundamentalmente los de tipo volcanosedimentarios, de amplia difusión en el planeta, puede decirse con propiedad que las zeolitas naturales representan el grupo más variado y extenso de la corteza terrestre.

Es bien conocido que el primer espécimen de esta familia, la estilbita, fue descubierto en el siglo XVIII, abriéndose así un amplio escenario en el que se describieron sucesivamente nuevas especies designadas bajo el nombre genérico de zeolitas (del griego *zeo*: “que hierve” y *lithos*: “piedra”); refiriéndose de este modo a un tipo específico de mineral que bajo el efecto del fuego parece *hervir*, aunque en realidad se trata de un proceso producido por el movimiento del agua liberada desde sus espacios intracristalinos, a causa de los cambios termodinámicos y las tensiones producidas por la presión de vapor, relativamente más elevadas que las existentes en las condiciones medioambientales comunes.

Sin embargo, a pesar de este singular hallazgo, no fue hasta la década de los años noventa cuando dejaron de ser especies “curiosas”, para convertirse con sensible rapidez en minerales de gran valor, dada su evidente multifuncionalidad.



En el armazón estructural de la zeolita, el Al^{3+} sustituye casi siempre al Si^{4+} (figura 4), y esta sustitución tiene lugar en el centro de los tetraedros. Los cationes de intercambio se sitúan en diversas posiciones estratégicas, a fin de equilibrar el exceso de cargas eléctricas negativas; ocasionalmente, otros cationes pueden ocupar posiciones estructurales o de intercambio.

Figura 4. La sustitución del silicio por el aluminio en el centro del tetraedro produce un exceso de cargas negativas en la estructura de la zeolita natural, creando tensiones internas que provocan la entronización de cationes foráneos de potasio, calcio, magnesio y sodio con la finalidad de restablecer el equilibrio eléctrico (Costafreda, J.L., 2015).

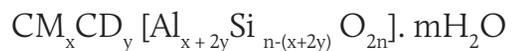
NO FUE HASTA LA DÉCADA DE LOS AÑOS NOVENTA CUANDO LAS ZEOLITAS NATURALES DEJARON DE SER ESPECIES “CURIOSAS”, PARA CONVERTIRSE CON SENSIBLE RAPIDEZ EN MINERALES DE GRAN VALOR, DADA SU EVIDENTE MULTIFUNCIONALIDAD.

EN EL ARMAZÓN ESTRUCTURAL DE LA ZEOLITA, EL Al^{3+} SUSTITUYE CASI SIEMPRE AL Si^{4+} , Y ESTA SUSTITUCIÓN TIENE LUGAR EN EL CENTRO DE LOS TETRAEDROS. LOS CATIONES DE INTERCAMBIO SE SITUAN EN DIVERSAS POSICIONES ESTRATÉGICAS, A FIN DE EQUILIBRAR EL EXCESO DE CARGAS ELÉCTRICAS NEGATIVAS; OCASIONALMENTE, OTROS CATIONES PUEDEN OCUPAR POSICIONES ESTRUCTURALES O DE INTERCAMBIO.

Como consecuencia de la deshidratación, bien por vía artificial o natural, la masa de la zeolita deviene en una estructura porosa, con una superficie interna extremadamente grande en relación a su superficie externa (Bosch, P. *et al.* 1997), en la que tiene lugar una serie de tensiones eléctricas internas de carácter diferencial.

Esta estructura tiene el aspecto de una inextricable red de pequeños canales, galerías y poros con diámetros variables que pueden llegar a los 12 angstroms, condición que facilita o impide el movimiento libre de cationes y moléculas en ese espacio, y que se manifiesta de forma diferente en cada especie de zeolita. El volumen de los espacios vacíos puede alcanzar el 50% del peso total del mineral.

El agua representa entre el 10 y el 20% del peso neto de la zeolita, aunque extraordinariamente puede llegar al 30%, pudiendo ser extraída de forma continua y reversible mediante calentamiento controlado, en un rango de temperatura cercano a los 350 °C. Los nuevos cationes asimilados para la neutralización de las cargas eléctricas negativas en la red tienden a ocupar determinadas posiciones internas, muy próximas a los tetraedros estructurales. La fórmula química de las zeolitas naturales puede expresarse de la siguiente forma:



Donde:

CM: N^+ , K^+ y otros cationes monovalentes,
CD: Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} y otros cationes divalentes.

Entre corchetes: armazón estructural tetraédrico.
 mH_2O : número variable de moléculas de agua que generalmente coordinan a los cationes no estructurales.

Todos los cationes representados por CM y CD son de intercambio, mientras que los indicados por Al^{3+} y Si^{4+} reciben el nombre de cationes estructurales, junto a los cuales el anión O^{2-} representa una parte inmutable e importante de esa estructura. La presencia significativa de un catión determinado en los espacios estructurales, infiere a las zeolitas un carácter sódico, cálcico o ambos inclusive (Costafreda, J.L., 2008).

Asimismo, y a guisa de ejemplo, los altos contenidos en iones alcalinos o alcalino-térreos dependen de la relación que existe entre el silicio, el aluminio y el hierro en su estructura, al tiempo que aclaran la naturaleza de los mecanismos genéticos naturales involucrados en la formación de las zeolitas.

De forma general, la fórmula de las zeolitas naturales se construye agrupando en el extremo izquierdo los cationes móviles alcalinos (Na^+ , K^+), alcalino-térreos (Ca^{2+} , Mg^{2+}) y metales de transición (Fe^{2+} , Ti^{2+}); en el centro, los cationes y aniones que forman la estructura cristalina, llamados también fundamentales o estructurales (Al^{3+} , Si^{4+} y O^{2-}), y forman el grupo TO_4 ($\text{T}=\text{Si}$); y, por último, en el extremo de la derecha, se coloca la cantidad de moléculas de H_2O , conocida como fase sorbida (Costafreda, J.L., 2008).

En los espacios libres de la estructura se introducen las moléculas de agua, las cuales no participan en la cohesión de la estructura. Se conoce con el nombre de “agua zeolítica”, e impregna el espa-

cio cristalino, al tiempo que rodea los cationes de intercambio en los espacios abiertos; aun así, no juega en apariencia ningún papel en la estabilidad de la estructura tetraédrica, por lo que puede ser extraída sin causar el colapso interno del mineral.

Meier, W.M. (1968) propuso una clasificación estructural de las zeolitas apoyándose en aspectos meramente cristalográficos, mediante la cual estableció 8 unidades secundarias de construcción que se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Clasificación estructural de las zeolitas según Meier, W.M. (1968).

TABLA 1. CLASIFICACIÓN ESTRUCTURAL DE LAS ZEOLITAS SEGÚN MEIER, W.M. (1968)								
GRUPO C4 (GRUPO DE LA FILIPSITA)			GRUPO C8-T1 (GRUPO DE LA MORDENITA)			GRUPO C6-C6 (GRUPO DE LA FAUJASITA)		
ZEOLITA	TO ₄	Si/Al	ZEOLITA	TO ₄	Si/Al	ZEOLITA	TO ₄	Si/Al
Li-ABW	8		Bikitaita	9		Linde	24	
Filipsita	16		Dischiardita	24		Rho	46	
Harmotoma	16		Epistilbita	24	4-7	ZKS	96	
Gismondita	16		Ferrierita	36		Faujasita	192	
Na-P	16	1-3	Mordenita	48		Paulingita	672	1-3
Amicita	16		ZSM-5	96	<20	Linde N	768	
Garronita	16		ZSM-11	96				
Yugawaralita	16							
Merlionita	32							
GRUPO C4-C4 (GRUPO DE LA ANALCIMA)			GRUPO C6 (GRUPO DE LA CHABAZITA)			GRUPO C4-C4 (GRUPO DE LA HEULANDITA)		
Analcima	48		Sodalita	12		Brewsterita	16	
Leucita	48		Cancrinita	12		Heulandita	36	
Wairakita	48	1-3	Oferita	18		Estilbita	72	
A	48		Losod	24		Estellerita	72	
			Gmelinita	24	2,5-4,0	Barretita	72	2,2-5,0
			Liotita	36				
			Chabazita	36				
			Mazzita	36				
			Erionita	36				
			Aghanita	48				
			Levynita	54				
GRUPO C4-T1 (GRUPO DE LA NATROLITA)						GRUPO C8 (GRUPO DE LA LAUMONTITA)		
Edingtonita	10					Laumontita	24	1-2
Gonnardita	20							
Thomsonita	40	1-2						
Natrolita	40							
Scolecita	40							
Mesolita	120							

TO4: Número de tetraedros por celda unitaria; Si/Al: Relación silicio-aluminio en el grupo estructural.

COMO CONSECUENCIA DE LA DESHIDRATACIÓN, BIEN POR VÍA ARTIFICIAL O NATURAL, LA MASA DE LA ZEOLITA DEVIENE EN UNA ESTRUCTURA POROSA, CON UNA SUPERFICIE INTERNA EXTREMADAMENTE GRANDE EN RELACIÓN A SU SUPERFICIE EXTERNA.

La microporosidad y las características estructurales de estos minerales, hacen posible la transferencia de materia entre el espacio intracristalino y el medio circundante, proceso condicionado por el diámetro de los poros, donde sólo pueden movilizarse las moléculas cuyas dimensiones son inferiores a un cierto valor crítico que varía de una zeolita a otra (Demuth, Th. *et al.* 2000).

Según el tamaño de sus poros pueden clasificarse en:

- Zeolita de poro extragrande ($\theta > 9 \text{ \AA}$).
- Zeolita de poro grande ($6 \text{ \AA} < \theta < 9 \text{ \AA}$).
- Zeolita de poro mediano ($5 \text{ \AA} < \theta < 6 \text{ \AA}$).
- Zeolita de poro pequeño ($3 \text{ \AA} < \theta < 5 \text{ \AA}$).

Entre las características generales destacan:

- Diámetro de poro: 2 a 12 angstroms.
- Diámetro de cavidades: 6 a 12 angstroms.
- Superficie interna: varios cientos de m^2/g .
- Capacidad de intercambio catiónico: 0 a 650 meq/100g.
- Capacidad de adsorción: $< 0,35 \text{ cm}^3/\text{g}$.
- Estabilidad térmica: desde $200 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta más de $1.000 \text{ }^\circ\text{C}$.

En la estructura interna de las zeolitas naturales la disposición de los tetraedros da lugar a unidades básicas de anillos de morfología cuadrada, pentagonal, hexagonal y octogonal, las cuales originan cavidades abiertas en forma de jaulas, cuyo diámetro oscila entre los 2 y los 12 \AA , y se hallan interconectadas mediante canales. El tamaño de los canales depende de la manera en la que los anillos de tetraedros se unen.

Los anillos y jaulas formados por la unión de los tetraedros son conocidos como unidades estructurales secundarias. Citando algunos ejemplos claves, se puede decir que cuando los anillos están compuestos por cuatro miembros, forman reductos demasiado pequeños como para permitir el paso de cualquier átomo. Cuando son seis los miembros, las aberturas pueden ampliarse a $2,2$ y $2,7 \text{ \AA}$ que, a pesar de ser muy angostas, permitirá el acceso de un átomo de hidrógeno. Sin embargo, cuando la cantidad de miembros aumenta a ocho, incluso más, se forman canales con secciones entre $3,7$ y 12 \AA , a través de los cuales pueden difundir moléculas de argón, metano, benceno, ciclohexano y trimetilbenceno.

Esta capacidad selectiva de las zeolitas, inherente a las características morfológicas de sus espacios internos, les confiere el nombre de *tamices moleculares*.

La facilidad para intercambiar iones es acaso la capacidad más descollante e importante de las zeolitas naturales y constituye, sin lugar a dudas, el factor intrínseco básico responsable de sus variados y extensos usos. El intercambio de iones en las zeolitas depende de varios factores, como los descritos por Sherry, H. S., en el año 2003. A saber:

- La naturaleza de las especies catiónicas, principalmente de su carga.
- La temperatura.
- La concentración de las especies catiónicas en disolución.
- El tamaño del ión y su carga.
- Las especies aniónicas asociadas al catión en la disolución.

- La naturaleza del solvente (la mayor parte de los intercambios se efectúan en disolución acuosa, aunque también algo se hace con solventes orgánicos).
- Las características estructurales de la zeolita en particular.

La capacidad de intercambio iónico de muchas zeolitas oscila entre los 2 y los 3 meq/100 g, aproximadamente, el doble que las arcillas bentónicas, y es una propiedad que está en función del grado de sustitución del Si^{4+} por el Al^{3+} en la estructura; es decir, mientras más se aproxime a 1 esta relación tanto mayor será el déficit de cargas positivas, hecho que se debe a la menor valencia del aluminio en relación con el silicio, lo que demandará más cantidad de cationes, alcalinos o alcalino-térreos, para neutralizar la carga total, como se ha mencionado en los párrafos precedentes.

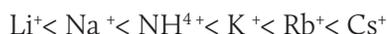
LOS ALTOS CONTENIDOS EN IONES ALCALINOS O ALCALINO-TÉRREOS DEPENDEN DE LA RELACIÓN QUE EXISTE ENTRE EL SILICIO, EL ALUMINIO Y EL HIERRO EN SU ESTRUCTURA, AL TIEMPO QUE ACLARAN LA NATURALEZA DE LOS MECANISMOS GENÉTICOS NATURALES INVOLUCRADOS EN LA FORMACIÓN DE LAS ZEOLITAS.

Hay otros factores que también intervienen. Por ejemplo, algunos cationes ocupan ciertas posiciones estructurales y no resulta fácil movilizarlos; otras veces son muy grandes para difundir por los canales, cuestión que impide su intercambio (en la analcima, el Na^+ se intercambia casi completamente por Rb^+ , de radio iónico 1,49 Å, pero no admite al Cs^+ , de radio iónico 1,65 Å).

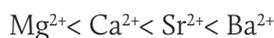
Las zeolitas con altas relaciones Si/Al se distinguen por su elevada temperatura de descomposición y colapso estructural ($> 1.300^\circ\text{C}$), además, son marcadamente hidrofóbicas y estables en presencia de disoluciones ácidas. A diferencia de éstas, las que presentan baja razón Si/Al se tornan inestables frente a los ácidos fuertes, y en condiciones de temperaturas cercanas a los 700°C ; en cambio, muestran una fuerte propensión por el agua.

La relación $\text{Si}^{4+}/\text{Al}^{3+}$ permite también comparar, diferenciar y seleccionar variedades de zeolitas

según sus contenidos en silicio. Cuando el valor de esta relación se torna alto las zeolitas se convierten en minerales muy selectivos, con una específica propensión hacia los cationes monovalentes. La clinoptilolita, que representa un ejemplo adecuado para consignar esta explicación, posee una relación Si/Al= 5,1 y a ella se puede atribuir la siguiente serie selectiva de cationes:



Sin embargo, a pesar de su acusada selectividad por estos iones, tiene cierta capacidad para absorber cationes con cargas divalentes, según:



Como regla general, se ha establecido que las zeolitas con elevado contenido en silicio poseen, simultáneamente, altas concentraciones en sodio y en potasio, como cationes intercambiables (Giannetto, G. *et al.* 2000).

LA CAPACIDAD SELECTIVA DE LAS ZEOLITAS,
INHERENTE A LAS CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS
DE SUS ESPACIOS INTERNOS, LES CONFIERE EL
NOMBRE DE TAMICES MOLECULARES.

YACIMIENTOS DE ZEOLITAS NATURALES

Las zeolitas naturales se han formado en diversos ambientes geológicos, y su presencia en diferentes enclaves ha sentado las bases para establecer los modernos criterios para su clasificación (Pérez, D. *et al.* 1997), (Hay, R. y Iijima, A., 1968), (Sheppard, R. A., 1983) y (Gottardi, G., 1989); aunque aún quedan abiertos ciertos aspectos que se contraponen entre sí al intentar hacer una valoración certera sobre los límites entre un ambiente u otro, como es el caso de los yacimientos formados por vía hidrotermal.

A pesar de la abundancia de modelos y criterios de clasificación tipológica, propuestos para los yacimientos de zeolitas naturales, vale destacar al mismo tiempo que muchos autores (Pérez, D. *et al.* 1997) coinciden en la existencia de cuatro ambientes o tipos genéticos. Estos son: diagenéticos, metamórficos, hidrotermales y magmáticos; cada uno de ellos está dividido a su vez en subgrupos que se describen brevemente en los siguientes párrafos.

YACIMIENTOS DIAGENÉTICOS

Las zeolitas formadas en este tipo de ambiente están sometidas a las mismas leyes naturales que actúan sobre los minerales de neoformación, a costa de la alteración de protominerales de génesis sedimentaria en condiciones de baja temperatura, generalmente por debajo de los 200 °C (Gottardi, G., 1989). Así, el límite natural para la formación de los nuevos minerales zeolíticos está representado por el nivel freático y los intervalos en que se manifiestan sus oscilaciones, tal y como ocurre en las menas metálicas.

Cuando la diagénesis tiene lugar en suelos de regiones áridas se pueden producir concentraciones anómalas de bicarbonatos de sodio, muy propensos a reaccionar con minerales arcillosos,

como la montmorillonita, a consecuencia de lo cual pueden formarse zeolitas del tipo analcima.

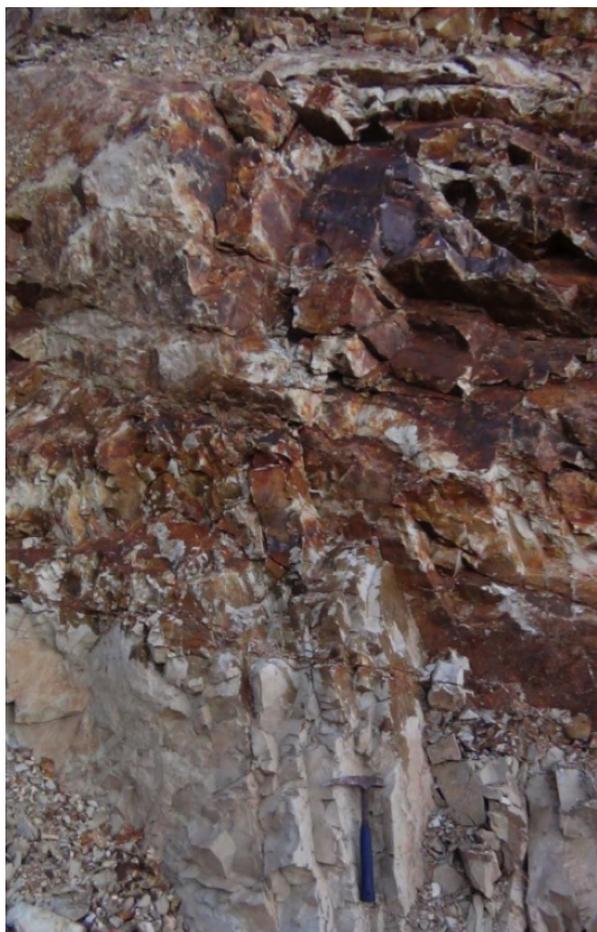
En los llamados sistemas hidrológicos abiertos, la diagénesis permite la migración de fluidos meteóricos que se infiltran a través de niveles de materiales piroclásticos ricos en vidrio volcánico, con el cual reacciona (Utada, M., 1980). Como resultado de esto, el agua se torna más alcalina y salina, con el consecuente aumento del pH y la formación de clinoptilolita, chabacita, phillipsita y analcima (Gottardi, G., 1989).

Por su parte, en los sistemas hidrológicos cerrados, típicos de cuencas endorreicas, la presencia de vidrio volcánico favorece su reacción con el agua residual que prevalece en la cuenca (Sheppard, R., 1983; Karakas, Z. y Selahattin, K., 2000), con la cristalización de las variedades de zeolitas mencionadas en el párrafo anterior.

En los procesos diagenéticos que afectan a los sedimentos marinos volcanógenos, el vidrio contenido en ellos reacciona con el agua de mar mediante un proceso de halmirólisis, en el cual pueden estar involucrados otros minerales aluminosilicatados. Los productos de reacción consisten en clinoptilolita, phillipsita, heulandita, mordenita, harmotoma, chabazita, erionita, gmelinita, laumontita, natrolita y thomsonita (Hay, R., 1978).

En los procesos de formación de los Arcos de Islas que tuvieron lugar durante buena parte del Cretácico, y mediante los cuales se formó el actual archipiélago cubano, por citar un ejemplo, grandes masas de materiales volcánicos de composición básica, medio y ácida fueron expulsadas desde los centros volcánicos y entraron en contacto, aún calientes, con las frías aguas marinas formando mordenita y clinoptilolita con leyes que superan el 95% (figura 5) (Pentelényi, L., Garcés, E., 1988).

Figura 5. Vista parcial de un potente afloramiento de tobas fuertemente zeolitizadas a mordenita-clinoptilolita, en uno de los frentes de explotación minera del yacimiento *Loma Blanca*, en la localidad de San Andrés, Holguín, Cuba (fotografía: Martín, D.A.; Costafreda, J.L. y Costafreda, J.L. (Jr.), 2015).



Los yacimientos en geoautoclaves, es decir, los formados por alteración directa de las ignimbritas a altas temperaturas y presión de vapor elevada, contienen chabazita, phillipsita y analcima como variedades principales de zeolita (Pérez, D. *et al.* 1997).

Los yacimientos de tipología metamórfica, o sea los formados por procesos de diagénesis de enterramiento y/o metamorfismo de muy bajo grado, contienen clinoptilolita, heulandita, analcima y laumontita, gracias a un proceso de zeolitización favorecido por el incremento de las temperaturas y a la existencia de niveles potentes de grauvacas, materiales piroclásticos y lavas (Utada, M., 1997).

El proceso de metamorfismo de contacto forma yacimientos de zeolitas de variedades diversas, entre las que se pueden encontrar estilbita, clinoptilolita, heulandita, laumontita, prehnita y pumpellita; finalizando la serie con actinolita y hornblenda (Pérez, D. *et al.* 1997). En este ambiente, el calor generado por cualquier cuerpo ígneo desarrolla aureolas zonales desde el endo hacia el exocontacto, con la consecuente formación de paragénesis minerales diversas. Las citadas especies de zeolitas suelen formarse en las zonas más distales.

LA CAPACIDAD SELECTIVA DE LAS ZEOLITAS,
INHERENTE A LAS CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS
DE SUS ESPACIOS INTERNOS, LES CONFIERE EL
NOMBRE DE *TAMICES MOLECULARES*.

YACIMIENTOS HIDROTERMALES

Los yacimientos de zeolitas de génesis hidrotermal se distinguen de los diagenéticos por la variación de dos parámetros básicos: temperatura y fluido mineralizante químicamente activo, generalmente con contenido anómalo de iones alcalinos (Ostroumov, M. y Corona-Chávez, P., 2003).

Figura 6. Las disoluciones hidrotermales actuaron sobre la andesita piroxénica (en color pardo), reaccionando con ella y lixiviando iones que posteriormente experimentaron una concentración anómala con redeposición, formando grandes acumulaciones de zeolita (en color blanco). La fotografía muestra uno de los afloramientos expuestos en un frente de explotación, al noroeste del yacimiento *San José-Los Escullos*, en el sureste de la Península Ibérica (fuente: Costafreda, J.L., 2008).

LA FACILIDAD PARA
INTERCAMBIAR IONES
ES LA CAPACIDAD MÁS
DESCOLLANTE E
IMPORTANTE DE LAS
ZEOLITAS NATURALES,
Y CONSTITUYE EL FACTOR
INTRÍNSECO BÁSICO
RESPONSABLE
DE SUS VARIADOS
Y EXTENSOS USOS.



LAS ZEOLITAS CON ALTAS RELACIONES SI/AL SE DISTINGUEN POR SU ELEVADA TEMPERATURA DE DESCOMPOSICIÓN (> 1.300°C). SON MARCADAMENTE HIDROFÓBICAS Y ESTABLES EN PRESENCIA DE DISOLUCIONES ÁCIDAS.

Las zeolitas formadas en ambientes de coladas volcánicas continentales se encuentran preferentemente asociadas a riadas basálticas y basanitas, así como a traquitas y riolitas (Pérez, D. *et al.* 1993). Las mineralizaciones se producen en el interior de vacuolas o fracturas, y presentan disposiciones en forma de anillo, formando individuos cristalinos idiomórficos. Las variedades de zeolitas formadas en este ambiente son: phillipsita, chabazita, mesolita, natrolita, escolecita, thomsonita, estilbita, mordenita y analcima. Generalmente, se asocian a estas especies los siguientes minerales: prehnita, epidota, cuarzo, apofilita, calcita, calcedonia, saponitas, esmectitas y otras variedades arcillosas (Pérez, D. *et al.* 1993).

Las zeolitas formadas en campos geotérmicos (Keith, T., 1983) son productos de alteración de materiales volcánicos y rocas con contenidos apreciables de feldespato, por la acción de fluidos hidrotermales de origen meteórico o marino que disuelven silicatos y vidrio volcánico, formando depósitos de zeolitas en zonas más someras y frías. En sentido general, se destacan zeolitas cálcicas, como laumontita, escolecita, estilbita, chabazita y thomsonita.

Durante los procesos hidrotermales en ambientes submarinos, las zeolitas se forman en zonas de alteración relacionadas con mineralizaciones de Pb, Zn y Cu tipo Kuroco. En estos ambientes, la analcima puede formarse por la reacción de la clinoptilolita y la merlinoíta con una disolución rica en calcio, con aparición de mordenita (Utada, M., 1997).

Las zeolitas formadas en ambientes hidrotermales tardíos, relacionados con la cristalización

de rocas plutónicas y pegmatíticas, lo hacen a cuenta de la alteración de los minerales primarios, dando lugar a numerosas especies como la chabazita, la estilbita, la escolecita y la prehnita (Pérez, D. *et al.* 1997).

En los ambientes geológicos relacionados con la actividad ígnea, parte de las disoluciones hidrotermales pueden migrar desde los magmas difundiéndose a través de fallas, diaclasas y entornos de alta porosidad, donde reaccionan con litologías frías de composición andesítica, dacítica, tobácea e ignimbrítica, produciéndose como consecuencia un intercambio iónico bidireccional (Costafreda, J.L., 2008). Cuando la concentración del catión sodio en la disolución se torna anómala, puede precipitar conjuntamente con otros iones, formando zeolita de variedad mordenita; por su parte, cuando en estas disoluciones se concentra anormalmente Mg^{2+} se originan las esmectitas (Costafreda, J.L., 2008).

Existe un yacimiento con esta tipología en la región sureste de la Península Ibérica, en la Provincia de Almería (figura 6), y representa actualmente el único depósito de esta clase conocido y estudiado en España (Costafreda, J.L., 2008); (Calvo, B. *et al.* 2005); (Regueiro, M. *et al.* 2006).

YACIMIENTOS MAGMÁTICOS

En los procesos magmáticos, la analcima es la única que se forma a partir de un magma. Los fenocristales de esta especie cristalizan en algunas rocas intrusivas básicas alcalinas, a temperaturas entre 600 y 640°C, y presiones de 5 a 13 Kbar. Por lo general, la analcima se forma por la alteración de la leucita, por la acción de disoluciones ricas en sodio (Roux, J. y Hamilton, D., 1976).

PAÍSES PRODUCTORES DE ZEOLITAS NATURALES

Hay cerca de treinta países productores de zeolitas naturales (figura 7), pero dentro de este conjunto los informes del Servicio Geológico de los Estados Unidos (USGS) hacen mención a unos nueve países descollantes, entre los cuales se encuentran los propios Estados Unidos de América, China, Japón, Jordania, Corea, Eslovaquia, Turquía, Cuba y Nueva Zelanda. Estos dos últimos países han hecho su aparición en las estadísticas mundiales a partir de 2014 y 2015, respectivamente (figura 8).

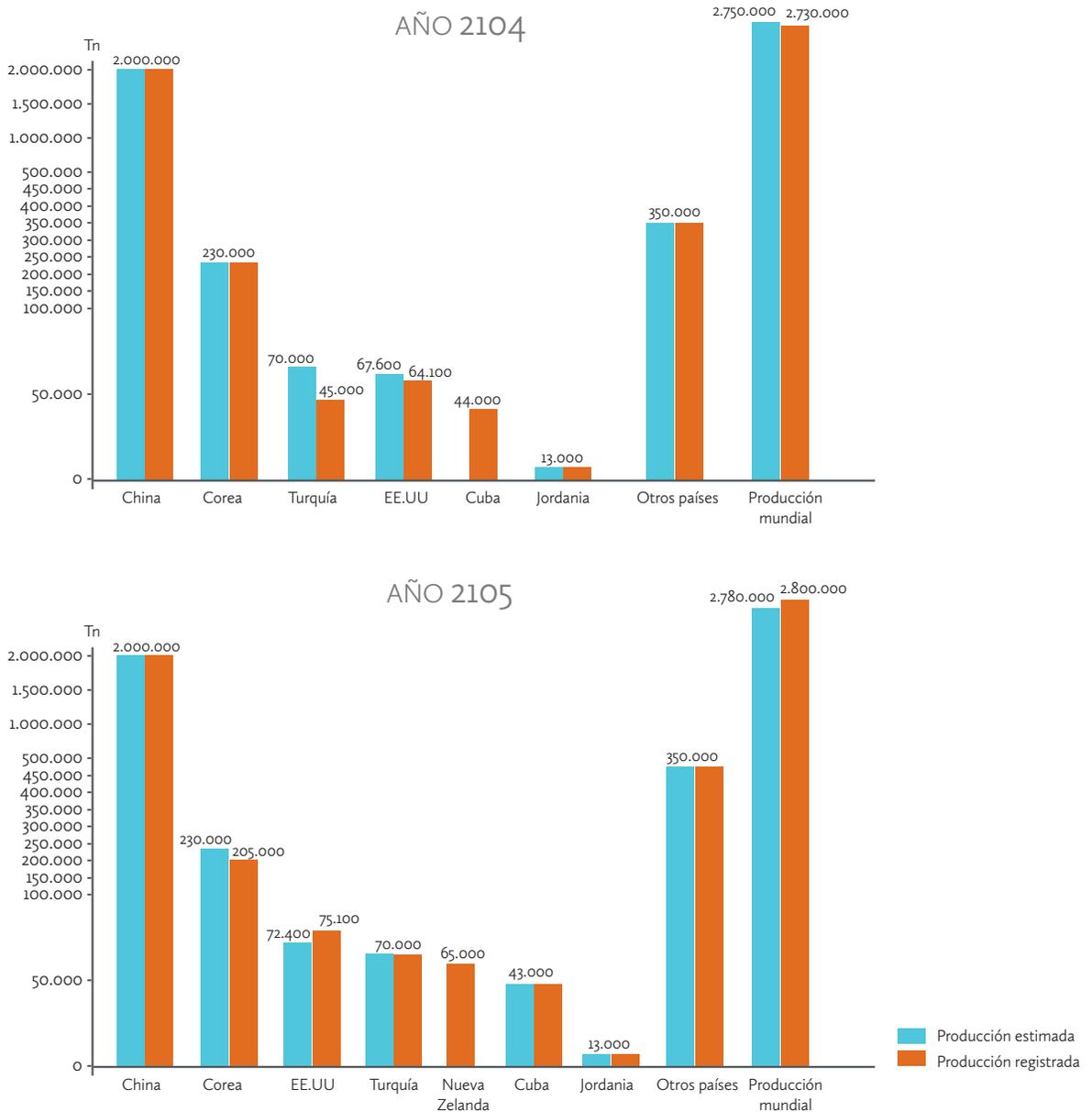
Figura 7. Relación de los principales países productores tradicionales de zeolitas naturales (Fuente USGS).



A DIFERENCIA DE ÉSTAS, LAS QUE PRESENTAN BAJA RAZÓN SI/AL SE TORNAN INESTABLES FRENTE A LOS ÁCIDOS FUERTES, Y EN CONDICIONES DE TEMPERATURAS CERCANAS A LOS 700°C; EN CAMBIO, MUESTRAN UNA FUERTE PROPENSIÓN POR EL AGUA.

En los Estados Unidos, por citar un ejemplo específico publicado por el Servicio Geológico de ese país, la producción de zeolitas fue de 63.200 toneladas en el año 2006, y tuvo un repunte algo más significativo en 2012 y 2013 con cifras de 74.000 y 69.500 toneladas, respectivamente. Sin embargo, en los restantes años se ha mantenido una suave fluctuación entre las 61.000 y

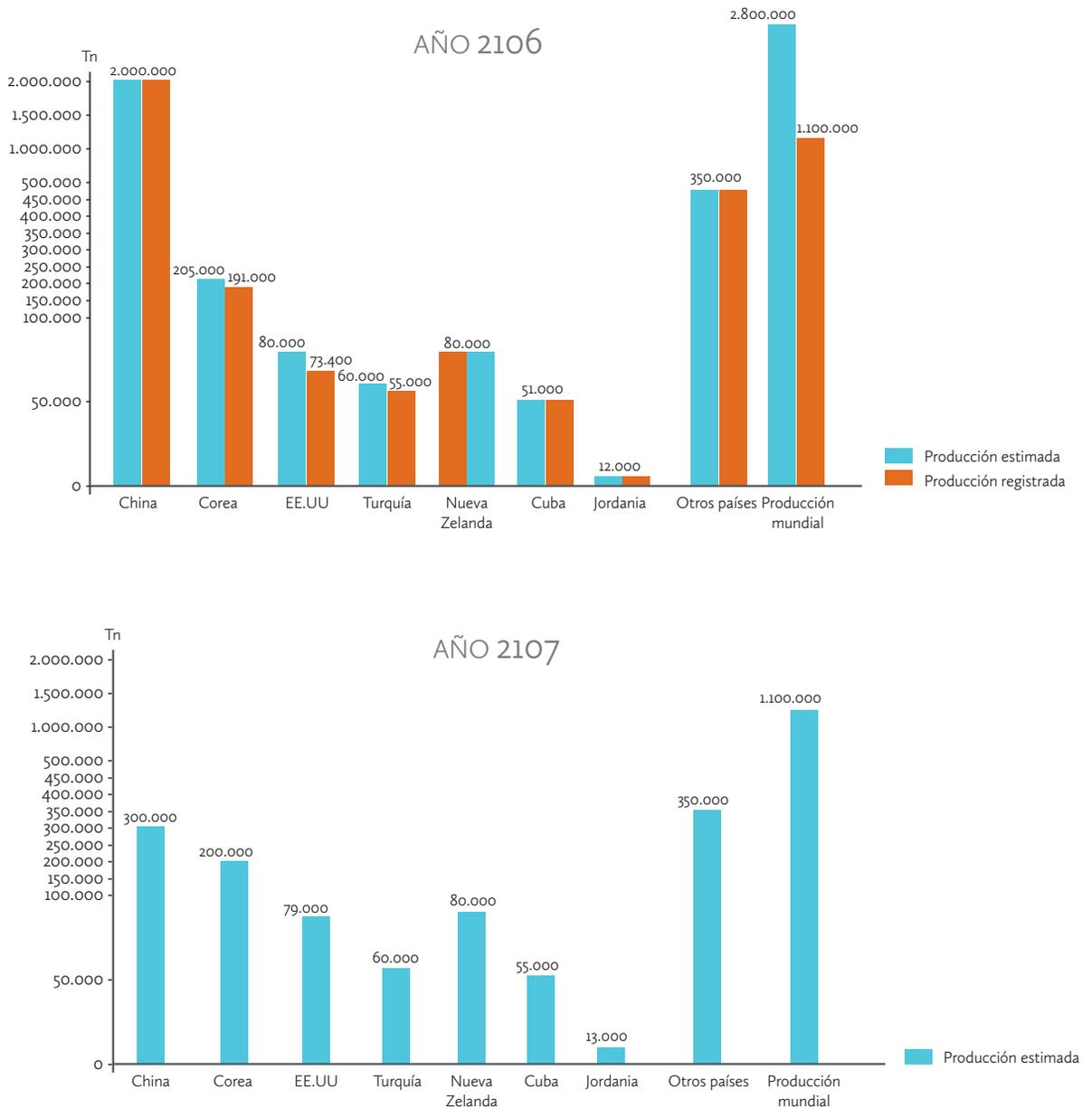
las 75.000 toneladas. No obstante los pronósticos que marcaron las estadísticas, la producción apenas se contrajo hasta unas 73.400 toneladas en el año 2016, según cuenta en la actualización de los datos efectuada por el USGS; este hecho, como es evidente apreciar, indica una sostenida aceptación de este producto en la vida de los norteamericanos (figura 8).



En la figura 8 se presentan los volúmenes de producción publicados por el USGS en el período comprendido entre 2014 y 2017, según lo cual se estima que la producción de zeolitas procedentes de algunos yacimientos de interés, como los de la República de Cuba, se ha incrementado desde las 44.000 toneladas producidas en el año 2014 a las 51.000 en 2016, aspecto que se deduce de la dis-

creta y paulatina apertura económica que estuvo experimentando ese país, antes de los cambios ocurridos en el gobierno de los Estados Unidos en el año 2017.

Figura 8. Producción mundial de zeolitas naturales en los principales países productores en el período 2014-2017. (Fuente: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/zeolites>).



Puede vaticinarse que algunos países de Latinoamérica, como Ecuador, Argentina, México y Colombia, ausentes hasta el momento en la palestra de los más competitivos, podrían incrementar el estudio y conocimiento de sus reservas, y establecerían las tecnologías adecuadas para situarse en un lugar destacado.

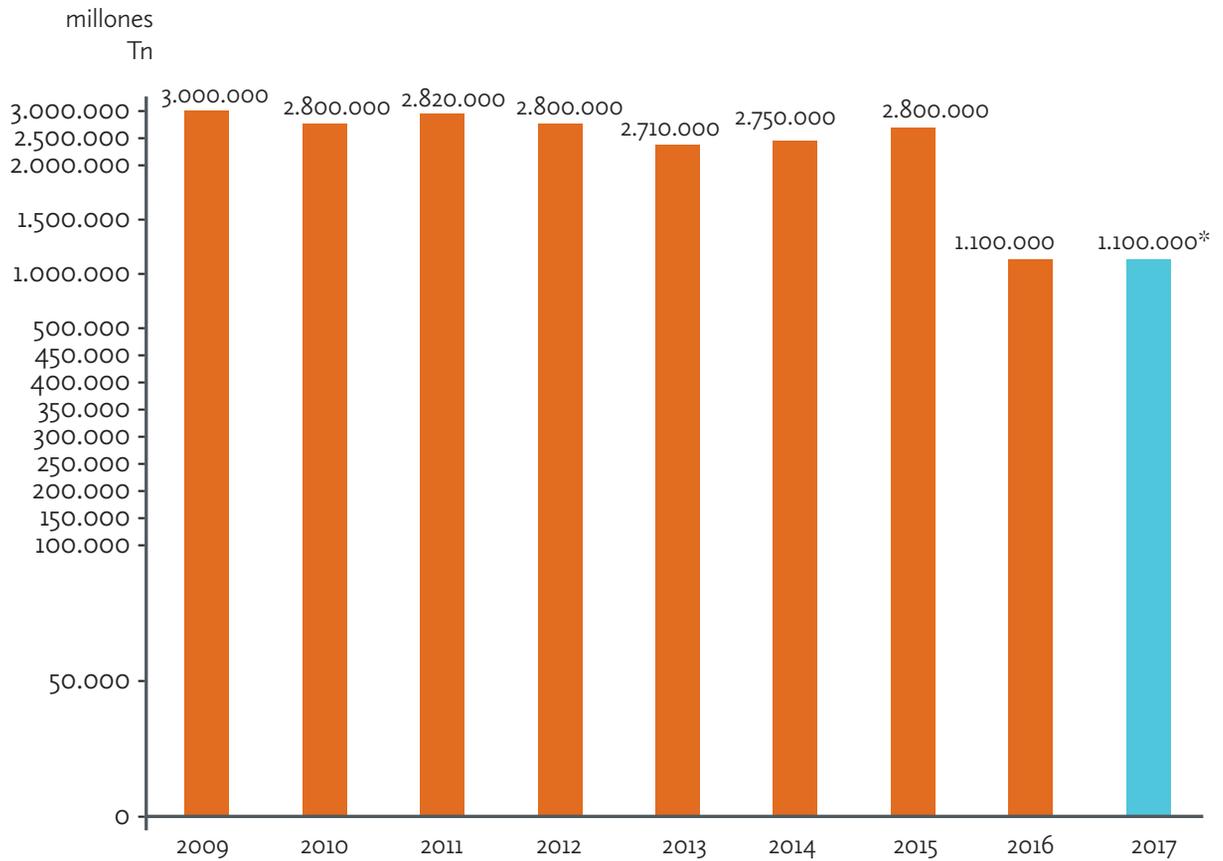
Se estima que la buena calidad de las zeolitas naturales de Cuba favorecería su exportación, no sólo a Brasil, México, Panamá, Venezuela, República Dominicana y Ecuador, sino también a Estados Unidos, en el supuesto caso de que ambos países reanuden, mejoren y conserven sus ya largamente deterioradas relaciones políticas y económicas, incrementándose notablemente su producción en más de diez puntos hacia el año 2020, en comparación con lo producido en el período de 2016 (N. de los A.)*. Sin embargo, la guerra de Siria y las tensiones crecientes en Oriente Medio, podría menoscabar la producción de zeolitas de Turquía, tradicionalmente situada por delante de Cuba, y experimentaría una merma importante.

Las inversiones que se pronostican para Cuba están destinadas al turismo, los servicios, la industria, la construcción civil, así como a las infraestructuras ferroviarias, portuarias, aeroportuarias y de transporte en general, que unido a la existencia de grandes yacimientos de zeolitas, y al probado grado de especialización de los ingenieros y científicos cubanos, augura un seguro desenvolvimiento.

En el escenario mundial, la producción de zeolitas naturales ha sufrido cambios poco espectaculares en relación con otras materias primas naturales no metálicas; incluso, ha sobrevivido a la recesión económica que tuvo sus comienzos en el año 2008. De este modo, el volumen producido en 2009 sumó los tres millones de toneladas, que constituye una reminiscencia de la bonanza experimentada en décadas anteriores; esta cifra no difiere demasiado de las obtenidas en los siete años siguientes, las cuales, aun siendo relativamente más bajas, muestran una visible recuperación y una fuerte tendencia a igualar los datos del período 2009, aspecto que se aprecia a partir del año 2013 (figura 9). Sin embargo, el año 2016 mostró un panorama más dramático en el que la producción total se redujo prácticamente a la mitad de la registrada en 2015; los factores que han incidido en esto podrían encontrarse en la falta de datos aportados por las empresas o a un exceso de productos en stock.

Figura 9. Comportamiento histórico de la producción mundial de zeolitas naturales para el período 2009-2016, incluido el volumen aportado por los países productores tradicionales que no figuran en el ranking de los primeros cinco destacados (Datos extraídos de los valores de producción estimados por el USGS, en 2017).

*Nota de los autores.



* Los datos de producción real del año 2017, no han sido publicados por el USGS, por tanto, se ha considerado como pronóstico el valor de la producción real obtenida en 2016.

■ Producción estimada
■ Producción registrada

A comienzos del año 2008, la crisis del mercado inmobiliario golpeó con particular crudeza a aquellos países donde la industria de los materiales de construcción incluye grandes volúmenes de zeolitas naturales; sin embargo, a pesar de ello, y de forma paradójica, no produjo una connotación negativa en la economía de los Estados Unidos.

LAS ZEOLITAS NATURALES SON EMPLEADAS AMPLIAMENTE EN LA ACTUALIDAD, Y LA TENDENCIA ES LA DIVERSIDAD CRECIENTE DE SU USO, MOTIVADO POR LA DEMANDA, LA OFERTA Y LA DISPONIBILIDAD DE LOS YACIMIENTOS EN CADA PAÍS.

La extensa disponibilidad de yacimientos de rocas zeolitizadas en prácticamente todo el planeta, unido al bajo coste que representa su extracción y puesta a punto, ha favorecido su espectacular uso frente a las tradicionales materias primas minerales, cuya escasez, restricción medioambiental y el alto valor que tienen en el mercado, las sitúan en clara desventaja. Este es uno de los principales factores que inciden en el empleo cada vez mayor de estos recursos naturales.

No se ha calculado aún el volumen de reserva aproximado de zeolitas naturales a escala mundial, son muchos los factores que imposibilitan este hecho, como es el papel conservador de las empresas mineras dedicadas a este tipo de minería, las cuales no suelen facilitar sus datos de producción. Otro factor que actúa negativamente es la consideración del *todo-uno*, constituido generalmente por rocas volcánicas zeolitizadas, como una mena potencial de zeolita, cuando en realidad el porcentaje de mineral puro puede ser muy bajo.

Los Estados Unidos de América, según los datos del USGS, estiman que sus reservas en zeolitas naturales de tipo clinoptilolita, chabazita, mordenita, erionita y fillipsita podrían rondar los 120 millones de toneladas, procedentes de yacimientos de tipología sedimentaria; sin embargo, si se considera la superficie de ese país y los distintos tipos genéticos de formación, esta cantidad podría llegar a los 10 trillones de toneladas.

APLICACIONES DE LAS ZEOLITAS NATURALES

Las zeolitas naturales son empleadas ampliamente en la actualidad, y la tendencia es la diversidad creciente de su uso, motivado por la demanda, la oferta y la disponibilidad de los yacimientos en cada país.

Costafreda, J.L. *et al.* (2017); Martín, D.A. *et al.* (2016) y Martín, D.A. *et al.* (2016) han establecido la calidad de algunas variedades de zeolitas de tipo mordenita, clinoptilolita y heulandita procedentes de yacimientos cubanos para la fabricación y mejora de ciertos cementos puzolánicos. Las especies investigadas poseen contenidos importantes en sílice y alúmina, y exhiben valores notables de la pérdida por calcinación. Al mismo tiempo, la superficie específica suele ser elevada, mientras que las densidades son comparativamente bajas. Las porciones reactivas, como la sílice y el óxido de calcio, así como el comportamiento de los demás compuestos, como el residuo insoluble, el óxido de magnesio y el producto de la relación $S_iO_2/CaO+MgO$, se ajustan persistentemente a los parámetros establecidos por las normas europeas. Otros aspectos, como el índice de puzolanidad, obtenido del cálculo de la concentración de los iones hidroxilo y del óxido de calcio, son positivos en todos los casos. Los ensayos mecánicos tipifican este cemento puzolánico como un aglomerante de resistencia normal a 28 días ($\geq 32,5 \leq 52,5$ Mpa), adecuados para inhibir la reacción álcalis/árido, para la construcción de zapatas, pisos, columnas, muros, losas, pavimen-

tos, guarniciones, brocales de pozos, registros y tuberías. También pueden ser empleados en la construcción de hormigones que deben resistir el ataque del agua de mar en condiciones de agresividad baja a media, así como en obras situadas en ambientes marinos, como es el caso de Cuba.

Gayoso, R y Cracking, G. (1994) emplearon las zeolitas naturales como áridos ligeros en los proyectos de mezclas para hormigones, logrando aligerar la masa hasta un peso volumétrico cercano a los 1.850 Kg/m³. Con el establecimiento de este hecho, dirigieron sus investigaciones a la fabricación de mezclas con ferrocemento aligerado para la construcción de cinco barcos que integrarían la flota cubana de cabotaje. Estos barcos, actualmente en pleno servicio, tienen esloras de 8, 13 y 16 metros (Rosell, M., *et al.* 2004).

También se han empleado en forma de agentes activos en la dosificación de ciertos tipos de morteros especiales, con la finalidad de transferir propiedades hidráulicas a pasivos estériles, como los residuos de construcción y demolición (RCDs) asegurándose de este modo la gestión y reciclaje de ingentes volúmenes de materiales acumulados durante las reformas y derribos de estructuras, edificios e instalaciones en las grandes ciudades (Costafreda, J.L., 2008). Al mismo tiempo, las zeolitas naturales son muy eficaces en la construcción de obras marítimas y en terrenos con abundantes formaciones yesíferas.

Otro campo en el que las zeolitas han encontrado un destino certero es la medicina, en el cual han producido un vuelco importante en la biodisponibilidad de los medicamentos (Carretero, M. F. y Pozo, M., 2007), favoreciendo los procesos metabólicos conocidos como liberación, absorción, distribución, metabolismo y excreción.

Gracias a su estructura estable y porosa, han demostrado adaptarse bien a las condiciones del organismo humano, situándose con rapidez en el nivel óptimo de la biofase, y son capaces de mantenerse en el cuerpo durante un tiempo lo suficientemente adecuado como para que el principio activo produzca los efectos esperados (Carretero, M. F. y Pozo, M., 2007). De este modo, representan un producto activo para la industria de los fármacos, donde son considerados potencialmente como elementos portadores-liberadores, aunque también se emplean directamente, y con eficacia, como principios activos. Estas propiedades permiten el uso de estos minerales en el tratamiento de la osteoporosis, en la erradicación de las diarreas, en el control de tumores, en el seguimiento de la diabetes y en la hemodiálisis.

Se pueden citar otras aplicaciones; por ejemplo, como bactericidas contra la pseudomona aeruginosa, los estafilococos y la escherichia coli; como

alcalinizantes gástricos, regeneradores y formadores del sistema óseo, y como portadores del principio activo conocido como óxido nítrico, capaz de estabilizar la tensión arterial y, por tanto, la prevención de la trombosis.

Actualmente son empleadas en la agricultura para aumentar la efectividad de los fertilizantes y los pesticidas; asimismo, para facilitar la solubilidad del fósforo, la asimilación del potasio y la disminución de parásitos en el suelo.

Constituyen un excelente sustrato mediante el cual se estimula la germinación, el fortalecimiento de tallos, flores y frutos, así como la perfecta aireación del sistema radicular de las plantas.

Su uso en la purificación de aguas es bien conocido en la actualidad. En la República de Ecuador, la Administración del Estado ha subvencionado ingentes proyectos destinados al empleo de las zeolitas naturales en el saneamiento de las aguas del río Guayas, principalmente en los tramos del curso fluvial donde hay mayores asentamientos de población (Morante, F., 2004).

Se han hecho grandes avances en el uso de las zeolitas como compuestos de cargas en la industria del papel, lográndose una mejora en la cali-

dad de la impresión, retención, blancura, el relleno de poros y las fibras; consiguiéndose, según el caso, un mayor brillo o una notable opacidad (Castellanos, J. *et al.* 2002).

Las zeolitas actúan como catalizadores en el complejo proceso de craqueo catalítico, hidro-craqueo, hidroisomerización, transformación del metanol en gasolina, alquilación, isomerización de aromáticos C8, polimerización, síntesis orgánica y en la química inorgánica (Bosch, P. y Schiffter, I., 1997).

Son excelentes trampas para elementos radioactivos en efluentes líquidos de instalaciones nucleares, y son eficaces como materiales de relleno y cubierta en los complejos y peligrosos procesos de almacenamiento de residuos radioactivos. A título de ejemplo adicional, los japoneses emplearon la zeolita natural en el control de la propagación radiactiva que tuvo lugar en Fukushima, en la primavera del año 2011.

Se han empleado en la elaboración de biomateriales, como los llamados biovidrios, para lo cual las zeolitas naturales, previamente saturadas en fósforo, sustituyen a los feldespatos en los tradicionales procesos de fabricación de vidrios sódico-cálcicos, principalmente para botellas. Una de

las ventajas a destacar en este caso es la notable reducción de la temperatura y el consiguiente ahorro de energía en el proceso, sin que ello altere los parámetros normales de compatibilidad y actividad de los biomateriales (Jordán, R. *et al.* 2007).

Las zeolitas naturales se utilizan en el control de las emisiones de ciertos gases nocivos, como el dióxido de azufre, capaz de formar ácido sulfúrico en presencia de agua y humedad, siendo el responsable potencial de la llamada lluvia ácida. Estos gases se originan en los procesos de transformación del petróleo en las refinerías, y en las plantas que utilizan la energía procedente de la combustión del carbón.

Actualmente, profesores e investigadores de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas y Energía de Madrid (Cháves, S. *et al.* 2017) están empleando mordenita, clinoptilolita y heulandita en la recuperación de cationes de tierras raras, específicamente Y^{3+} , Eu^{3+} e Yb^{3+} .

Otros usos, como elementos de los productos de cosmética, la alimentación animal, la fabricación de oxígeno, la elaboración de desodorizantes, la integración en los elementos fotovoltaicos, así como en la fabricación de prótesis dentales y fungicidas, tienen una gran vigencia en la actualidad.

BIBLIOGRAFÍA

- Bosch, P. y Schifter, I. (1997). La zeolita una piedra que hierve. Fondo de Cultura Económica de México. 73 pp.
- Calvo, B., Costafreda, J. L. y Estévez, E. (2005). Caracterización preliminar de las zeolitas del yacimiento Los Murcianos, Almería. V Congreso Ibérico de Geoquímica, Soria 2005. 10 p.
- Carretero, M. F. y Pozo, M. (2007). Mineralogía aplicada. Salud y medio ambiente. Edit. Thomson. Universidad de Sevilla, Universidad Autónoma de Madrid. 406 pp.
- Castellanos, J. y Soca, M. (2002). Zeolita, contribución al desarrollo sostenible. *Curso internacional de zeolita y sus aplicaciones*. Ecuador. 10 pp.
- Cháves, S.; Canoira, L.; Martín, D.A.; Costafreda, J.L. y Del Barrio, S. (2017). Cation exchange tests of natural zeolites with rare earth elements. *XII Congreso Nacional de Geoquímica. XI Congreso Ibérico de Geoquímica*. Del 26 al 28 de septiembre de 2017. Linares, Jaén (España).
- Costafreda, J.L. (2008). Geología, caracterización y aplicaciones de las rocas zeolíticas del complejo volcánico de Cabo de Gata (Almería). Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas y Energía. Universidad Politécnica de Madrid, España (*Tesis Doctoral*). 515 pp.
- Costafreda, J.L. (2015). Zeolita natural: mejora de la calidad de cementos y morteros. 20º ciclo de conferencias de información técnica. Universidad de Castilla-La Mancha (Escuela Politécnica de Cuenca, España). 65 pp.
- Costafreda, J.L.; Presa, L.; Martín, D.A.; Leyva, C. y Costafreda, J.L. (Jr.) (2017). Características de las rocas zeolitizadas de la región oriental de Cuba, y sus aplicaciones en la elaboración de cementos. *XII Congreso Nacional de Geoquímica. XI Congreso Ibérico de Geoquímica*. Del 26 al 28 de septiembre de 2017. Linares, Jaén (España).
- Demuth, Th., Benco, L Hafner, J. y Toulhoat, H. (2000). Adsorption of water in mordenite. An ab initio study. *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 84. pp. 110-116.
- Gayoso, R; Cracking, G. (1994). Avoidance in Ferrocement using Natural Zeolite Aggregates. Ferrocement. Proceedings of the Fifth International Symposium on Ferrocement. UMIST, Manchester, 6-9 September 1994.
- Giannetto, G., Montes, A. y Rodríguez-Fuentes, G. (2000). Zeolitas. Características, propiedades y aplicaciones industriales. Edit. Innovación Tecnológica. Caracas. 351 pp.
- Gottardi, G. (1989). The genesis of zeolites. *Eur. J. Mineral.* 1,4. pp. 477-487.
- Hay R. y Iijima, A. (1968). Nature and origin of palagonite tuffs of The Honolulu Group on Oahu, Hawaii. *Geol. Soc. Amer. Mem.* 116. pp. 331-376.
- Jordán, R., Rodríguez-Fuentes, G. y Rodríguez, Y. (2007). Aportes de la zeolita (clinoptilolita-heulandita) del yacimiento "Tasajeras" a la química de los vidrios sódico-cálcicos. *Segunda Convención-Cubana de Ciencias de la Tierra*. Geociencias 2007. 10 pp.
- Karakas, Z. y Selahattin, K. (2000). Desvitrification of volcanic glasses in Konga volcanic units, Turkey. *Turkish Journal of Earth Sciences*. pp. 39-46.
- Keith, T.E.C., Thompson, J. M. y Mays, R. E. (1983). Selective concentration of cesium in analcime during hydrothermal alteration. Yellowstone Park. *Geoch. Cosmochim. Acta* 47. pp. 795-804.

- Martin, D.A., Costafreda, J.L., Leyva, C. y Costafreda, J.L. (Jr.) (2015). Proyecto de Investigación y Desarrollo para la caracterización de materiales puzolánicos de la región de Holguín y su aplicación en la elaboración de cementos para la fabricación de viviendas de bajo coste. Universidad Politécnica de Madrid. Resolución rectoral de 11 noviembre de 2014.
- Martin, D.A., Costafreda, J.L., Leyva, C. y Costafreda, J.L. (Jr.) (2016). Proyecto de Investigación y Desarrollo para la continuación de los trabajos de caracterización de materiales puzolánicos de la región de Holguín y su aplicación en la elaboración de cementos para la fabricación de viviendas de bajo coste. Universidad Politécnica de Madrid. Resolución rectoral de 28 de octubre de 2015.
- Meier, W. M. (1968). Molecular Sieves. *Soc. Chem. Ind.*, London. 10 pp.
- Morante, F. (2004). Las zeolitas de la costa de Ecuador: geología, caracterización y aplicaciones. *Tesis Doctoral*. Universidad Politécnica de Madrid. 307 pp.
- Ostroumov, M. y Corona-Chávez, P. (2003). Mineralogical study of mordenite from the Sierra Madre del Sur, southwestern Mexico. *Revista mexicana de Ciencias Geológicas*, vol. 20, num. 2, 2003. pp. 133-138.
- Pentelényi, L., Garcés, E. (1988). Informe del Levantamiento Geológico Complejo de la Región Noroeste de la provincia Holguín, Cuba. Polígono IV CAME-Holguín. Ministerio de Industria Básica. 550 págs.
- Pérez, D., Buxó, P., Maza, S., Mirabal, R., Ongay, M. y Ruiz, M. (1997). Depósitos de zeolitas. *Facultat de Geologia. Universitat de Barcelona. Fundació Folch*. pp. 333-341.
- Regueiro, M., García-Romero, E., Suárez, M., López-Acevedo, V. y López-García, J.A. (2007). Geología y geoquímica del yacimiento de zeolita "Los Murcianos" (Cabo de Gata, Almería). *XII Congreso Internacional de Energía y Recursos Minerales*. Oviedo, España. 6 pp.
- Rosell, M., Gayoso, R. y Calvo, B. (2004). Zeolita como aditivo mineral activo en hormigones de altas prestaciones. *IV Jornadas Iberoamericanas de Materiales de Construcción. Red XIII-C de Rocas y Minerales Industriales, CYTED. Honduras*. 11 pp.
- Roux, J. y Hamilton, D. (1976). Feldspars and Feldspathoids: Structures, Properties and Occurrences. Ed. W.L. Brown. NATO ASI Series. Series C: Mathematical and Physical Sciences. Vol. 137.
- Sheppard, R. A. (1983). Zeolites in sedimentary rocks. *Industrial minerals and rocks 2*. pp. 1413-1418.
- Sherry, H. S. (2003). Ion exchange. En: *Handbook of zeolite science and technology*. pp. 1007-1062.
- U.S. Geological Survey. Department of the Interior (2016). Mineral commodity Summaries (2016). ISBN 978-1-4113-4011-4. 205 pp.
- Utada, M. (1980). Hydrothermal alterations related to igneous activity in Cretaceous and Neogene Formations in Japan. *Mining Geol. Spec.* Issue 8. pp. 67-83.
- Utada, M. (1997). Zeolites in hydrothermally altered rocks and revised 2001. En: *Natural zeolites: occurrence, properties, applications*. pp. 305-322

LAS ZEOLITAS NATURALES EN LA RESTAURACIÓN ARQUITECTÓNICA

INTRODUCCIÓN

RAÚL H. PRADO GOVEA
Universidad de Alicante
España

Entre los diversos campos de aplicación de las zeolitas naturales, uno de los menos conocidos es tal vez la restauración arquitectónica. Se han demostrado sus ventajas en la elaboración de morteros que reproducen en parte las características de los empleados por las civilizaciones antiguas, y se ajustan a los requerimientos actuales necesarios para la conservación del patrimonio arquitectónico.

Para explicar esto se debe partir del concepto de mortero y su finalidad en la restauración arquitectónica, para comprender el papel que juegan las zeolitas en la mezcla de este compuesto.

Un mortero es el nombre con que se designa cualquier mezcla de materiales pétreos naturales y/o artificiales con un ligante, cuyas características constructivas esenciales son la plasticidad inicial y la trabajabilidad; propiedades que permiten moldearlos a voluntad. Su posterior endurecimiento conlleva un aumento de la resistencia mecánica.

Lo planteado consigna su eficacia como material de construcción alternativo a la piedra o la madera. Se han empleado con éxito, en primer lugar, en estructuras de base para la construcción de muros, paredes y cubiertas. En segundo lugar, como elementos de unión y asentamiento de bloques

de piedra, de ladrillos y de piezas labradas, como los sillares y los capiteles. En tercer lugar, en estructuras decorativas, en las cuales constituyen el material para los revestimientos y los estucados. Estos últimos, además de cumplir una función estética, protegen los elementos constructivos de la acción de la intemperie, tomando de este hecho la denominación de “piel de los edificios”.

El recubrimiento con capas de morteros cobró una doble finalidad: la protección contra la intemperie y el embellecimiento de las paredes.

El revestimiento de paredes exteriores era más basto que el aplicado a techos e interiores, donde el alisado, el enlucido y la nivelación se realizaban con estucos más finos, compuestos por cal apagada, yeso, mármol pulverizado y pigmentos naturales.

Así, el yeso, mezclado o no con arcilla y otros aditivos, como el pelo animal o la paja molida, constituye la base de los estucados que sustentan las pinturas murales más antiguas, como las egipcias, efectuadas al temple. Por su parte, la cal aérea es la esencia de las pinturas al fresco, que quizás representa la revolución más importante en el desarrollo de las técnicas de la pintura mural.

La utilización de los morteros como materiales de unión entre las piezas de piedra o ladrillo, con el objeto de garantizar la estabilidad de los edificios, se convirtió, con el paso del tiempo, en una práctica habitual.

El aglomerante más utilizado fue la cal aérea, que experimentó un importante desarrollo durante la civilización romana. En este escenario, se produjo la invención del mortero de cal hidráulica, conocido también como mortero puzolánico, nombre que designa a la familia de las puzolanas, de la que forman parte las zeolitas naturales.

Es posible atribuir a los griegos o etruscos el desarrollo y utilización de puzolanas en todo tipo de morteros y en todas las actividades constructivas, tanto en el aseguramiento de las uniones y fijación de piezas en las paredes como en los revestimientos; incluso, como elementos de base para la fabricación de los primeros hormigones. Vale mencionar que los egipcios también emplearon las cales de dolomitas.

ENTRE LOS DIVERSOS CAMPOS DE APLICACIÓN DE LAS ZEOLITAS NATURALES, UNO DE LOS MENOS CONOCIDOS ES, TAL VEZ, LA RESTAURACIÓN ARQUITECTÓNICA.

El resultado de esa intensa práctica fue el desarrollo de una marcada variedad de fábricas (“opus”) constructivas que no afectaron la uniformidad que ostenta la arquitectura romana, y son consecuencia, en parte, de la utilización de esos materiales de fácil yacencia, explotación y manejo.

Otra de las aspiraciones de los antiguos constructores era conseguir un material capaz de fraguar con rapidez y debajo del agua, idóneo para las cimentaciones en obras fluviales y marítimas. Y aunque ya se conocía la existencia del hormigón romano, consistente en una mezcla de cal, puzolanas, piedra tosca y calizas, se ignoraba, sin embargo, el porqué y de qué dependían sus propiedades hidráulicas.

Si se centra la atención en el descubrimiento y uso de los morteros puzolánicos, hay que considerar forzosamente la primacía de los griegos en el conocimiento de las propiedades cementicias de la llamada Tierra de Santorín, en una mezcla húmeda con la cal; que más tarde los romanos emplearon de modo generalizado en los morteros elaborados con cal y cenizas volcánicas del Vesubio y de Pozzuoli.

Los testigos irrefutables de las propiedades de estos aglomerantes son las obras romanas, que han perdurado hasta hoy en excelentes condiciones, resistiendo el ataque de los agentes meteorológicos, del agua de mar y de los organismos litófagos. Ejemplos de ello son el Panteón de Roma y las columnas revestidas de cenizas vesubianas del llamado Templo de Serapis, en Pozzuoli, que permanecieron intactas después de varios siglos sumergidas en el mar.

En las cercanías de Roma y de otras ciudades italianas, como Nápoles, existen amplias áreas volcánicas con formaciones de lavas y piroclastos.

Las primeras son el producto de la acumulación y solidificación de flujos de lavas, cuyo rápido enfriamiento formó vidrio volcánico o microlitos de pequeños tamaños. Los depósitos piroclásticos se formaron a causa de la solidificación y compactación de fragmentos incandescentes de tamaño variable, expulsados en forma violenta durante las erupciones volcánicas. La obsidiana, las tobas, las cenizas y la pumita o piedra pómez, son muy porosas, debido a la liberación de gases que tiene lugar durante su enfriamiento.

Las transformaciones naturales de los productos volcánicos ocurren lentamente a temperatura ambiente, con déficit de agua a causa de la evaporación, que infiere a los morteros una baja hidraulicidad.

Los romanos apreciaron las ventajas obtenidas con los morteros elaborados a base de áridos de origen volcánico, de fragmentos de ladrillos y de tejas, e introdujeron mejoras sustanciales en la hidraulicidad. Asimismo, constataron que las propiedades hidráulicas se incrementaban considerablemente al reducirse el tamaño de los áridos naturales y cerámicos. Hoy día es conocido que la reactividad tiene su origen en el aumento de la superficie activa, que es directamente proporcional al grado de finura, y supone un incremento de la tasa de reacción entre el material puzolánico, la cal y el agua; es decir, un mayor volumen de material en contacto con la cal es capaz de reaccionar por cada unidad de tiempo.

ES POSIBLE ESTABLECER
UNA LÍNEA DE ENSAYOS
Y DE EVALUACIÓN
DE LOS MORTEROS
DE RESTAURACIÓN
QUE TENGAN COMO
AGLOMERANTES CAL
AÉREA E HIDRÁULICA,
ZEOLITA Y CEMENTO DE
ALBAÑILERÍA.

Como consecuencia de esto, llegaron a desarrollar morteros con características mecánicas sin precedentes. Actualmente se denominan morteros romanos, y están compuestos por una mezcla de cal apagada, polvo procedente de la molienda conjunta de rocas volcánicas, materiales cerámicos y arena.

El material más utilizado por los romanos fue la ceniza volcánica de Pozzuoli, cerca de Nápoles, toponimia de donde procede el nombre genérico de puzolana. En esa época también se explotaron los materiales de la Caldera de Thera, muy apreciados en la construcción actual. El término puzolana se ha convertido en una designación genérica para describir cualquier producto que reacciona con la cal apagada y confiere hidraulicidad al fraguado.

Estos morteros solucionaron problemas constructivos como el bloqueo de infiltraciones de agua en cisternas, canales, cloacas, baños termales y acueductos; también sirvieron para estucar muros expuestos a la lluvia, para impedir el ascenso capilar del agua en muros localizados en terrenos húmedos, en pavimentación y en la soldadura de tejas. Fueron utilizados al mismo tiempo en soluciones constructivas audaces, como los arcos y las cúpulas. Las Termas de Caracalla y el

Panteón de Roma, cuya cúpula de 43 metros de diámetro no ha sido superada nunca por construcciones a base de piedra o ladrillo, pudieron llevarse a cabo gracias a los morteros puzolánicos; cuyas propiedades cementantes permitieron la cohesión eficaz del conglomerado de fragmentos de áridos gruesos (*opus cementicium*), que constituía el núcleo de los muros revestidos de ladrillo o piedra.

La tecnología de los morteros hidráulicos sobrevivió a la civilización romana sólo en los textos de los clásicos. Las civilizaciones posteriores no aportaron ninguna innovación tecnológica sustancial. Al contrario, la calidad de los morteros fue a menudo mediocre, incluso mala. Esto puede ser atribuido a las condiciones sociopolíticas creadas con la caída del Imperio Romano, y a la pérdida progresiva de los códigos verbales utilizados por los romanos en la fabricación y puesta en obra de morteros de alta calidad. A partir del siglo XVII se vuelven a fabricar morteros de calidad similar a los romanos. A esta etapa corresponde una variedad de mortero hidráulico muy extendida en Europa central, el fabricado a base de escorias volcánicas de la región de Andernach, en el Rin (denominada “*tarras*” en la literatura de la época), mezclada con cal apagada en la proporción cal/árido = 1:1 o 1:2.

LOS RESULTADOS ALCANZADOS HAN ESTABLECIDO UNA SERIE DE VENTAJAS ATRIBUIDAS AL EMPLEO DE ZEOLITAS NATURALES EN LA COMPOSICIÓN DE MORTEROS DESTINADOS A LA RESTAURACIÓN ARQUITECTÓNICA DE MONUMENTOS HISTÓRICOS.

No fue hasta la segunda mitad del siglo XVIII cuando la cal aérea fue sustituida paulatinamente por cales hidráulicas y por cementos de tipo pórtland. Al igual que sucedió durante la civilización romana, a estos materiales hidráulicos se debe, en gran parte, el auge de la arquitectura e ingeniería actuales, caracterizadas por la construcción de grandes obras y soluciones técnicas arriesgadas, que inciden directamente en nuestra calidad de vida.

La naturaleza de los materiales aglomerantes que se han utilizado históricamente, como el yeso, la cal aérea, las cales hidráulicas, las puzolanas, los cementos y los aditivos, produjo una gran variabilidad en las propiedades de los morteros. Vale mencionar que los aditivos han corregido las funciones más comunes de los morteros, ya que permiten su fraguado en ambientes muy húmedos (ríos, pantanos o bajo el agua), bien por reacción con el aglomerante en sí (polvo de cerámica, vidrio volcánico o puzolana), bien por su naturaleza hidrófoba.

Con el paso de los años, muchos trabajos se centraron en lograr un aglomerante de bajo coste y fácil producción, destinado a la albañilería y obras con escasos requerimientos de resistencia mecánica. La referencia más reciente se hace a los cementos naturales, que durante los años de crisis provocada por la Segunda Guerra Mundial alcanzaron el 40% de la producción mundial. España fue uno de estos escenarios, y aun a finales de los años sesenta siguió produciendo unos cuantos miles de toneladas adicionales.

A partir de los resultados alcanzados, y del hecho histórico indiscutible de la longevidad de las obras construidas con puzolanas y cal por los romanos, y teniendo en cuenta el elevado consumo energético de las cales, la elaboración de un aglomerante de cal-puzolana (Duque, J., *et al.* 1992), constituido por una mezcla íntima y homogénea de ambos componentes molturados hasta una finura similar a la de los cementos, se ha hecho cada día más palpable y justificable en obras de construcción y

en la ejecución de diversos trabajos de albañilería y restauración, como sustituto parcial o total del cemento pórtland (Qian Nai, F., 2005).

Al aludir a los tipos de morteros, se deben mencionar también los elaborados con cementos, similares a las cales hidráulicas; aunque los procedimientos de obtención y su naturaleza difieren ligeramente. Así, mientras las cales tradicionales se obtenían de la cocción de calizas margosas, los cementos se obtienen mediante la calcinación de mezclas artificiales de calizas, calizas margosas, arcillas y otros materiales, a temperaturas de hasta 1.500 °C; superiores a las empleadas para la cocción de las cales hidráulicas tradicionales.

Actualmente se fabrican morteros hidráulicos de cal aérea con aditivos puzolánicos (en sentido genérico), consistentes en polvo de ladrillo y de cerámica de alta temperatura, ceniza de combustión pulverizada, entre otros. No obstante, cuando se precisa un fraguado hidráulico la práctica habitual es utilizar cales hidráulicas o cementos, mezclados o no con cal aérea.

Teniendo como referencia la evolución de los morteros a lo largo de la historia, se ha demostrado que se pueden elaborar mezclas tradicionales con zeolitas naturales, para usos en restauración arquitectónica, dadas sus características físicas, químicas y la estética aportada (Martirena, F., 2004), (Qian Nai, F., 2005).

Con este objetivo se han analizado diversos tipos de morteros para usos en restauración de forma comparativa, determinando sus principales características mecánicas, su comportamiento hídrico y la evolución de la porosidad, de acuerdo a la normativa del Comité de la RILEM (Prado, R. *et al.* 2011).

Los resultados alcanzados dan una idea de los beneficios del uso de la zeolita natural, en relación a otros morteros empleados actualmente en la restauración arquitectónica.

Los cementos del tipo romano fueron fabricados hasta los años sesenta, y actualmente la producción de cal hidráulica es mínima, aunque puede encontrarse en Francia y en España. De hecho, los morteros hidráulicos utilizados actualmente se obtienen a partir de cementos.

El uso de cemento pórtland en los trabajos de restauración no es muy recomendable, debido a su elevada resistencia mecánica, su escasa porosidad y su carácter impermeable. Además, es susceptible al ataque químico de soluciones sulfatadas, específicamente los sulfatos de magnesio, ya que el aluminato de calcio hidratado contenido en el cemento reacciona con los sulfatos y forma sulfoaluminato de calcio hidratado, conocido como sal de Candlot o etringita, causante de la disgregación de la masa mediante un aumento de volumen. La formación de sales implica una pérdida de las propiedades mecánicas del mortero, así como un aumento de la porosidad, lo cual tiene como resultado su deterioro y el del substrato pétreo, al que transfiere sales solubles dañinas.

El cemento puzolánico es el resultado de la mezcla y molienda conjunta de clínker ordinario y material puzolánico (30-40% de material volcánico o, más comúnmente, cenizas y escorias de combustión de altos hornos), que fragua y endurece más lentamente, libera menos calor y resiste bien el ataque químico de los sulfatos (Martirena, F., 2004).

Considerando los trabajos clásicos de muchos autores (Rabilero, A., 1988); (Rosell, M., 2007) y (Costafreda, J.L. *et al.* 2009), se puede explicar el proceso de las reacciones puzolánicas como un medio para comprender los procesos que tienen lugar y determinan las propiedades de los aglomerantes de cal-puzolana (Rabilero, A. *et al.* 1974), y aportar una adecuada sustentación teórica que explique y permita predecir su comportamiento a partir de determinados parámetros técnicos que se mencionan en las líneas siguientes:

- La reacción entre las puzolanas y la cal en presencia de agua puede desarrollarse tanto en sistemas sólido-solución como en pastas de cal-puzolana (Rosell, M., 2007).
- El estudio de la carbonatación de testigos de pastas expuestas al aire muestra que la misma ejerce un efecto acelerador sobre la reacción entre la puzolana y la cal, provocando la formación de aluminato cálcico hidratado entre los productos de la reacción puzolánica, el cual, por acción del CO_2 , pasa a ser un carboaluminato (Gener, M., 1984).
- El estudio cinético del desarrollo de la resistencia en morteros y hormigones, a partir de premisas teóricas para reacciones heterogéneas en estado sólido bajo regímenes mezclados, establece un crecimiento exponencial en el tiempo, lo cual ocurre con las mezclas preparadas con cementos y/o aglomerantes de muy lento endurecimiento. Tal es el caso de los preparados a base de cal-puzolana (cementos romanos), lo que ofrece una argumentación teórica muy interesante para explicar la longevidad de los aglomerantes y las obras en que fueron empleados (Perraki, T., 2010).

En este sentido, se debe resaltar la mayor estabilidad de los cementos con adiciones de puzolanas sometidos al ataque de medios agresivos, demostrados por Sotolongo, R. *et al.* (1993), mediante resultados prácticos obtenidos con la aplicación de los aglomerantes de cal-puzolana en diversos trabajos de construcción. Otros estudios de durabilidad demuestran un excelente comportamiento, en todos los casos, del proceso de curado de los morteros y hormigones preparados con estos aglomerantes.

De la misma manera, los cementos con adiciones de puzolanas alcanzan la máxima resistencia en plazos mayores que los cementos pórtland puros y/o de muy alta velocidad de endurecimiento (Gener, M., 1984). Rabilero, A. (2005) estableció este hecho con más de 180 series de morteros y hormigones reportados con correlaciones entre las variables no inferiores a 0,95.

SE HA DEMOSTRADO QUE SE PUEDEN EMPLEAR MORTEROS DE ZEOLITAS NATURALES SIN MEZCLAS, CON RESULTADOS SIMILARES A LOS OBTENIDOS POR LOS ANTIGUOS Y, POR AÑADIDURA, CUMPLEN LOS REQUERIMIENTOS Y EXIGENCIAS NECESARIAS INHERENTES A LOS TRABAJOS DE RESTAURACIÓN ARQUITECTÓNICA, INCLUSO EN AMBIENTES HÚMEDOS.

Finalmente, se debe señalar que las normas vigentes no resultan del todo apropiadas para evaluar las puzolanas en sí, ya que se basan en la determinación de la resistencia de los morteros preparados con cementos con adiciones, manteniéndose fija la adición de agua, lo que trae como consecuencia la obtención de valores superiores a los obtenidos cuando se trabaja con cementos ordinarios, produciendo la desecación del mortero por un exceso de absorción de agua por parte de la puzolana.

Otro aspecto importante a tener en cuenta en la elaboración de los morteros de restauración es que las zeolitas naturales presentan coloraciones claras y verdosas, y se reconocen con relativa facilidad por su baja densidad, por el gran volumen de poros y por su carácter higroscópico.

Así, el uso de la adición mineral cal-puzolana como sustituto parcial del cemento tiene un efecto favorable en las características del hormigón y de los morteros, tanto en estado fresco como endurecido, ya que:

- Aporta mayor grado de hidratación al disminuir la proporción de cemento, incluso en relaciones agua/aglomerantes bajas.

- Mejora la plasticidad de la mezcla. La adición cal-puzolana produciría un aumento del volumen de los finos en la mezcla y, por consiguiente, un aumento de la demanda de agua. El efecto inmediato sería un incremento del volumen de la pasta, los granos gruesos se separarían y dejarían de estar en contacto, disminuyendo la fricción entre ellos, lo que haría aumentar la plasticidad de la mezcla y reducir el peligro de segregación.
- Mejora la compacidad. La adición mineral fina a la mezcla complementaría la granulometría del cemento, y los productos no reactivos rellenarían los espacios vacíos, incrementando la compacidad y la impermeabilidad.
- Disminuye la porosidad en la interfase árido-pasta. La adición de puzolana disminuye el tamaño de los cristales de hidróxido de calcio, llenando los espacios con productos de reacción.

Hay que tomar en consideración que la sustitución del cemento debe ser realizada en volumen, para garantizar compacidad tanto en estado fresco como endurecido, con similares propiedades físicas y mecánicas.

MORTEROS ELABORADOS CON ZEOLITAS NATURALES PARA LA RESTAURACIÓN ARQUITECTÓNICA

La cuenca mediterránea es el escenario donde han florecido numerosas ciudades litorales, cuyo papel en los intercambios culturales y comerciales ha sido de gran importancia. La historia ha dejado en ellas interesantes obras arquitectónicas que fueron erigidas mayoritariamente en piedra, que en ocasiones se dejaba vista, como ocurre en la arquitectura románica y gótica; pero en la mayoría de los casos se revestía con morteros y estucos, ya fuera por motivos estéticos, por cuestiones de protección o por la complejidad que suponía una buena labra de las caras externas de los sillares o mampuestos. Este hecho ha provocado la profusión de estudios específicos (Prado, R. *et al.* 2011) sobre los morteros para restauración y conservación de edificios de interés histórico y artístico, porque no es exagerado decir que una parte importante de su estabilidad estructural y de su aspecto estético descansan, en mayor o menor grado, en la salud de los materiales que, en esencia, son responsables de las propiedades finales, y representan “la piel de estos edificios”.

El conocimiento de la naturaleza de los morteros y de sus propiedades no debe ser ignorado por el restaurador, ya que en no pocos casos los materiales pétreos deteriorados necesitan reintegraciones con morteros; independientemente de los criterios estéticos, como la similitud de textura y la adecuación cromática. Este último aspecto

también se ajusta al empleo de las zeolitas como puzolanas naturales.

Estos morteros deben ser fabricados de manera específica para reproducir y ajustarse a las propiedades de la piedra a intervenir, teniendo en cuenta la función constructiva de la misma, la localización en la obra donde inciden los agentes climáticos y los procesos de deterioro a que será sometido el sistema piedra-mortero. Hay muchos casos en que se han llevado a cabo labores de restauración con morteros de reintegración elaborados a base de cementos hidráulicos de tipo pórtland y similares, que no han conseguido sino acelerar el deterioro de la piedra original. Esto es debido a la escasa porosidad y permeabilidad de estos morteros, a la presencia de sales en su constitución, a sus elevadas resistencias mecánicas y su gran conductividad térmica, por comparación con piedras porosas, comúnmente utilizadas en construcciones históricas, que al final generan más daños que beneficios en una restauración.

Los morteros destinados a la restauración deben garantizar la inhibición de las nuevas patologías; y deben ser los primeros en sufrir el ataque de los agentes externos que producen el deterioro, preservándose así los materiales originales de la estructura.

En el Symposium de Roma de 1981, se realizó un primer intento para establecer las características básicas que deben reunir los morteros de restauración. En las líneas siguientes se citan algunas de ellas:

- Fácil trabajabilidad.
- Fraguado rápido en ambientes secos y húmedos.
- Retracción lenta durante el fraguado.
- Características mecánicas, térmicas y porosidad similares a las del material original.
- Contenido en sales solubles muy bajo.

El empleo de morteros de cemento convencional en las restauraciones presenta incompatibilidades con el soporte, dado su alto contenido en álcalis, la fuerte retracción, su mayor resistencia mecánica, su marcada impermeabilidad y su diferente comportamiento reológico. Por ello, diversos autores han experimentado con otros tipos de morteros con adiciones, como el humo de sílice y los aditivos con hidrofugantes.

Los morteros de restauración deben ser específicos para cada caso concreto, debiéndose realizar algunos estudios previos antes de su empleo, como la determinación de su resistencia mecánica, comprobación de su carácter inocuo y su compatibilidad con el paramento antiguo.

Con estas premisas, habría que considerar que en los enlucidos de saneamiento se trata de conseguir morteros con una elevada porosidad, permeabilidad al vapor de agua y que posean al mismo tiempo una conductividad capilar mucho menor; considerando que en las cales el tamaño medio de poros es de 0,25, y son transpirables al vapor (el diámetro de una molécula de agua es 0.3 μm y en el caso del vapor de agua es de 0.001-0.01 micra).

Por ello, no actúan como enlucidos de barrera, por el contrario, permiten eliminar el agua presente en los muros, y a su vez reducen la ascensión de ésta por succión capilar, mejorando substancialmente la resistencia a las heladas. En mampostería de baja resistencia estos valores deben ser inferiores.

En este tipo de revestimientos prima la durabilidad sobre la resistencia mecánica, por lo que, además de las propiedades citadas, se deben tener en cuenta las siguientes:

- Que no retengan agua. La retención se produce en poros de pequeño rango, aunque la porosidad accesible en porcentaje sea pequeña.
- Permeabilidad al agua y al vapor. El agua líquida tiene mayor tamaño de molécula (3 angstroms-0,3 nanómetros) y por lo tanto necesita mayor tamaño de poros para su difusión.

- Baja retracción para evitar fisuraciones en grandes superficies, específicamente cuando se encuentran expuestas al sol.
- Resistencia a las sales. Deben tener bajo contenido en estos componentes (cosa que no ocurre con los cementos pórtland) y resistir los ataques de los que proceden del exterior.
- Compatibilidad de color para que mantengan una cierta concordancia con los materiales originales.

Y es por esta razón que en el clima mediterráneo estos fenómenos son especialmente relevantes, al darse todas las condiciones favorables para la frecuencia de disolución-cristalización en las sales. Tales condiciones pueden mencionarse en los tres ejemplos siguientes:

- Elevada porosidad de los materiales (al utilizarse piedra arenisca y mortero de cal).
- Abundancia de sales muy solubles e higroscópicas (como sulfatos y cloruros).
- Fuerte turbulencia en el área de contacto superficial (fachadas soleadas).

Estos climas cálidos y húmedos favorecen los procesos de termoforesis con enfriamiento y condensación de agua en los muros fríos, con efecto de rocío en la noche y posterior evaporación por asoleamiento. Por ello, es de especial interés la búsqueda de soluciones a los problemas citados, tanto para evitar las humedades como para eliminar o inhibir la acción de las sales solubles, y frenar así la pérdida del patrimonio arquitectónico y los elevados costes que se generan en su recuperación, si los daños son elevados.

Aunque existen sistemas patentados para evitar la ascensión del agua en los muros de fábrica, en ciertos casos se exige el mantenimiento, en otros son poco duraderos, especialmente en presencia de sales, o complicados de instalar, y la mayoría demanda una fuerte inversión. En el caso de las fábricas revestidas, es mucho más práctico sustituir parcialmente el revestimiento afectado por otro de saneamiento que permita la eliminación del agua. El mercado ofrece determinados tipos de morteros especialmente preparados para dar solución a estos problemas.

Existen aditivos, tanto de superficie como en masa, que evitan la humedad. Este último sistema ofrece gran versatilidad, al permitir fabricar el mortero con arenas y conglomerantes convencionales, adaptándose a las necesidades concretas de cada actuación, en función de los materiales originales del edificio y de los costes. No obstante, tienen como inconveniente la multiplicación de las variables, provocado por el uso de distintas arenas, varios tipos de conglomerantes y las diversas proporciones, con lo cual la efectividad de la solución puede verse alterada. Igualmente se usan productos o sistemas para limpiar las eflorescencias salinas, aunque son más eficaces cuando las sales han completado su cristalización, pero esto no impide del todo sus efectos nocivos, por lo que resulta mucho más interesante inhibir la cristalización y evitar así las presiones que generan.

Hay que tener en cuenta los resultados conseguidos con el empleo de productos inhibidores de sales solubles, que además tienen un efecto bactericida, cuya aplicación previa es necesaria en muchos casos para lograr que los morteros no se alteren y ofrezcan buenos resultados.

Partiendo de las anteriores premisas, y comprobando su validez por comparación con los morteros elaborados con zeolitas, es posible establecer una línea de ensayos y de evaluación de los morteros de restauración que tengan como aglomerantes cal aérea e hidráulica, zeolita y cemento de albañilería, de acuerdo a la normativa del Comité Internacional de la Comisión 25-PEM (Protección y Erosión de Monumentos) de la RILEM; profundizando así en el estudio de las propiedades relacionadas con la porosidad y su evolución.

Aunque la citada normativa está diseñada para la evaluación de materiales pétreos destinados a la restauración, se ajusta al caso de estos morteros ya que, a fin de cuentas, son similares, aunque de naturaleza artificial.

Ha sido posible evaluar de forma comparativa las propiedades de cada uno de estos morteros, llamados también morteros de saneamiento o desecadores, con uno elaborado para los mismos fines, con la única excepción de que la puzolana natural empleada es zeolita, la cual actúa como aglomerante (Babak, A., 2010).

Naturalmente, se debe tener en cuenta que para obtener un producto de calidad uniforme las condiciones deben ser siempre las mismas; es decir, que la calidad y la composición granulométrica de la arena, del tipo de aglomerante y el reparto del aditivo sean criterios decisivos encaminados a lograr un buen resultado.

La misma observancia ha de ponerse de relieve en el momento de la colocación del mortero, evitando destruir la porosidad lograda.

El aspecto de la red porosa es muy importante en los morteros de restauración, porque incide en su transpirabilidad al tratar de reproducir las mismas características de los morteros antiguos. En este caso, se debe destacar que además de las propiedades hidráulicas, el aspecto y el color que aportan las zeolitas a las mezclas se ajustan bien a la estética de las construcciones antiguas.

Los resultados alcanzados han establecido una serie de ventajas atribuidas al empleo de zeolitas naturales en la composición de morteros destinados a la restauración arquitectónica de monumentos históricos. Estas ventajas a las que se hace alusión se detallan a continuación:

- Las resistencias mecánicas mantienen valores similares a los obtenidos en morteros de cal aérea y zeolita. Los valores se adaptan a las exigencias de las normas DIN para morteros de saneamiento, por debajo de los 6 N/mm². El descenso de la resistencia, dentro de un margen, es un factor adecuado para la finalidad de estos morteros, ya que no es un parámetro fundamental para su uso.

- La dureza superficial se mantiene similar en todos los casos, a excepción de la cal hidráulica, de lo que se deduce que no produce un efecto negativo en este sentido, ya que se debe mantener en materiales expuestos a una posible abrasión en superficie.
- El estudio mineralógico no indica variación alguna en el comportamiento de los compuestos que forman los morteros, detectándose únicamente modificaciones en la trama porosa, que se incrementa especialmente en poros de poco diámetro, y en el depósito micrométrico que se produce en su interior debido al aditivo. La reactividad de la zeolita es mayor cuanto mayor es su finura, lo cual crea una trama porosa muy beneficiosa para el comportamiento de estos morteros.
- La porosidad accesible, tanto al agua como al mercurio, se modifica de forma irregular y en bajo porcentaje, lo que se interpreta como que, si bien se produce un aumento de la porosidad, no es consecuencia de que los líquidos humedezcan o no las paredes minerales, ya sea a presión normal o al vacío.
- El tamaño de los poros se modifica de forma acentuada, creándose una mayor microporosidad al reducirse su tamaño medio. El hecho de producirse una saturación inferior así como una reducción importante de la succión capilar, indica la poca conectividad de los poros. Estos aspectos se ven muy marcados en el caso de los morteros con zeolitas, los cuales exhiben un mejor comportamiento que los morteros de cal. La absorción de agua a baja presión o por gotas es inferior, provocado por el efecto hidrófugo que producen estos materiales. En este caso,

hay que destacar que con el empleo de zeolita se logra una mayor plasticidad a la hora de extender la mezcla, lo que impide la pérdida de la porosidad y el exceso de presión, lográndose así una mejor adherencia al sustrato.

- Se reduce notablemente la absorción de agua por gotas sin presión, especialmente en el mortero de cemento. Los morteros con zeolitas retardan en más de tres veces la absorción de agua en el tiempo, por lo que son menos propensos a absorber la humedad que los tradicionales, incluyendo los de cal utilizados en la restauración.
- Los morteros de cal y zeolita muestran un comportamiento similar ante el vapor.
- Los morteros elaborados con zeolitas naturales, según los estudios, conservan su estabilidad más allá de los cuatro años y, sobre todo, su color verdoso; aspecto igualmente importante en la elaboración de enlucidos de restauración, ya que esto influye en una apariencia estética que no puede lograrse ni aun con un mortero de cal aérea.

Era conocido desde la antigüedad que los morteros de cal aérea, especialmente los de cal aérea-cemento blanco de albañilería, eran los más apropiados para las labores de restauración o como enlucidos de saneamiento; pero en la actualidad se ha demostrado que se pueden emplear morteros de zeolitas naturales sin mezclas, con resultados similares a los obtenidos por los antiguos, y por añadidura cumplen en gran medida los requerimientos y exigencias necesarias inherentes a los trabajos de restauración arquitectónica, incluso en ambientes húmedos, como es la región mediterránea.

BIBLIOGRAFÍA

- Babak A., Mohammad S. (2010). Use of natural zeolite as a supplementary cementitious material. *Cement & Concrete Composites* 32: 134–141.
- Costafreda, J. L., Rosell M. y Calvo, B. (2009). Estudio del comportamiento puzolánico de algunas zeolitas de Iberoamérica empleando el método de la conductividad eléctrica. VII Congreso Iberico. X Congreso Nacional de Geoquímica. Soria, España. 10 pp.
- Donatello S., Tyrer M. (2010). Cheeseman C. Comparison of test methods to assess pozzolanic activity. *Cement Concrete Composites*, 32: 121–127.
- Duque, G.L., Rabilero A.C. y Llopiz J.C. (1992). Determinación de la actividad puzolánica. *Construcción y Tecnología*. México, 12: 176-181.
- Gener, M. (1984). Aplicación de técnicas físico químicas en el estudio de los productos de hidratación en pastas de cementos con adiciones de tobas. *Investigación-Construcción*, Boletín 5.
- Martirena, J. (2004). Una alternativa ambientalmente compatible para disminuir el consumo de aglomerante de clinker de cemento Pórtland: el aglomerante cal-puzolana como adición mineral activa / José F. Martirena Hernández. Tesis de grado de Doctor en Ciencias: UCLV (Const.).
- Perraki T., *et al.* (2010). The effect of zeolite on the properties and hydration of blended cements. *Cement Concrete Composites* 32: 128–133.
- Prado, R., Louis, M. (2011). Estudio comparativo de las características de los morteros tradicionales, empleados en restauración con otros de puzolanas naturales y aditivados. Tesis Doctoral. Departamento de Ciencias de la Tierra y del medio ambiente. Universidad de Alicante. Julio 2011.
- Qian Nai F., Gai-Fei P. (2005). Applications of natural zeolite to construction and building materials in China. *Construction and Building Materials* 19: 579–584.
- Rabilero A. (2005). Mineralogía de las puzolanas. *Memorias I Convención de Ciencias de la Tierra*. La Habana, Cuba.
- Rabilero, A. (1988). Las puzolanas. Cinética de reacciones. *Editorial Oriente*. Santiago de Cuba. 114 pp.
- Rabilero A., Muñoz J.A. (1974). Actividad puzolánica: Evaluación de una toba cubana. *Rev Tecnológica*, vol 12, No 5: 47-58.
- Rosell Lam, M. B. (2007). Influencia del tamaño de partícula de zeolita en su actividad puzolánica. *Memorias VII Conferencia Científica de la Construcción*. La Habana, Cuba.
- Sotolongo R., Gayoso R., Gil C. y Prado R. (1993). Curing and Pozzolanic Activity in Polymer Modified Mortars. *Proceedings of the Sixth International Conference held in Omiya Japan*; 1993.

SEGUNDA PARTE:
LAS ZEOLITAS NATURALES
EN LOS PAÍSES DE IBEROAMÉRICA

LAS ZEOLITAS NATURALES DE ARGENTINA

INTRODUCCIÓN

MARÍA FLORENCIA GARGIULO

Universidad Nacional del Sur – Instituto Geológico del Sur – CONICET
Bahía Blanca. Argentina

SABRINA CROSTA

Universidad Nacional de Tierra del Fuego
– Instituto de Ciencias Polares, Ambiente y Recursos Naturales
Ushuaia. Argentina

PABLO RODRIGO LEAL

Universidad de Buenos Aires
– Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Instituto de Geociencias Básicas,
Aplicadas y Ambientales de Buenos Aires – CONICET
Buenos Aires. Argentina

MARIA ELENA VATTUONE

Universidad de Buenos Aires – Instituto de Geocronología – CONICET
Buenos Aires. Argentina

En la República Argentina son numerosas las localidades donde se han encontrado y estudiado minerales del grupo de las zeolitas. Sin embargo, son pocos los lugares donde los estudios fueron lo suficientemente detallados como para determinar las especies de zeolitas en las diferentes formaciones geológicas, o para entender los procesos genéticos involucrados.

La metodología empleada para la identificación y caracterización de estos minerales comprende la preparación de secciones delgadas y pulidas, y la separación de agregados cristalinos para análisis por difracción de rayos X, entre valores de 2θ de 4° a 70° , con mediciones cada $0,05^\circ$ o $0,2^\circ$, utilizando radiación Cu-K α y filtro de Ni en condiciones analíticas que pueden variar, por un lado, entre los 50kV y los 30mA, y los 35kV y los 15mA,

por otro, sin discrepancias en los resultados obtenidos en cada caso.

Asimismo, se mencionan microanálisis químicos semicuantitativos, generalmente realizados con el microscopio electrónico de barrido (SEM – Phillips 9100) a 20kV, con un espectrómetro de energía dispersiva de rayos X (EDS) incorporado. En algunos casos, se han llevado a cabo estudios termogravimétricos, térmico-diferenciales y de espectroscopía de radiación infrarroja, que han permitido corroborar las especies de zeolitas identificadas.

Desde el año 2014, el Servicio Geológico Mineero Argentino (SEGEMAR) está llevando a cabo la prospección de zeolitas en diferentes provincias argentinas, a partir del procesamiento de imágenes Aster.

Los estudios encaminados a establecer las aplicaciones de las zeolitas naturales en la República Argentina han permitido conocer la capacidad de intercambio catiónico de algunas de las especies identificadas, principalmente de las procedentes de los yacimientos en explotación. Actualmente, se realizan trabajos de investigación conjunta entre diferentes empresas, organismos nacionales, provinciales y universidades, con el fin de fomentar la aplicación de la clinoptilolita y la mordenita en la agricultura, la remediación de suelos, en la alimentación animal y en el filtrado de efluentes contaminados.

Las manifestaciones de zeolitas de este país son mayoritariamente de origen diagenético o hidrotermal, asociadas a rocas ígneas o a campos geotermales activos. Los yacimientos que se encuentran en explotación son de tipología diagenética, y están vinculados a niveles sedimentarios tobáceos y tuffíticos de cuencas terciarias ubicadas en las provincias de La Rioja y San Juan. Sin embargo, la mayor variedad de especies de zeolitas se ha reportado en diferentes localidades de los Andes Patagónicos Septentrionales, y cuyo origen es hidrotermal y/o está vinculado al metamorfismo de muy bajo grado.

DESDE EL AÑO 2014, EL SERVICIO GEOLÓGICO MINERO ARGENTINO (SEGEMAR) ESTÁ LLEVANDO A CABO LA PROSPECCIÓN DE ZEOLITAS EN DIFERENTES PROVINCIAS ARGENTINAS.

MARCO GEOLÓGICO

El territorio argentino se divide en 19 provincias geológicas (figura 10), que representan las áreas de relieve positivo con afloramientos de diferentes edades. Además, existen varias cuencas sedimentarias (figura 11) con diferentes espesores y edades, siendo algunas de ellas actualmente productivas.

Por otra parte, el registro geológico ha estado marcado por eventos volcánicos anómalos respecto a los grandes volúmenes que representan, ya sea de magmas máficos, con diferenciados intermedios a ácidos subordinados, o de eventos que se iniciaron con un magmatismo de compo-

sición andesítica a dacítica, finalizando con un extenso *plateau riolítico* (Llambías, E. 2015). Estos eventos han formado las actuales provincias ígneas, de gran relevancia por su extensión areal dentro del territorio argentino (figura 12). Para una caracterización general de las diferentes unidades involucradas, véase Ramos, V. (1999a) y trabajos allí referidos.

Figura 10. Mapa de la República Argentina con división política y con la localización de las provincias geológicas (modificado de Varela, R. 2014).

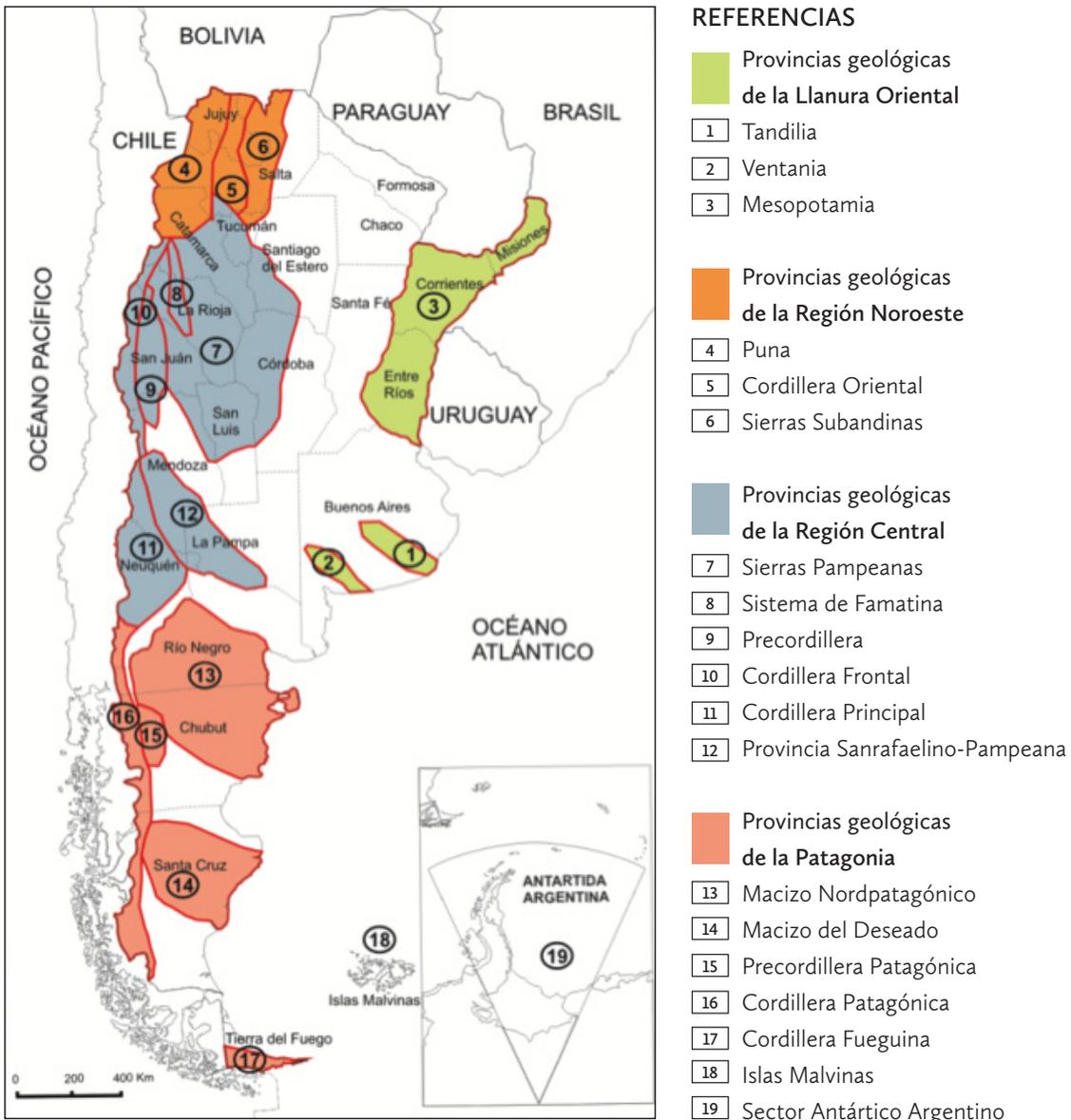




Figura 11. Mapa de la República Argentina con división política y con la distribución de las cuencas sedimentarias (tomado de Fundación YPF, galería de mapas de los recursos energéticos de la Argentina, on-line agosto 2017: <http://energias-demipais.educ.ar/fuentes-de-energia-potencial/energia-de-combustibles-fosiles/>).

La República Argentina ocupa el extremo sur del continente sudamericano, y al igual que éste su historia geológica más antigua se vincula al ensamble de diversos terrenos, cuyas acreciones se produjeron a través de la interacción entre placas y microplacas (Ramos, V. 1999a, b, 2010, y referencias allí citadas). Esto permitió el desarrollo de varios ciclos orogénicos con magmatismo y metamorfismo asociados, además de procesos de depositación de secuencias sedimentarias en cuencas de diversos orígenes. Los principales ciclos orogénicos identificados en el territorio argentino, así como su distribución, se resumen y visualizan en la figura 13.

El ciclo orogénico Gondwánico, desarrollado durante el Paleozoico Superior hasta el Triásico Medio, estuvo vinculado a la existencia de un margen de subducción que dio lugar a la formación de un orógeno de tipo Andino en el oeste del país (Ramos, V. 1988; Mpodozis, C. y Ramos, V. 1989). En el lapso Pérmico Superior-Triásico Inferior, se produjo un importante evento extensional vinculado a episodios postcolisionales asociados al orógeno, que generó un extenso magmatismo ácido (Provincia ígnea Choiyoi, figura 12) (Llambías, E. *et al.* 1993) e importantes depocentros intracratónicos por riftogénesis en el centro y oeste del país (Charrier, R. 1979; Ramos, V. 1988; Ramos, V. y Kay, S. 1991); por ejemplo, la Cuenca Cuyana (figura 11).

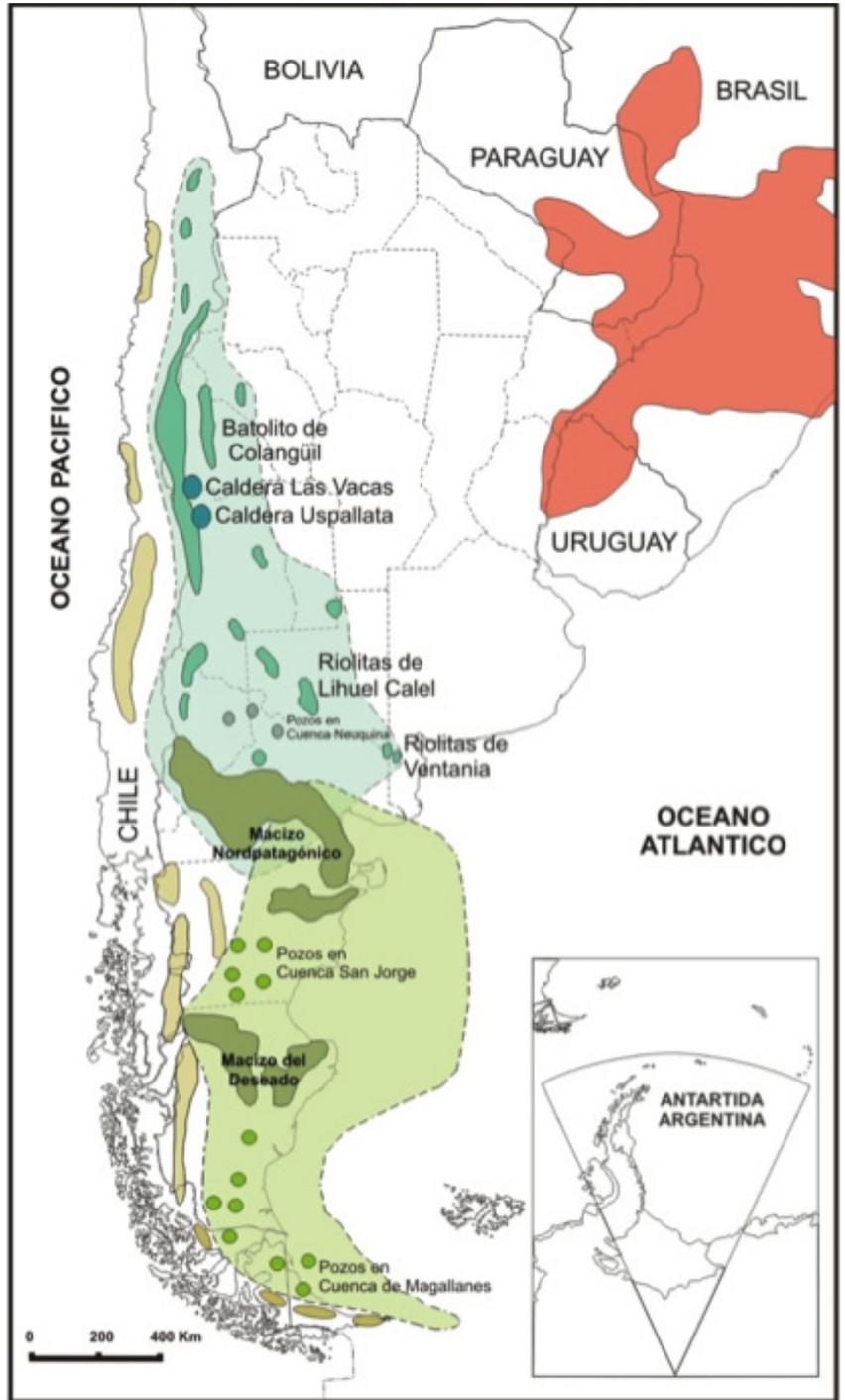
Si bien todos estos sistemas de *rift* comenzaron en el Triásico, muchos de ellos tuvieron importantes reactivaciones extensionales ya sea en el Jurásico Inferior o Medio (Strelkov, E. y Álvarez, L. 1984; Uliana, M. *et al.* 1989; Álvarez, P. 1996).

ACTUALMENTE, SE ESTÁN REALIZANDO NUMEROSOS TRABAJOS DE INVESTIGACIÓN CONJUNTA ENTRE DIFERENTES EMPRESAS, ORGANISMOS NACIONALES, PROVINCIALES Y UNIVERSIDADES, CON EL FIN DE FOMENTAR LA APLICACIÓN DE LA CLINOPTILOLITA Y LA MORDENITA EN LA AGRICULTURA, LA REMEDIACIÓN DE SUELOS, EN LA ALIMENTACIÓN ANIMAL Y EN EL FILTRADO DE EFLUENTES CONTAMINADOS.

Figura 12. Mapa de la República Argentina con división política y con la distribución de las provincias ígneas pre-cenozoicas de la República Argentina. En las provincias ígneas Choyoi y Chon Aike, los círculos corresponden a datos de perforaciones y las áreas de tonos más claros indican la extensión inferida en profundidad por la evidencia de las perforaciones.

*La provincia ígnea Chon Aike, de edad Jurásico Inferior a Medio, se asocia al magmatismo de arco del Complejo El Quemado y unidades equivalentes. Modificado de Ramos, V. (1999a).

- Provincia ígnea Choyoi (Carbonífero?-Triásico inferior)
- Provincia ígnea Chon Aike (Jurásico Inferior a medio)
- Complejo El Quemado y unidades equivalentes* (Jurásico inferior a medio)
- Provincia ígnea de Paraná (Cretácico)



En el sector patagónico se desarrolló una serie de cuencas extensionales entre las que se destacan, por ejemplo, la Cuenca de Cañadón Asfalto (Figari, E. y Courtade, S. 1993) y el *rift* transversal al margen de la Cuenca del Golfo de San Jorge (Fitzgerald, M. *et al.* 1990) (figura 11). En la Patagonia extraandina, este ciclo extensional estuvo asociado al desarrollo de importantes plateau ignimbríticos, con términos lávicos (domos y coladas) y productos epiclásticos subordinados, que se agrupan bajo la denominación Provincia ígnea Chon Aike (Kay, S. *et al.* 1989; Pankhurst, R. y Rapela, C. 1993, 1995, entre otros) (figura 12). Esta provincia ígnea de edad Jurásico Medio a Superior, presenta amplia distribución en el Macizo Nordpatagónico oriental, en todo el ámbito del Macizo del Deseado, en el subsuelo de la Cuenca Austral, en la Cordillera Patagónica Austral, y se extiende en la plataforma continental y en la Antártida occidental (figuras 10 y 12).

A partir del Jurásico, se depositaron secuencias sedimentarias en cuencas intracratónicas de subsidencia térmica y retroarco (Legarreta, L. y Uliana, M. 1999). Estos depósitos son hallados desde el sur de San Juan hasta el sur de Neuquén, y constituyen gran parte del relleno de las cuencas Cuyana y Neuquina (Legarreta, L. y Gulisano, C. 1989) (figura 11).

Los episodios mesozoicos, en general, se caracterizaron por el dominio de un régimen extensional, vinculado a la apertura del Océano Atlántico, que generó grandes provincias magmáticas, como las formadas por los basaltos del rift cretácico, en Mesopotamia, Provincia ígnea de Paraná (figura 12), y cuencas extensionales, como la que se ubica en el noroeste argentino (Salfity, J. y Marquillas, R. 1999) (figura 11).

Como consecuencia de la actividad en el arco magmático mesozoico, los Andes Patagónicos Septentrionales están constituidos por las suites calcoalcalinas del Batolito Patagónico, formadas por una serie de episodios que se iniciaron en el Jurásico Superior, con un pulso principal en el Cretácico (Ramos, V. *et al.* 1982; Uliana, M. y Biddle, K. 1987; Rapela, C. y Kay, S. 1988, entre otros). Al mismo tiempo, se desarrollaron importantes secuencias volcánicas de composición intermedia que fueron cubiertas a su vez por extensos derrames basálticos en el Cretácico Superior.

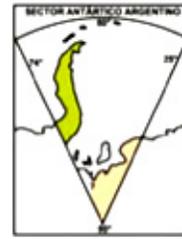
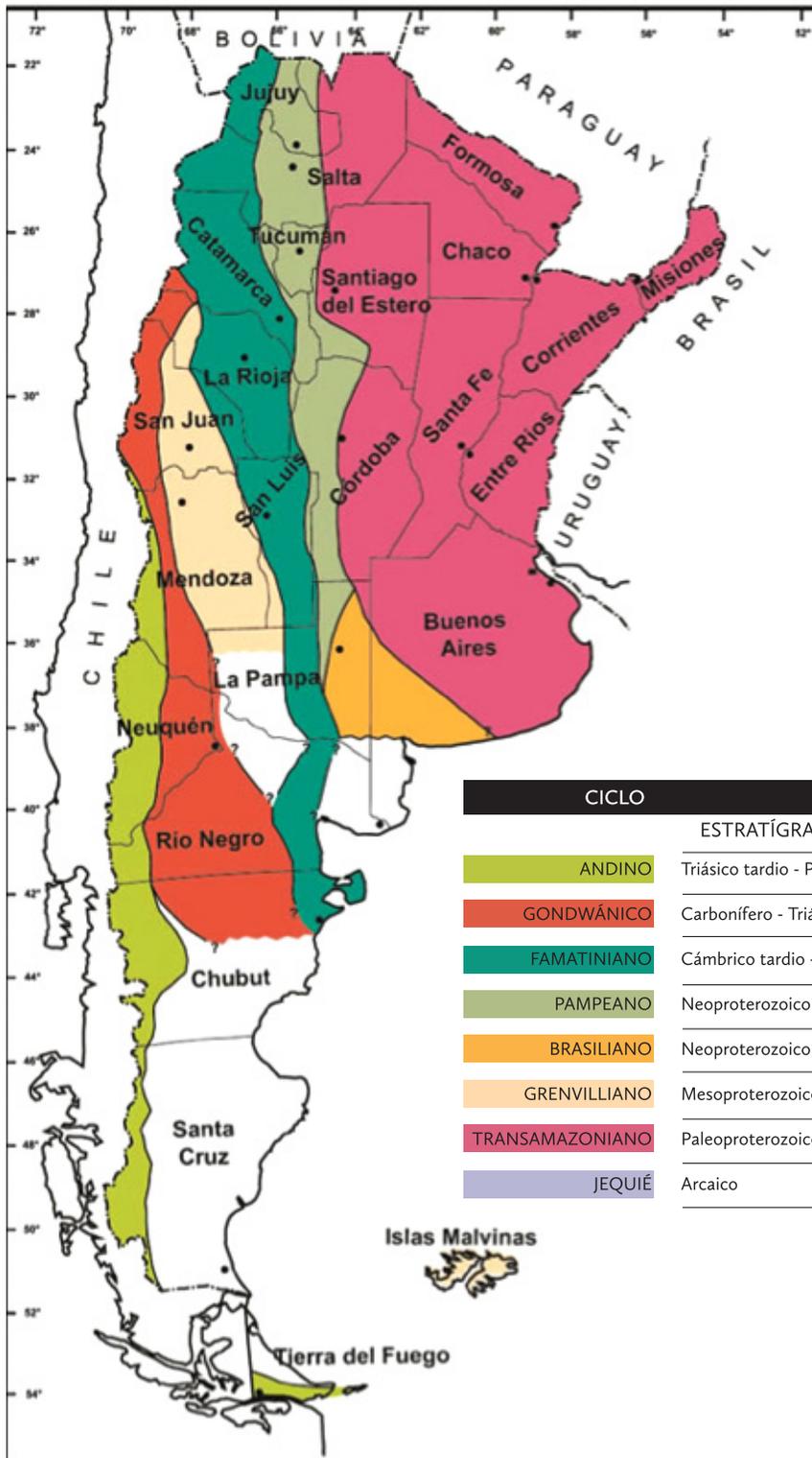
La evolución y el desarrollo del ciclo orogénico andino muestran marcadas diferencias según la región geográfica de que se trate, condicionado por las variaciones en la velocidad y en el ángulo de convergencia entre la placa subducida y la Sudamericana, a diferentes latitudes (Pardo Casas, F. y Molnar, P. 1987; Silver, P. y Russo, R. 1996; Ramos, V.A. 1999b; Collins, W. 2002; Oncken, O. *et al.* 2006; Boekhout, F. *et al.* 2012). La disminución del ángulo de subducción, provocado por la subducción de una dorsal oceánica y/o por un aumento en la velocidad de convergencia, genera expansión del arco magmático hacia el antepaís y deformación contraccional (Collins, W., 2002; Gutscher, M., 2002; Ramos, V. 2005; Beltrando, M. *et al.* 2007; Lister, G. y Forster, M. 2009; Jones, R. *et al.* 2016); luego, el empinamiento de la placa subducida favorece el incremento de la actividad magmática, cuyos productos se alojan en cuencas extensionales, seguido por un gran volumen de erupciones máficas de intraplaca derivadas del manto y movilizadas por los procesos distensivos, con la formación final de los basaltos de *plateau*.

Por lo tanto, la alternancia de estas configuraciones fue determinando las variaciones en la localización, la composición y la geoquímica de la actividad magmática.

Tales variaciones en la configuración de la subducción produjeron también migraciones del frente orogénico y nuevas acumulaciones de sedimentos sinorogénicos, que consisten en secuencias epiclásticas con presencia de material piroclástico. Por ejemplo, en el segmento cordillerano central (30-34°S), la horizontalización de la placa durante el Mioceno (Isacks, B. *et al.* 1982; Jordan, T. *et al.* 1983; Ramos, V. 1999c, entre otros) produjo el desplazamiento del frente orogénico hacia el este (Kay, S. *et al.* 1991; Kay, S. y Gordillo, C. 1990, entre otros) con el desarrollo de cuencas intramontañas en el antepaís (figura 11), como las cubetas terciarias de Pagancillo. En el mismo período, en el segmento patagónico norte (al sur de los 41°S), se desarrolló la cuenca de antepaís Ñirihuau-Collón Cura (Cazau, L. *et al.* 2005) (figura 11).

En el segmento neuquino (38-41°S), durante el Plioceno, se produjo la migración del arco magmático hacia el oeste, lo cual trajo asociado el colapso extensional de ciertas estructuras y un importante volcanismo basáltico alcalino. En el Pleistoceno, la extensión se propagó hacia el eje de la Cordillera Principal y algunas calderas se formaron por colapsos tectónicos (Ramos, V. y Folguera, A. 2005), como la del volcán Copahue, que aún mantiene una importante actividad volcánica.

Figura 13. Mapa de la República Argentina con división política y con la distribución simplificada de los diferentes ciclos orogénicos (tomado de Varela, R. 2014).



CICLO	ESTRATÍGRAFO	TIEMPO	ABSOLUTO (Ma)
ANDINO	Triásico tardío - Presente	230 - 0	
GONDWÁNICO	Carbonífero - Triásico medio	360 - 230	
FAMATINIANO	Cámbrico tardío - Devónico	500 - 360	
PAMPEANO	Neoproterozoico - Cámbrico temprano	585 - 510	
BRASILIANO	Neoproterozoico	700 - 540	
GRENVILLIANO	Mesoproterozoico	1.200 - 1.000	
TRANSAMAZONIANO	Paleoproterozoico	2.200 - 1.800	
JEQUIÉ	Arcaico	>2.500	

ZONAS DE OCURRENCIA

A lo largo de todo el territorio de la República Argentina pueden reconocerse diversas unidades tectonoestratigráficas, donde se encuentran diferentes tipos de depósitos y manifestaciones de zeolitas con potencial para su exploración y prospección. De esta manera, la mayoría de los yacimientos e indicios puede asociarse a alguna de las fajas litogenéticas propuestas por Gozávez, M. *et al.* (2004) para la República Argentina, y que se explican brevemente en los siguientes párrafos.

FAJAS LITOGÉNÉTICAS FAMATINIANAS

Basamento ordovícico-silúrico:

Se encuentra en el ámbito de Sierras Pampeanas (figuras 10 y 13). Esta faja litogenética contiene fases pegmatíticas vinculadas a los granitoides sinorogénicos del Paleozoico Inferior. En algunas de las pegmatitas graníticas que afloran en las provincias de San Luis y Córdoba, se encontraron indicios de zeolitas vinculadas a un fundido residual de la etapa magmática pegmatítica, derivada del fraccionamiento de un granito parental rico en elementos de tierras raras (Galliski, M. *et al.* 2012), y a un evento de reemplazo tardío-pegmatítico derivado del fraccionamiento extremo (Demartis, M. *et al.* 2014).

LAS MANIFESTACIONES DE ZEOLITAS DE ESTE PAÍS SON MAYORITARIAMENTE DE ORIGEN DIAGENÉTICO O HIDROTERMAL, ASOCIADAS A ROCAS ÍGNEAS O A CAMPOS GEOTERMALES ACTIVOS.

FAJAS LITOGÉNÉTICAS MESOZOICAS

Depósitos de rift jurásicos:

Estos depósitos incluyen las secuencias volcánicas y las efusiones volcánicas de la Provincia ígnea Chon Aike (figura 12). La mineralización zeolítica se asocia, por un lado, a vetas de fluorita vinculadas genéticamente con las rocas de la Formación Marifil, en el ámbito del Macizo Nordpatagónico (figura 10), en la provincia de Río Negro (Cortelezzi, C. 1966; Péndola, H. y Latorre, C. 1975; Aliotta, G. 1999); y por otro, a los procesos de zeolitización producidos por la desvitrificación del vidrio volcánico contenido en las tobas y volcanitas que afloran en el Macizo del Deseado (figura 10), en las provincias de Chubut y Santa Cruz (Cortelezzi, C. y Mussachio, E. 1973; Andreis, R. e Iñiguez Rodríguez, A. 1968; Cravero, M. y Domínguez, E. 1993).

Depósitos marinos y litorales del Cretácico-Terciario:

Estos depósitos involucran secuencias marinas del Cretácico-Terciario Inferior presentes en la Cuenca Neuquina (figura 11), en algunas cubetas mesozoicas del noroeste argentino y en las costas orientales de la Patagonia (figura 11). Estas sedimentitas presentan intercalaciones de tobas y niveles de bentonitas que actualmente son explotados. La génesis de estos yacimientos es similar a la de las zeolitas diagenéticas, es decir, por desvitrificación del vidrio volcánico, por lo que

es frecuente encontrarlas asociadas a esmectitas. Algunos ejemplos de manifestaciones de zeolitas relacionadas con bentonitas pueden encontrarse en los yacimientos de Lago Pellegrini, en Río Negro (Impiccini, A. 1993 y 1995; Musso, T. *et al.* 2012), y los localizados en los departamentos de Añelo y Zapata, en Neuquén (Impiccini, A. 1993 y 1995; Valles, J. e Impiccini, A. 1994 y 1996).

Depósitos continentales cretácicos:

Estos incluyen las unidades continentales del Cretácico Inferior-Terciario Inferior, con buena representación en las provincias de Jujuy, San Luis, Neuquén, Santa Cruz y Chubut. Hasta el momento, se han reportado zeolitas en las tobas del Grupo Chubut (Vilela, C. 1952; Teruggi, M. 1962; Teruggi, M. y Andreis, R. 1963; Zalba, P. *et al.* 2000; Zunino, J. *et al.* 2005; Marquetti, C. *et al.* 2016).

Volcanitas del rift cretácico:

Se congregan en este grupo las volcanitas y rocas hipabisales alcalinas que afloran en las provincias de Córdoba y Misiones. Los indicios de zeolitas se vinculan a la actividad hidrotermal que acompaña a este magmatismo (Teruggi, M. 1952; Latorre, C. y Vattuone, M.E. 1985; Cortelezzi, C. *et al.* 1987; Galliski, M. *et al.* 1992 y 1996; Piovano, E. *et al.* 1993; Lagorio, S. y Montenegro, T. 1996; Montenegro, T. y Quenardelle, S. 2000).

FAJAS LITOGÉNÉTICAS ÁNDICAS

Depósitos de las cuencas neógenas:

Se agrupan aquí los sedimentos neógenos continentales sinorogénicos del Bloque San Rafael, Precordillera, Sierras Pampeanas, Famatina, Cordillera Oriental y Sierras Subandinas. Contiene los únicos yacimientos de zeolitas explotados hasta el momento en la República Argentina, como los del Distrito Paganzo, en la provincia de La Rioja (Agosto, F. *et al.* 2005; Carrizo, R. *et al.* 2006).

Volcanitas del arco magmático:

Incluye rocas volcánicas, volcanoclásticas e hipabisales de ambiente de arco, con edades que van desde el Jurásico hasta el Holoceno. La presencia de zeolitas en estas rocas es muy frecuente a lo largo de la Cordillera Patagónica (figura 10), principalmente en las provincias de Neuquén y de Chubut, donde están asociadas a procesos de alteración hidrotermal y/o metamorfismo de muy bajo grado (Cortelezzi, C. y Musacchio, E. 1973; Hayase, K. *et al.* 1974; Maiza, P. y Hayase, K. 1975; Mas, G. y Bengochea, L. 1982; Mas, G. *et al.* 1990; Latorre, C. y Vattuone, M.E. 1990; Latorre, C. *et al.* 1990; Vattuone, M.E. y Latorre, C. 1990, 1996a y 1999; Vattuone, M.E. *et al.* 1996a, 1997,

1999, 2000a, 2001a, 2005 y 2008; Depine, G. *et al.* 2003; Gargiulo, M.F. y Vattuone, M.E. 2008; Leal, P. *et al.* 2011). Estos indicios son también visibles en algunas islas de la porción argentina del territorio antártico (Massaferro, G. y Lagorio, S. 1994; Montenegro, T. 2013).

Volcanitas e intrusivos de retroarco:

En este grupo se consideran las rocas ígneas alcalinas del Cretácico Superior al Plioceno, vinculadas al magmatismo de intraplaca; ya sea como producto del empujamiento de la placa subducida o por anomalías térmicas del manto. Estas rocas se encuentran generalmente en la Patagonia extraandina, en las provincias de Río Negro, Chubut y Santa Cruz. Consisten principalmente en basaltos de *plateau* y en pequeños cuerpos intrusivos de composición variada, específicamente gábrica, monzogábrica y sienítica. Se ha reportado la presencia de analcima y otras zeolitas alcalinas de génesis hidrotermal en los cuerpos intrusivos de composición sienítica (Teruggi, M. 1964; Viviers, M.C. 1970; Pezzutti, N.E. y Villar, L.M. 1978; Menegatti, N. *et al.* 2014).

TIPOLOGÍA DE LOS YACIMIENTOS

De acuerdo con la clasificación de los depósitos de zeolitas referida por Pérez Guerrero, D. *et al.* (2003), se reconocen tres tipos genéticos de manifestaciones de zeolitas en Argentina. A saber:

Depósitos diagenéticos:

Son de yacencia estratiforme, vinculados a los procesos de desvitrificación y de alteración hidrotermal de niveles de tobas o tufitas depositadas en cuencas sedimentarias. Eventualmente, la irregularidad del proceso de zeolitización en estos niveles provocó la concentración de la mineralización en bolsones de tipo estratoligado. Estas “zeolitas sedimentarias” se asocian a las fajas litogenéticas mesozoicas, referidas previamente como *Depósitos del rift jurásico*, *Depósitos marinos y litorales del Cretácico-Terciario* y *Depósitos continentales cretácicos*, así como a la faja litogenética ándica, correspondiente a los *Depósitos de cuencas neógenas*. Los yacimientos de zeolitas de tipología diagenética son los que se encuentran actualmente en explotación.

Depósitos hidrotermales:

Están localizados en los rellenos de fracturas, en los planos de discontinuidad intercristalina o en las cavidades de las rocas ígneas. También se pueden formar por reemplazo de silicatos que se originaron durante los procesos de diferenciación magmática, principalmente del grupo de los feldespatos. Los yacimientos de zeolitas de génesis hidrotermal son los más diversos, entre los cuales pueden distinguirse diferentes subtipos. Sin embargo, ninguno de ellos, por lo general, alcanza

leyes significativas que aseguren su posible explotación. Las manifestaciones vinculadas con procesos de metamorfismo de muy bajo grado y/o de alteración hidrotermal en rocas ígneas de diferentes edades y ambientes tectónicos, se asocian a distintas fajas litogenéticas, aunque las que contienen la mayor cantidad de indicios y diversidad de especies de zeolitas reportadas son las correspondientes a la faja metalogenética ándica, en las *volcanitas del arco magmático*, especialmente en el segmento norte de la Cordillera Patagónica (figura 10), en los Andes Patagónicos Septentrionales. Más escasas son las manifestaciones de zeolitas hidrotermales vinculadas a la faja metalogenética mesozoica, constituida por las *volcanitas del rift cretácico* y los depósitos vetiformes de fluorita de la faja formada por los depósitos de *rift jurásicos*; así como las zeolitas alcalinas hidrotermales detectadas en la faja metalogenética ándica, donde yacen las *volcanitas e intrusivos de retroarco*.

Indicios de zeolitas magmáticas:

Estos indicios se refieren tanto a las zeolitas formadas en pegmatitas graníticas originadas a partir de su diferenciación extrema durante las etapas magmáticas tardías, y que están presentes en la faja metalogenética famatiniana del *basamento ordovícico-silúrico*, como a las que se encuentran en los diferenciados foidíferos y basaltos de *plateau*, pertenecientes a la faja metalogenética ándica con *volcanitas e intrusivos de retroarco*. En este último caso, se menciona la ocurrencia de analcima magmática, posiblemente como producto de reemplazo de feldespatoides.

CARACTERIZACIÓN FÍSICA, QUÍMICA Y MINERALÓGICA

Las zeolitas identificadas y estudiadas en la República Argentina se describen en las páginas siguientes en orden alfabético. Se indican las determinaciones de las fases mineralógicas y cristalinas mediante difracción de rayos X, así como sus propiedades físicas, ópticas y químicas para cada yacimiento. La mayor parte de la información compilada en este apartado, corresponde al libro de las Especies Minerales de la República Argentina Tomo III, Clase 9: Silicatos (Brodtkorb, M. *et al.* 2007).

ANALCIMA $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (estructura variable)

Río Senguerr, Sarmiento, provincia de Chubut:

Se encuentra en tobas y areniscas de la *Formación Castillo (Grupo Chubut)*. Se presenta en granos muy pequeños, como reemplazo de la base vitroclástica y en venas formando cristales con formas de icositetraedros. Se determinó por difracción de rayos X (DRX) y óptica (Teruggi, M. 1962).

Naunauco, provincia de Neuquén:

Forma los rellenos de venillas y como alteración hidrotermal de una andesita hipabisal que intruye a las sedimentitas marinas cretácicas del Grupo Mendoza. En el relleno de las venillas se encuentra tapizando las paredes de la cavidad, seguida de natrolita y calcita hacia el centro. También se halla como reemplazo de los individuos de plagioclasa de la andesita, en asociación con albita. Forma pequeños cristales translúcidos, idiomorfos, de hábito icositetraédrico, de entre 0,8 y 2 mm de diámetro. Se determinó a través de sus propiedades ópticas, DRX con parámetros de celda unidad, espectroscopía de infrarrojo (IR), análisis térmico diferencial (ATD), análisis termo-gravimétricos (ATG) y análisis químicos (Mas, G. y Bengochea, L. 1982).

LA MAYOR VARIEDAD DE ESPECIES DE ZEOLITAS SE HA REPORTADO EN DIFERENTES LOCALIDADES DE LOS ANDES PATAGÓNICOS SEPTENTRIONALES, Y CUYO ORIGEN ES HIDROTERMAL Y/O ESTÁ VINCULADO AL METAMORFISMO DE MUY BAJO GRADO.

Rucachoroi, provincia de Neuquén:

Se encuentra como relleno de venas y venillas en basaltos olivínicos de edad Mioceno asociada a calcita, natrolita, thomsonita, laumontita, heulandita, estilbita y celadonita. Es monoclinica con 2V variable desde 5° hasta 70° y signo óptico (-), con dispersión $r > v$. Fue caracterizada ópticamente, por DRX, ATD, ATG y espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS) (Latorre, C. *et al.* 1990).

Cerro La Madera, provincia de Córdoba:

Se localiza en diques melanocráticos de nefelinita con predominio de augita, nefelina, analcima y mesostasis vítrea, que atraviesan a pegmatoides foídíferos. La analcima se habría formado por un probable pseudomorfismo de sodalita. Fue determinada por óptica y DRX (Galliski, M. *et al.* 1992, 1996).

Los Cóndores, provincia de Córdoba:

La analcima cálcica (serie analcima-wairakita) se localiza en vesículas de traquitas de edad Cretácico, acompañada por calcita y arcillas. Es uniaxial (-) a biaxial (+) con ángulo 2V variable. Como dato interesante, revela la presencia de P_2O_5 . Fue caracterizada ópticamente, por DRX, ATD, ATG y varios análisis químicos por EDS (Lagorio, S. y Montenegro, T. 1996).

Cerro Madre e Hija, provincia de Santa Cruz:

La analcima aparece rellenando venillas en rocas volcánicas básicas. Está asociada a estilbita, heulandita, phillipsita, mordenita, cuarzo, calcedonia, ópalo y calcita. Fue determinada por óptica y DRX (Aliotta, G. *et al.* 1996).

Confluencia, provincia de Neuquén:

Yace en amígdalas, venas y venillas de basaltos olivínicos asociada a barrerita, tetranatrolita, paranatrolita, heulandita y estilbita. Es monoclinica, con ángulo 2V variable, dispersión $r > v$. Fue caracterizada ópticamente, por DRX, ATD, ATG y varios análisis químicos con EDS (Vattuone, M.E. *et al.* 2001a). Un poco más al sur, cerca del brazo Huemul del Lago Nahuel Huapi, se determinó la presencia de analcima en el cemento de una brecha volcánica, asociada a esmectitas, heulandita y natrolita. Los cristales son equidimensionales, de baja birrefringencia y casi isotropos. Se realizaron análisis químicos con EDS (Gargiulo, M.F. 2005).

Junín de los Andes, provincia de Neuquén:

Aparece en basaltos alcalinos como alteración del vidrio volcánico junto a montmorillonita cálcica, phillipsita, paulingita y chabazita, y como relleno de los bordes de amígdalas, asociada a chabazita sódica. La analcima se encuentra en cristales idiomorfos de icositetraedro y cubo de hasta unos 5 mm. Es incolora, transparente y con brillo vítreo; al microscopio es ligeramente anisótropa (variedad rómbica) y se observan sus características maclas en dos juegos que se cortan a 90°. Mediante DRX se identificaron analcima rómbica y cúbica, y se calcularon los parámetros de ambas celdas. También se realizaron análisis mediante EDS (Vattuone, M.E. *et al.* 2008).

Isla Jaime Ross, Antártida:

Se desarrolla en las amígdalas de los basaltos con edades que varían desde el Mioceno hasta el Holoceno. Los rellenos de las amígdalas han sido estudiados con técnicas petrográficas convencionales, microscopía electrónica de barrido (MEB), EDS y DRX. Todas las zeolitas están enriquecidas en Na. La chabazita rica en sodio se encuentra intercrecida con gmelinita, y tapizan las paredes de las ca-

vidades, acompañadas por analcima, thomsonita, phillipsita, y calcita hacia el centro. La analcima ha sido reconocida por su forma cristalina ya que constituye cristales cúbicos con perfecto desarrollo de icositetraedros {hkk}. Además, en otros sectores del basalto, forma agregados de grano muy fino, de coloración gris, originados como productos de la desvitrificación (Montenegro, T. 2013).

	a	b	c	d	e	f	g
SiO ₂	56,51	60,97	61,44	51,20	54,92	53,48	65,54
Al ₂ O ₃	22,54	17,37	20,54	19,95	22,58	21,91	21,09
CaO	3,01	2,97	2,35	-	1,92	3,39	0,00
Na ₂ O	8,46	4,93	9,67	12,84	10,58	11,22	7,37
K ₂ O	1,24	0,59	0,00	-	0,00	0,00	0,00
P ₂ O ₅	-	3,90	-	-	-	-	-
H ₂ O	8,22	8,18	6,06	16*	10*	10*	6*
Total	99,98	99,97	100,06	100	100	100	100

a- Rucachoroi, Neuquén. H₂O por ATG.

b- Los Cóndores, Córdoba. H₂O por ATG.

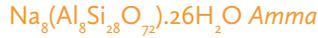
c- Confluencia, Neuquén. H₂O por ATG.

d- Isla Jaime Ross, Antártida.

e y f- Junín de los Andes, Neuquén.

g- Brazo Huemul, lago Nahuel Huapi, Neuquén.

* H₂O por diferencia.

BARRERITA***Cholila, Futalaufquen, provincia de Chubut:***

Suele encontrarse en las amígdalas de los basaltos de edad Jurásico-Cretácico, asociada a offretita, albita, adularia, cuarzo, cristobalita y esmectitas. Fue caracterizada ópticamente, por microscopía electrónica, DRX (con determinación de parámetros de celda unidad) y análisis químicos por EDS (Latorre, C. *et al.* 2000; Vattuone, M.E. y Latorre, C. 2002a; Vattuone, M.E. *et al.* 2002, 2005).

Confluencia, provincia de Neuquén:

Aparece en venas y amígdalas de basaltos y andesitas de edad Terciario, asociada a clinoptilolita, heulandita, tetranatrolita, estellerita, estilbita y analcima. Se encuentra en agregados cristalinos de hábito acicular a hojoso, con individuos de hasta 5 mm de longitud, de color blanco. Fue caracterizada por sus propiedades físicas, ópticas, DRX (con determinación de parámetros de la celda unidad), ATD, ATG y análisis químicos por EDS (Vattuone, M.E. *et al.* 2001a, b; 2007a).

	a	b	c**
SiO ₂	61,20	58,78	58,82
Al ₂ O ₃	15,57	16,06	14,75
Fe ₂ O ₃	-	-	0,04
CaO	1,41	0,65	1,66
Na ₂ O	5,08	8,51	5,97
K ₂ O	0,85	0,00	1,76
H ₂ O	15,89*	16,00	16,40
Total	100,00	100,00	99,64

a- Futalaufquen, Chubut.

b- Confluencia, Neuquén. H₂O por ATG.

c- Localidad tipo: Cabo Pula, Cerdeña, Italia. (Anthony, J. *et al.* 1995).

** Con trazas de MnO, BaO y SrO .

* H₂O por diferencia.

CHABAZITA-Ca***Cantera Freyer, El Dorado, provincia de Misiones:***

La chabazita se encuentra en amígdalas desarrolladas en basaltos de la *Formación Serra Geral* junto con celadonita, calcedonia, cuarzo, heulandita y estilbita. Fue identificada por su hábito romboédrico pseudocúbico con macla de interpenetración, por sus propiedades ópticas, y mediante DRX, ATD y análisis químico de Ca, Na y K (Latorre, C. y Vattuone, M.E. 1985).

Isla Vega, Antártida:

Se presenta en amígdalas de basaltos terciarios pertenecientes al *Grupo Volcánico de la Isla James Ross*, asociada a phillipsita. Fue caracterizada por su morfología, propiedades ópticas, DRX, ATD, IR y análisis químicos por EDS (Massaferro, G. y Lagorio, S. 1994).

Paso del Córdoba, provincia de Neuquén:

Se aloja en microamígdalas formadas en rocas volcánicas paleógenas en asociación con heulandita, estilbita, estellerita y esmectitas. Fue caracterizada por su morfología, DRX y análisis químicos por EDS (Vattuone, M.E. *et al.* 1996a).

Cerro Madre e Hija, provincia de Santa Cruz:

La chabazita s.l. se encuentra como alteración de plagioclasas en las andesitas de la *Formación Bajo Pobre*, asociada a natrolita y acompañada por clorita, celadonita y halloysita. Fue determinada por su morfología y propiedades ópticas (Aliotta, G. *et al.* 1996).

Cerro Chapelco, provincia de Neuquén:

Constituye el relleno de las vesículas desarrolladas en basaltos en paragénesis con apofilita y cuprita, y asociada a laumontita, pectolita, cobre nativo, pumpellyita, epidoto, montmorillonita-nontronita, interestratificados clorita/esmectita, clorita, titanita y calcita. Caracterizada por su morfología pseudorromboédrica y maclas, además de sus propiedades ópticas, DRX, y análisis químicos por EDS (Vattuone, M.E. y Tourn, S. 2002).

	a	b	c	d
SiO ₂	51,29	47,88	54,43	47,56
Al ₂ O ₃	17,93	12,24	18,60	20,40
MgO	-	Tr.	0,00	0,20
CaO	4,00	14,94	6,50	10,52
Na ₂ O	1,76	3,48	0,00	0,32
K ₂ O	3,02	0,00	0,47	0,92
H ₂ O	22,00*	20,00*	20,00*	19,72
Total	100,00	98,54	100,00	99,64

a- Isla Vega, Antártida.

b- Paso del Córdoba (Trafal), Neuquén.

c- Cerro Chapelco, Neuquén.

d- Localidad tipo: Ritter, Hot Spring, Oregon, EEUU (Anthony, J. *et al.* 1995).

* Contenido de H₂O por diferencia.

Tr.: contenido traza.

A LO LARGO DE TODO EL TERRITORIO DE LA REPÚBLICA ARGENTINA PUEDEN RECONOCERSE DIVERSAS UNIDADES TECTONOESTRATIGRÁFICAS, DONDE SE ENCUENTRAN DIFERENTES TIPOS DE DEPÓSITOS Y MANIFESTACIONES DE ZEOLITAS CON POTENCIAL PARA SU EXPLORACIÓN Y PROSPECCIÓN.

CHABAZITA-Na o HERSCHELITA



Cantera Freyer, El Dorado, provincia de Misiones:

Se encuentra yaciendo en los basaltos toleíticos de la *Formación Serra Geral* junto con heulandita. Fue caracterizada por su hábito romboédrico tabular, sus propiedades ópticas, DRX, IR y por análisis químicos tradicionales por vía húmeda (Cortelezzi, C. *et al.* 1987).

Isla Jaime Ross, Antártida:

Suele aparecer en amígdalas de basaltos de edades que varían desde el Mioceno hasta el Holoceno. Los rellenos de las amígdalas han sido estudiados con técnicas petrográficas convencionales, MEB, EDS y DRX. Todas las zeolitas están enriquecidas en sodio. La chabazita rica en sodio se encuentra intercrecida con gmelinita, y tapizan las paredes de las cavidades, acompañadas por analcima, thomsonita, phillipsita, y calcita hacia el centro. La chabazita forma cristales trigonales, con romboedros, pinacoides y prismas desarrollados en grado variable (Montenegro, T. 2013).

Junín de los Andes, provincia de Neuquén:

Se localiza en las amígdalas desarrolladas en basaltos alcalinos, junto a analcima, phillipsita, paulingita, natrolita, gonnardita sódica, mesolita, escolecita y thomsonita. La chabazita sódica y la analcima forman una asociación en los bordes de las amígdalas. La primera es de hábito pseudorromboédrico, color rosado y brillo vítreo. Sus dimensiones son de un milímetro. Tiene extinción simétrica. El ángulo $2V=25^\circ$, signo óptico (+). Presenta dos juegos de maclas de contacto. Se estudió por DRX, con cálculo de parámetros de celda y por EDS (Vattuone, M.E *et al.* 2008).

Cerro Jarilloso, Llanquanelo, provincia de Mendoza:

En un depósito hidroclástico del *Campo basáltico Llanquanelo*, en la porción norte de la provincia geológica Payenia, se describieron agregados cristalinicos subesféricos de zeolitas, de hasta 2mm de diámetro, que rellenan las vesículas de los piroclastos juveniles fuertemente alterados. Se identificaron mediante DRX: chabazita (mejor coincidencia chabazita sódica) y plagioclasa, como componentes mayoritarios, y calcita como especie minoritaria (Di Tommaso, I. *et al.* 2011).

	a	b	c	d	e	f	g
SiO ₂	45,82	53,86	56,20	46,87	46,81	46,82	47,39
Al ₂ O ₃	18,27	20,63	20,61	20,19	20,17	20,30	20,90
MgO	-	-	-	0,00	0,00	0,00	-
CaO	4,10	5,16	1,07	3,09	2,20	1,84	0,38
Na ₂ O	5,71	7,25	10,12	7,85	8,81	9,03	8,33
K ₂ O	2,52	1,08	-	0,00	0,00	0,00	4,39
H ₂ O	22,87	12*	12*	22*	22*	22*	17,84
Total	99,29	100	100	100	100	100	99,23

a- Cantera Freyer, El Dorado, Misiones.

b, c- Isla Jaime Ross, Antártida.

d, e, f- Junín de los Andes, Neuquén.

g- Localidad tipo: Aci Castello, Sicilia, Italia (Anthony, J. *et al.* 1995).

* H₂O por diferencia.

CLINOPTILOLITA-Ca



Es la zeolita más común en Argentina. Representa el componente principal de los depósitos de zeolitas diagenéticos vinculados a niveles sedimentarios, y corresponde a la especie mineral que actualmente se encuentra en explotación junto con la mordenita.

Anfiteatro Picó, provincia de Santa Cruz:

La clinoptilolita s.l. está focalizada en las tobas del Jurásico Superior de la *Formación La Matilde*. Reconocida por sus propiedades ópticas, DRX y análisis químicos (Andreis, R. e Iñiguez Rodríguez, A. 1968).

Villa La Angostura, provincia de Neuquén:

Se encuentra en los basaltos de la *Serie Andesítica Andina*, asociada a estilbita, cristobalita y montmorillonita en la subfacies de la estilbita. Fue determinada por sus propiedades ópticas, DRX y análisis químicos por EDS (Latorre, C. y Vattuone, M.E. 1994a).

Confluencia, provincia de Neuquén:

Se emplaza como relleno de diaclasas, asociada a heulandita cálcica, estellerita, estilbita cálcica, heulandita, barrerita, paranatrolita y tetranatrolita/gonnardita. Se encuentra también en los basaltos de la *Serie Andesítica*, afectados por el metamorfismo de muy bajo grado en los que aparecen también yugawaralita, laumontita, wairakita, epidoto, pumpellyita y pectolita. Fue caracterizada por cristalografía, propiedades ópticas, DRX, se realizaron observaciones con MEB y varios análisis químicos por EDS (Vattuone, M.E. *et al.* 2001a).

Río Blanco, Ullúm, provincia de San Juan:

La zeolita de la variedad clinoptilolita s.l. se encuentra en cuerpos subvolcánicos de composición intermedia del Mioceno Medio, afectados por una intensa alteración argílica. La clinoptilolita s.l. se determinó a través de sus propiedades ópticas y por DRX (Lanzilotta, I. *et al.* 2002).

Cantera El Toba, distrito Paganzo, provincia de La Rioja:

La clinoptilolita fue identificada por DRX en tobas de caída (Agosto, F. *et al.* 2005).

Manifestación de los Tachos, volcán Domuyo, provincia de Neuquén:

Se encuentra junto con la heulandita en el sector oeste y este de esta manifestación geotermal, asociada en la primera con epidoto, clorita, calcita, aragonita, cristobalita y cuarzo; y en la segunda, a tridimita, cristobalita, cuarzo y halloysita. La clinoptilolita fue identificada a través de estudios ópticos, análisis químicos por EDS, estudios con DRX de cambio de estructura al calentar la muestra, DTA/TGA y análisis de infrarrojo (Córdoba, M.A. *et al.* 2010).

	a	b	c
SiO ₂	64,90	64,77	68,44
Al ₂ O ₃	6,05	12,91	11,86
Fe ₂ O ₃	0,99	-	0,00
MgO	0,00	0,00	0,12
CaO	6,05	7,32	3,26
Na ₂ O	0,00	0,00	1,51
K ₂ O	0,73	0,00	2,14
H ₂ O	15,00*	15,00*	12,67
Total	100,00	100,00	100,00

a- Villa La Angostura, Neuquén.

b- Confluencia, Neuquén.

c- Oregon, EEUU (Anthony, J. *et al.* 1995).

* H₂O por diferencia.

DACHIARDITA-Ca



Nahuel Pan, Esquel, provincia de Chubut:

Aparece como cemento de brechas andesíticas de edad Cretácico alteradas hidrotermalmente. Se encuentra en paragénesis con yugawaralita, prehnita, adularia, albita, cuarzo, pectolita; también asociada a mordenita y cristobalita. Aparece, asimismo, alterada a calcita. Fue caracterizada a través de sus propiedades ópticas, presencia de maclas, DRX (con cálculo de los parámetros de celda unidad) y análisis químicos por EDS (Vattuone, M.E. y Latorre, C. 2002b; Vattuone, M.E. et al. 2006a).

	a	b
SiO ₂	67,85	63,20
Al ₂ O ₃	11,49	14,31
Cs ₂ O	0,00	0,96
MgO	0,00	0,00
CaO	5,47	5,49
Na ₂ O	0,00-	1,20
K ₂ O	2,20	1,92
Fe ₂ O ₃	-	-
H ₂ O	12,99*	12,79
Total	100,0	100,0

a- Nahuel Pan, Esquel, Chubut.

b- Localidad tipo: Elba, Italia (Anthony, J. et al. 1995).

* Contenido de H₂O por diferencia.

EPISTILBITA



China Muerta, Catán Lil, provincia de Neuquén:

Suele ocupar las cavidades que se forman en los basaltos olivínicos que intruyen la *Formación La Amarga*. Ha sido caracterizada por su morfología, índices de refracción, DRX e IR (Cortelezzi, C. y Musacchio, E. 1973).

SE RECONOCEN
TRES TIPOS GENÉTICOS
DE MANIFESTACIONES
DE ZEOLITAS
EN ARGENTINA:
*DEPÓSITOS
DIAGENÉTICOS,
HIDROTERMALES
Y MAGMÁTICAS.*

ESCOLECITA



Confluencia, provincia de Neuquén:

Esta especie yace en amígdalas de basaltos paleógenos, con mesolita y wairakita sódica, acompañada ocasionalmente por heulandita y esmectitas. Se caracterizó por su hábito cristalino, sus propiedades ópticas ($2V=-35^\circ$), estudios de DRX, MEB y análisis químicos por EDS (Vattuone, M.E. *et al.* 2001a).

Junín de los Andes, provincia de Neuquén:

La escolecita se localiza en amígdalas de basaltos alcalinos, junto a analcima, phillipsita, paulingita, natrolita, gonnardita sódica, mesolita, chabazita y thomsonita. Forma agregados fibroso-radiodivergentes en intercrecimientos epitáxicos con mesolita. Presenta extinción oblicua, hábito acicular característico, elongación negativa, figura de interferencia perpendicular a la bisectriz obtusa en la sección prismática, $2V=80^\circ$ y signo óptico (-). Fue determinada por sus características ópticas y por análisis químicos por EDS (Vattuone, M. E. *et al.* 2008).

Ñorquinco-Pulmarí, Aluminé, provincia de Neuquén:

Se encuentra como producto secundario en amígdalas, y como alteración de fenocristales y matriz de un basalto alcalino de edad Mioceno, en paragénesis con escolecita, faujasita-Ca, thomsonita-Ca y phillipsita. La escolecita fue identificada por DRX (con cálculo de parámetros de celda unidad) y mediante EDS (Gallegos, E. *et al.* 2008).

	a	b	c	d
SiO ₂	46,56	47,13	46,37	45,94
Al ₂ O ₃	24,76	26,95	25,80	25,99
CaO	13,93	15,92	13,58	14,29
Na ₂ O	1,75	0,00	0,64-	-
H ₂ O	13,00*	10,00*	13,84	13,78
Total	100,00	100,00	100,00	100,00

a- Confluencia, Neuquén.

b- Junín de los Andes, Neuquén.

c- Monte Rosa, Italia (Deer, W. *et al.* 2004).

d- Teórico. Webmineral.

* H₂O por diferencia.

ACTUALMENTE, LA MINERÍA DE ZEOLITAS EN ARGENTINA SE ESTÁ LLEVANDO A CABO EN LA PROVINCIA DE LA RIOJA, EN EL DEPARTAMENTO INDEPENDENCIA, DONDE SE LOCALIZAN MINERALIZACIONES ESTRATIFORMES A ESTRATOLIGADAS VINCULADAS A LAS SEDIMENTITAS TERCIARIAS DE LA CUENCA DE PAGANCILLO.

ESTILBITA-Ca

$(\text{Ca}_{0,5}\text{K,Na})_9[\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ C2/m

Mina San Martín, Valcheta, provincia de Río Negro:

Ha sido localizada en venas que cortan vetas de fluorita. Fue caracterizada por sus propiedades físicas, ópticas, análisis químicos por vía húmeda, DRX, ATD e IR (Cortelezzi, C. 1966).

Mina La Alegría, Los Menucos, provincia de Río Negro:

Se ha descrito en vetas hidrotermales asociadas a filones de fluorita, en roca de caja de composición riolítica de la *Formación Sierra Colorada*. Desarrolla cristales de color salmón, de 1 cm de tamaño. Fue caracterizada por su morfología, sus propiedades físicas, ópticas (con platina universal), estudios de DRX, ATD y análisis químicos de Ca, Na, K y Mg (Péndola, H. y Latorre, C. 1975).

Lago Aluminé, provincia de Neuquén:

Aparece en cristales de hasta 5 mm de longitud, de color naranja. Se formó por la acción de soluciones hidrotermales que circularon a través de fisuras y produjeron metamorfismo de la facies de las zeolitas en rocas graníticas y basaltos. Está ampliamente extendido en toda el área. Se asocia a heulandita y cuarzo. Fue determinada por sus propiedades ópticas, DRX y análisis químicos con EDS (Latorre, C. y Vattuone, M.E. 1990).

Carilil, Rucachoroi, provincia de Neuquén:

Es un producto de la alteración hidrotermal y del metamorfismo de muy bajo grado que afectó los basaltos de edad Mioceno. Está asociada con analcima, natrolita, heulandita, thomsonita, laumontita y celadonita. Fue caracterizada por morfología, propiedades ópticas, DRX y análisis químicos por EDS (Latorre, C. *et al.* 1990).

La Granja, Sierras Chicas, provincia de Córdoba:

Aparece formando nódulos en las areniscas rojas de la *Formación Saldán*, de edad Cretácico. Se encuentra acompañada por heulandita, mientras que en el centro de los nódulos se desarrolla calcita. Está vinculada a un proceso hidrotermal relacionado con las volcanitas cretácicas. La estilbita se presenta además como agregados cristalinos radiales de 0,5 a 12 mm de largo por 0,2 a 6 mm de ancho. Fue determinada por DRX, óptica, MEB y análisis químicos por EDS (Piovano, E. *et al.* 1993).

Aluminé, provincia de Neuquén:

Se presenta en forma de agregados cristalinos tabulares de disposición radial. Está asociada con epidoto, cuarzo, tremolita-actinolita, albita, arcillas y calcita. Fue caracterizada por propiedades ópticas, DRX, ATD, IR y análisis químicos por EDS (Massaferro, G. y Lagorio, S. 1993).

Villa La Angostura, provincia de Neuquén:

Forma cristales de hasta 2 cm de tamaño localizados en venas de los basaltos paleógenos, y son productos de la alteración hidrotermal en la parte baja de la facies de las zeolitas (subfacies estilbita). Está asociada a clinoptilolita cálcica, cristobalita y montmorillonita. Fue determinada por sus características morfológicas, propiedades ópticas, DRX, IR y análisis químicos por EDS (Latorre, C. y Vattuone, M.E. 1994a).

Paso del Córdoba, provincia de Neuquén:

Se ha formado a cuenta de un metamorfismo hidrotermal de muy bajo grado que afectó las volcanitas paleógenas. Está asociada a estellerita, y es posible localizarla en los afloramientos donde se ha detectado la presencia de laumontita, yugawaralita, wairakita, heulandita y chabazita. Fue caracterizada por su morfología, propiedades ópticas, DRX, ATD y análisis químicos por EDS (Vattuone, M.E. *et al.* 1996a).

Cerro Madre e Hija, provincia de Santa Cruz:

La estilbita s.l. aparece rellenando venillas, y son productos de la alteración hidrotermal de andesitas de la Formación Bajo Pobre. Está asociada a heulandita y analcima. Fue determinada por su morfología, DRX, ATD y ATG (Aliotta, G. *et al.* 1996).

Pío Proto, San Martín de los Andes, provincia de Neuquén:

Se ha formado a causa del metamorfismo de muy bajo grado que han sufrido los basaltos paleógenos. Se halla asociada a estellerita y heulandita en los afloramientos que contienen yugawaralita, laumontita, prehnita, pumpellyita, pectolita y esmectitas. Ha sido caracterizada por su morfología, propiedades ópticas, DRX, ATD y análisis químicos por EDS (Vattuone, M.E. *et al.* 1999).

Campo geotérmico Copahue, provincia de Neuquén:

Se halla en los niveles superiores de las perforaciones, asociada a cristobalita. Fue determinada por propiedades ópticas y DRX (Mas, G. *et al.* 1999).

	a	b	c	d	e	f	g
SiO ₂	54,30	59,47	58,03	56,95	56,35	52,70	58,46
Al ₂ O ₃	14,00	14,40	16,08	14,08	13,47	17,71	14,17
CaO	12,50	9,42	7,99	9,29	7,22	7,76	7,79
MgO	0,5	0,00	0,00	0,53	0,00-	-	-
Fe ₂ O ₃	0,2	-	-	0,08	1,64	-	-
Na ₂ O	0,2	0,00-	0,43	0,68	0,67	2,39	1,08
TiO ₂	-	-	-	0,39	-	-	-
K ₂ O	-	0,47	0,19	0,00	0,26	1,09	-
H ₂ O	13,6	16,22*	17,91	18,00	20,01	18,40	18,78
Total	95,6	99,98	100,63	100,00	99,62	100,0	100,28

a- Mina San Martín, Valcheta, Río Negro.

b- Carilil, Rucachoroi, Neuquén.

c- La Granja, Sierras Chicas, Córdoba.

d- Paso del Córdoba, Neuquén.

e- Pío Proto, San Martín de los Andes, Neuquén.

f- Localidad tipo: Pedemonte, Suiza (Anthony, J. *et al.* 1995).

g- Teórico. Webmineral.

* H₂O por diferencia.

FAUJASITA-Ca
(Na,Ca,Mg)₂ [(Si,Al)₁₂O₂₄].nH₂O *Fd3m*

*Ñorquinco-Pulmarí, Aluminé,
en provincia de Neuquén:*

Se originó por medio de la alteración de fenocristales de plagioclasa junto con albita, calcita, epidoto y prehnita. Es octaédrica, con clivaje perfecto según {111} e isotrópica. Fue analizada por EDS (Gallegos, E. *et al.* 2008).

LA POTENCIALIDAD
TECNOLÓGICA
DE LOS YACIMIENTOS
DE ZEOLITAS NATURALES
EN ARGENTINA
NO HA SIDO ANALIZADA
DE FORMA INTEGRAL
Y COMPLETA, COMO
PARA TENER UNA IDEA
CONCRETA DE LOS
SECTORES QUE PUEDEN
SER EXPLOTADOS.

GMELINITA-Ca
(Ca_{0,5},Sr_{0,5}Na)₇ [Al₇Si₁₇O₄₈].23H₂O *P6₃mmc*

Valle del río Alto Chubut, Río Negro:

Se presenta como relleno de venas en brechas y tobas de la Serie Andesítica. La gmelinita s.l., con dudas, fue determinada por su hábito fibroso, sus características ópticas e índices de refracción (González Bonorino, F. 1944).

Isla Jaime Ross, Antártida:

Se describe en amígdalas de basaltos de edades que varían desde el Mioceno hasta el Holoceno. Los rellenos de las amígdalas han sido estudiados con técnicas petrográficas convencionales, MEB, DRX y análisis químicos por EDS. Todas las zeolitas están enriquecidas en Na. La chabazita rica en sodio se encuentra intercrecida con gmelinita y tapizan las paredes de las cavidades, acompañadas por analcima, thomsonita, phillipsita y calcita hacia el centro. La gmelinita forma cristales hexagonales, con bipirámides {h0hl}, pinacoide {0001} y prismas {1001}; de coloración blanca a incolora y translúcidos. Es característica la partición basal presente en todas las secciones prismáticas (Montenegro, T. 2013).

	a	b	c	d
SiO ₂	48,99	41,95	42,05	42,73
Al ₂ O ₃	18,39	22,58	23,01	21,61
CaO	1,49	1,31	1,64	0,81
Na ₂ O	9,13	12,16	11,3	12,85
Total	78,00	78,00	78,00	78,00

a, b, c, d- Isla Jaime Ross, Antártida.

GONNARDITA-Na
 $(\text{Na,Ca})_{6-8}[(\text{Si,Al})_{20-40}]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ *I42d*

Junín de los Andes, provincia de Neuquén:

Se localiza en el centro de las amígdalas de basaltos, donde se describen especies zeolíticas aciculares, cuya longitud aproximada es de 1 cm, y están dispuestas en agregados cristalinos paralelos o radiados de natrolita/gonnardita sódica que presentan extinción recta, elongación negativa, color de birrefringencia ligeramente amarillento, a veces implantados en analcima. La gonnardita sódica fue identificada mediante EDS (Vattuone, M.E. *et al.* 2008).

	a
SiO ₂	47,77
Al ₂ O ₃	26,23
CaO	6,05
Na ₂ O	7,95
Total	88,00

a - Junín de los Andes, Neuquén.

HERSCHELITA -ver Chabazita- Na

HEULANDITA Ca
 $(\text{Ca}_{0,5}\text{Na,K})_9[\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}]\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ *C2/m, o Cm*

Es la más común de las variedades de heulandita reportadas en Argentina. Se incluyen las menciones que presentan análisis químicos o descripciones de heulandita s.l.

Mina Tres Picos, Junín de los Andes, provincia de Neuquén:

Se ha encontrado en vesículas de una toba andesítica, que es la roca de caja de un depósito de caolín, y se considera producto de la actividad hidrotermal. Se presenta en cristales tabulares. Fue caracterizada por cristalografía, propiedades ópticas, DRX, ATD, IR y análisis químicos (Hayase, K. *et al.* 1974).

Cantera Freyer, El Dorado, provincia de Misiones:

La heulandita s.l. se focaliza en amígdalas de basaltos de la *Formación Serra Geral*, asociada a chabazita, estilbita, phillipsita, apofilita, calcedonia, ópalo, cuarzo y celadonita. Fue determinada por su morfología, propiedades ópticas, DRX y ATD (Latorre, C. y Vattuone, M.E. 1985).

LAS APLICACIONES DE LAS ZEOLITAS NATURALES DE ARGENTINA EN EL SECTOR AGRÍCOLA SON DE TIPO EXPERIMENTAL, Y AÚN NO HAN SIDO EMPLEADAS EN LA AGRICULTURA EXTENSIVA DE CULTIVOS DE GRANOS, COMO LA SOJA Y EL MAÍZ. SE PREVÉ QUE SU USO COMO SUSTRATOS EN VIVEROS PODRÍA SER DE MÁS AMPLIA DISTRIBUCIÓN EN EL PAÍS.

Chapelco, provincia de Neuquén:

Se encuentra en amígdalas de basaltos paleógenos y está asociada a mordenita y motmorillonita, así como en venas, vinculada a la motmorillonita. Fue caracterizada por su morfología, características ópticas, DRX y análisis químicos por EDS. Se incluye un análisis de la heulandita de las venas (Latorre, C. y Vattuone, M.E. 1990).

Paso del Córdoba, provincia de Neuquén:

Es producto del metamorfismo de muy bajo grado en volcanitas paleógenas. Se asocia a laumontita, yugawaralita, wairakita, estilbita, estellerita y chabazita. Fue determinada por su morfología, propiedades ópticas, DRX y análisis químicos por EDS (Vattuone, M.E. et al. 1996a).

Cerro Madre e Hija, provincia de Santa Cruz:

La heulandita s.l. yace en venillas que se originaron durante la alteración hidrotermal de andesitas de la *Formación Bajo Pobre*, donde se asocia a estilbita y analcima. Fue determinada por su morfología y DRX (Aliotta, G. et al. 1996).

Confluencia, provincia de Neuquén:

Se encuentra como relleno de diaclasas en basaltos paleógenos, asociada a clinoptilolita, estilbita, estellerita, barrerita, paranatrolita, tetranatrolita y esmectitas. Los basaltos están afectados por metamorfismo de muy bajo grado que muestran también la presencia de yugawaralita, laumontita, wairakita, pumpellyita y pectolita. Está caracterizada por su morfología, propiedades ópticas, DRX y análisis químicos por EDS (Vattuone, M.E. et al. 2001a).

Villa La Angostura, provincia de Neuquén:

Se halla con estilbita rellenando fracturas en rocas volcánicas de la *Formación Montes de Oca* y en volcanitas paleógenas. Se determinó por sus características ópticas, DRX y análisis químicos por EDS (Depine, G. et al. 2003).

Paso de Indios, provincia de Chubut:

Se halla en amígdalas de basaltos de la *Formación Lonco Trapial*. Asociada a mordenita, esmectitas, celadonita, cuarzo y calcita. Fue determinada por su morfología, propiedades físicas y análisis químicos con microsonda electrónica (Massaferro, G. y Haller, M. 2004).

	a	b	c	d	e	f	g
SiO ₂	62,15	59,78	59,05	63,69	62,97	57,17	56,78
Al ₂ O ₃	16,71	18,74	13,07	13,60	16,28	17,03	16,91
CaO	6,13	6,47	10,33	7,71	8,56	7,13	7,09
TiO ₂	-	-	0,19	-	-	-	-
MgO	0,90	0,00	0,48	0,00	0,06	0,02	0,01
Fe ₂ O ₃	-	-	0,21	-	0,04	0,04	-
Na ₂ O	1,26	0,00	0,70	0,00	0,20	1,39	1,38
MnO	-	-	0,22	-	-	-	-
K ₂ O	2,25	0,00	0,00	0,00	0,08	0,73	0,72
SrO	-	-	-	-	0,05	0,19	0,18
BaO	-	0,00	0,00	0,00	-	0,31	0,33
H ₂ O	10,32	15,00*	16,00*	15,00*	-	16,71	16,59
Total	99,64	99,99	100,25	100,00	-	100,72	99,99

a- Mina Tres Picos, Junín de los Andes, Neuquén.

b- Chapelco, Neuquén.

c- Paso del Córdoba, Neuquén.

d- Confluencia, Neuquén.

e- Paso de Indios, Chubut.

f- Localidad tipo: Islas Faeroe (Anthony, J. et al. 1995).

g- Teórico. Webmineral.

* H₂O por diferencia.

LAUMONTITA



Confluencia ríos Totora y Alumbreira, Calingasta, provincia de San Juan:

Se presenta en forma de venillas con fluorita, con color rosa-salmón y cristales de hasta 4 mm. Se determinó por sus propiedades físicas, índices de refracción y DRX (Brodtkorb, M. y Pezzutti, N. 1973).

Cerro Castillo, provincia de Santa Cruz:

Se encuentra como reemplazo de plagioclasa. Es de hábito laminar, fibroso-radiado, color blanco a ligeramente rosado, posee clivaje bueno (010) y (110). Se midieron los índices de refracción y se estudió por DRX, espectrometría de IR y ATD (Cortezzi, C. y Musacchio, E. 1973).

Cantera Reducción, Villa Allende, provincia de Córdoba:

La mineralización zeolítica aparece formando cristales incoloros de color salmón de hasta 8 mm, que cementan clastos de una anfibolita. Está asociada a heulandita, analcima, calcita y estilbita. Se determinó su cristalografía e índices de refracción (Gay, H. y Galliski, M. 1976).

Rucachoroi, provincia de Neuquén:

La mineralización forma fibras de hasta 3 mm de largo, como parte del relleno de venas en basaltos olivínicos terciarios. Está asociada a celadonita, natrolita, thomsonita y analcima. Las venas con laumontita son atravesadas por otras rellenas de estilbita, heulandita y calcita. La laumontita fue caracterizada por sus propiedades ópticas, medición de índices de refracción, DRX, ATD (DSC) y análisis químicos por EDS (Latorre, C. *et al.* 1990).

Cerro Chapelco, provincia de Neuquén:

Se halla en amígdalas de basaltos paleógenos metamorfizados así como en las venas que los atraviesan. Los cristales son de color blanco y alcanzan hasta 1 mm de largo. La laumontita está asociada a montmorillonita y heulandita, y en otros sectores a pumpellyita, wairakita, epidoto, interestratificados de esmectita/clorita y hematita. Se ha caracterizado por sus propiedades ópticas, DRX con determinación de parámetros de la celda unidad, ATD, ATG, IR, SEM y análisis químicos por EDS (Vattuone, M.E. y Latorre, C. 1994).

Paso del Córdoba, provincia de Neuquén:

Se halla dentro de las andesitas paleógenas con metamorfismo de muy bajo grado. Se asocia a wairakita, yugawaralita, heulandita, estilbita, estellerita y chabazita. Se encuentra en agregados cristalinos de color blanco a levemente rosado, de hábito acicular, con individuos de hasta 5 cm de longitud. Fue caracterizada por su cristalografía, propiedades ópticas, DRX, ATD, MEB y análisis químicos por EDS (Vattuone, M.E. *et al.* 1996a).

El Molle, provincia de Chubut:

Se presenta como cemento de brecha en diques andesíticos de probable edad Cretácico Superior. Se halla en cristales de 0,5 mm de longitud, asociados a yugawaralita, albita y prehnita. La paragénesis fue atribuida a un paleosistema geotermal. Se identificó por sus propiedades ópticas, DRX y análisis químicos con EDS (Vattuone, M.E. y Latorre, C. 1999).

Villa La Angostura, provincia de Neuquén:

Se presenta en agregados cristalinos finos de color anaranjado y hábito acicular, con individuos de hasta 4 mm de longitud, relleno de venas. Está asociada a clorita y epidoto. Fue caracterizada por sus propiedades ópticas, DRX, MEB y análisis químicos con EDS (Depine, G. *et al.* 2003). Un poco más al sur, en Rincón Chico,

cerca del brazo Huemul del Lago Nahuel Huapi, aparece laumontita en una basianandesita paleógena amigdaloidal, formando agregados cristalinos tabulares y aciculares asociados a pumpellyita y montmorillonita. Se identificó por sus propiedades ópticas y análisis químicos por EDS (Gargiulo, M. F. 2005).

	a	b	c	d	e	f	g
SiO ₂	52,72	52,68	54,93	53,29	54,91	54,91	55,2
Al ₂ O ₃	20,87	18,27	18,94	17,12	20,13	20,03	19,08
CaO	9,37	12,33	10,83	13,60	9,96	9,79	10,46
Na ₂ O	1,47	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe ₂ O ₃	-	1,71	-	-	-	-	-
K ₂ O	0,47	0,00	0,00	0,00	0,00	1,27	1,20
H ₂ O	15,32	14,00	15,30	-	15,00	14	14
Total	100,22	98,96*	100,00*	-	100,00*	100,00*	100,00*

a- Rucachoroi, Neuquén.

b- Cerro Chapelco, Neuquén.

c- Paso del Córdoba, Neuquén.

d- El Molle, Chubut.

e, f, g- Villa la Angostura y Rincón Chico, Neuquén.

* H₂O por diferencia.

LEVYNA

$(Ca_{0,5}Na,K)_6[Al_6Si_{12}O_{36}] \sim 17H_2O$ $R3m, C2/m$

China Muerta, Catán Lil, provincia de Neuquén. Levyna s.l.:

Se localiza en basaltos olivínicos, asociada a epistilbita y wairakita. Se encuentra en forma de cristales de hábito tabular delgado a fibroso-radiado. Fue caracterizada con índices de refracción y DRX (Cortelezzi, C. 1973).

MESOLITA

$Na_2Ca_2(Al_6Si_9O_{30}) \cdot 8H_2O$ $Fddz$

Lago Falkner, provincia de Neuquén:

Aparece en venillas de pocos centímetros que atraviesan diques andesíticos, los cuales son intruidos a su vez por cuerpos granodioríticos que afloran cerca del lago. Se presenta en agregados cristalinos fibrosos de decenas de micrones de largo, asociados a estilbita. Se caracterizó por su hábito cristalino, maclas cruciformes, medición de índices de refracción, DRX con determinación de los parámetros de la celda unidad, ATG, IR y análisis químicos por vía húmeda (Mas, G. *et al.* 1990).

Confluencia, provincia de Neuquén:

Se encuentra en las amígdalas de los basaltos paleógenos, en paragénesis con escolecita y wairakita sódica, y acompañada ocasionalmente por heulandita y esmectitas. Se caracterizó por su hábito cristalino, propiedades ópticas, DRX, MEB y análisis químicos por EDS (Vattuone, M.E. *et al.* 2001a).

Junín de los Andes, provincia de Neuquén:

Forma rellenos de amígdalas en los basaltos. Se halla en agregados cristalinos fibroso-radiado divergentes, intercrecida con natrolita, thomsonita y escolecita. Los cristales tienen elongación positiva y extinción recta. Fue analizada por EDS (Vattuone, M.E. *et al.* 2008).

	a	b	c	d	e
SiO ₂	45,43	48,91	50,18	46,98	46,42
Al ₂ O ₃	27,94	24,38	26,28	26,43	26,26
CaO	10,15	8,57	9,07	10,06	9,63
MgO	0,22	0,00	0,00	-	-
Na ₂ O	3,57	3,15	4,46	4,57	5,32
Fe ₂ O ₃	0,39	-	0,00	0,05	-
H ₂ O	12,74	13,99*	10	11,94	12,37
Total	100,44	99,35	100,00	100,00	100,00

a- Cercanías de Lago Falkner, Neuquén.

b- Balsa Maroma, Confluencia, Neuquén.

c- Junín de los Andes, Neuquén

d- Bombay, India (Anthony, J. *et al.* 1995).

e- Teórico. Webmineral.

* H₂O por diferencia.

MORDENITA

$(\text{Na}_2, \text{Ca}, \text{K}_2)_4[\text{Al}_8\text{Si}_4\text{oO}_9\text{6}] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ Cmc21

Misiones:

La mordenita yace en forma de relleno de amígdalas en basiandesitas amigdaloides. El revestimiento de las paredes de las vesículas es de clorita verde oscura, y en la parte central se forma mordenita fibrosa-radiada, de color rosado (Teruggi, M. 1952).

Malargüe, provincia de Mendoza:

Es un producto de alteración hidrotermal de rocas basálticas que yacen en el área. Se identificó mordenita acompañada por clinoptilolita y heulandita, junto a cristobalita, cloritas y óxidos de Fe y de Mn. Se determinó por DRX (Morello, O. 1994).

Inmediaciones de Bajada Caracoles, Los Volcanes, provincia de Mendoza:

La mineralización se originó a causa del reemplazo del material vítreo contenido en las tobas dacíticas del Terciario, correspondientes a la *Formación Huincán*, y está asociada con clinoptilolita subordinada y diferentes minerales del grupo de la sílice. La mordenita se encuentra formando agregados cristalinos esféricos de color blanco y de aspecto similar al algodón, con tamaños entre 25 μm y 100 μm de diámetro. Estas esferas están

integradas por individuos aciculares u hojosos de disposición radial. Se determinó por sus propiedades ópticas, por DRX, MEB y análisis químicos por EDS. También se realizaron análisis de intercambio catiónico a través del método por lotes, obteniéndose resultados de entre 160 y 190 meq/100g. Los valores de intercambio catiónico obtenidos para la mordenita, así como la yacencia de la asociación mineral, fue interpretada como producto de alteración hidrotermal de las tobas, principalmente a partir de aguas meteóricas (Bengochea, L. *et al.* 1997).

Chapelco, San Martín de los Andes, provincia de Neuquén:

Se presenta en amígdalas de basaltos paleógenos, asociada a heulandita y esmectitas. Fue identificada por DRX, propiedades ópticas y análisis químicos por EDS (Vattuone, M.E. y Latorre, C. 1996a).

Cerro Madre e Hija, provincia de Santa Cruz:

La mena zeolítica se localiza en venillas formadas a causa de la alteración hidrotermal de andesitas de la *Formación Bajo Pobre*, asociada a calcedonia y calcita. Fue determinada por su morfología y DRX (Aliotta, G. *et al.* 1996).

LOS YACIMIENTOS DE ZEOLITAS NATURALES
CON PROBADO POTENCIAL ECONÓMICO
SON LOS QUE SE ENCUENTRAN EN EXPLOTACIÓN
EN LA PROVINCIA DE LA RIOJA.

Paso de Indios, provincia de Chubut:

Se halla en amígdalas de basaltos de la *Formación Lonco Trapial*, asociada a heulandita, esmectitas, celadonita, cuarzo y calcita. Fue determinada por su morfología, DRX y análisis químicos con microsonda electrónica (Massaferro, G. y Haller, M. 2004).

	a	b	c	d
SiO ₂	72,04	70,64	69,82	67,36
Al ₂ O ₃	13,56	8,86	12,42	12,83
CaO	2,33	5,48	3,75	3,21
BaO	-	-	0,04	-
MgO	-	0,00-	0,01	0,36
MnO	-	-	0,09	-
Na ₂ O	10,83	0,00	2,34	3,90
K ₂ O	1,24	0,00	0,82	0,54
Fe ₂ O ₃	-	-	0,13	-
SrO	-	-	0,34	-
H ₂ O	-	-	10,24*	12,16
Total				100,00

a- Bajada Caracoles-Los Volcanes, Mendoza.

b- Chapelco, San Martín de los Andes, Neuquén.

c- Paso de Indios, Formación Lonco Trapial, Chubut.

d- Teórico. Webmineral.

* H₂O por diferencia.

NATROLITA



Naunauco, provincia de Neuquén:

La natrolita se encuentra rellenando venillas que se originaron por la alteración hidrotermal de una andesita hipabisal que intruye a las sedimentitas marinas cretácicas del Grupo Mendoza. En el relleno de las venillas, los agregados de natrolita se apoyan en los cristales de analcima que tapizan las paredes de la cavidad, formándose posteriormente la calcita hacia el centro. También se halla como reemplazo de la plagioclasa de la andesita, en asociación con albita. Forma agregados cristalinos aciculares radiados en forma de abanico o de estrella, con individuos de color rosado salmón. También se presenta en forma de cristales prismáticos pseudotetraedrales de hasta 15 mm de largo. Se determinó a través de sus propiedades ópticas, DRX con parámetros de celda unidad rómbica, espectroscopía de infrarrojo (IR), análisis térmico diferenciales (ATD), termogravimétricos (ATG) y análisis químicos (Mas, G. y Bengochea, L. 1982).

Carilil, Rucachoroi, provincia de Neuquén:

Rellenan fisuras en los basaltos de edad Mioceno que fueron afectados por el metamorfismo regional en la facies de las zeolitas. La natrolita se asocia a thomsonita y laumontita, acompañada por analcima, heulandita, estilbita y celadonita. Fue caracterizada por su morfología, propiedades ópticas, DRX, ATD (DSC) (Latorre, C. *et al.* 1990).

Cerro La Madera, provincia de Córdoba:

Aparece en diques de pegmatoides foidíferos como fase tardía junto con phillipsita. Fue determinada por su morfología y DRX (Galliski, M. *et al.* 1992).

Cerro Madre e Hija, provincia de Santa Cruz:

Se encuentra como alteración de plagioclasas en andesitas de la *Formación Bajo Pobre*, asociada a chabazita. Fue determinada por su morfología y propiedades ópticas (Aliotta, G. *et al.* 1996).

Cerro La Madera, provincia de Córdoba:

La mineralización se concentra en amígdalas desarrolladas en volcanitas básicas nefelínicas. En la parte central de las amígdalas se forman sectores zonados rodeados de analcima. Fue caracterizada por sus propiedades físicas, ópticas, análisis químicos por EDS, MEB, DRX, ATG, ATD (DSC) e IR (Montenegro, T. y Quenardelle, S. 2000).

Junin de los Andes, provincia de Neuquén:

Se encuentra en amígdalas de basaltos alcalinos. En el sector central, se hallan cristales de zeolitas aciculares cuya longitud aproximada es de 1 cm, y están dispuestos en agregados cristalinos paralelos o radiados de natrolita/gonnardita sódica que presentan extinción recta, elongación negativa, color de birrefringencia ligeramente amarillento, a veces implantados en analcima. Los parámetros de celda obtenidos a partir de estudios por DRX indican que los cristales de natrolita poseen un 50% de desorden, lo que se atribuye a una estructura cercana a la variedad tetranatrolita/gonnardita sódica (Vattuone, M.E. *et al.* 2008).

Secuencia basáltica Bajada del Diablo y Marra-Có, provincia de Chubut:

Se encuentra rellenando amígdalas de basaltos alcalinos vesiculares. Los cristales de natrolita poseen formas prismáticas pseudotetraedrales, cuyos extremos se cierran mediante bipirámides, y

se hallan en equilibrio con cantidades subordinadas de sericita. Fue caracterizada por sus propiedades ópticas, análisis químicos por EDS y DRX (Leal, P. *et al.* 2016).

	a	b	c	d	e
SiO ₂	53,39	47,35	48,45	47,68	47,47
Al ₂ O ₃	24,61	27,19	24,76	25,38	26,82
CaO	0,42	0,00	0,27	0,82	-
MgO	0,87	0,00	0,00	0,00	-
P ₂ O ₅	0,33	0,00	0,00	0,00	-
Na ₂ O	11,97	15,46	16,52	16,11	16,30
K ₂ O	0,52	0,00	0,00	0,00	0,23
Fe ₂ O ₃	-	0,00	0,00	0,00	-
H ₂ O	8,50	10,00*	10,00*	10,00*	9,48
Total	100,6	100,00	100,00	100,00	100,00

a- Cerro La Madera, Córdoba.

b, c, d- Junín de los Andes, Neuquén.

e- Teórico. Webmineral.

* H₂O por diferencia.

OFFRETITA



Río Arrayanes, Futalaufquen, provincia de Chubut:

Aparece en amígdalas de basaltos de edad Jurásico junto con barrerita, cristobalita, baja albita, esmectitas y clinzoisita. Se caracterizó por sus propiedades ópticas, MEB, DRX, refinamiento de celda unidad y análisis químicos por EDS (Vattuone, M.E. y Latorre, C. 2002a; Vattuone, M.E. *et al.* 2002).

	a	b
SiO ₂	53,33	52,90
Al ₂ O ₃	15,76	18,24
Fe ₂ Al ₃	3,11	-
CaO	1,10	4,24
MgO	3,90	1,94
Na ₂ O	3,26	-
K ₂ O	1,54	3,56
H ₂ O		18,84
Total		99,60

a- Río Arrayanes, Futalaufquen, Chubut.

b- Teórico. Webmineral.

PAULINGITA-Ca



Junín de los Andes, provincia de Neuquén:

Su yacencia es común en las amígdalas de los basaltos terciarios, donde aparece asociada con chabazita y con phillipsita Ca-K-Na. Fue identificada por DRX (con cálculo de parámetros de celda) y con análisis químicos por EDS (Vattuone, M.E. *et al.* 2007b, 2008). De acuerdo al contenido de Ca presente en los cristales analizados, se los puede clasificar como paulingita-Ca.

	a	b	c	d
SiO ₂	52,40	52,89	52,42	54,99
Al ₂ O ₃	17,91	17,57	17,68	16,12
CaO	6,77	6,68	6,77	6,08
BaO	-	-	-	0,45
K ₂ O	4,92	4,86	5,12	3,69
Na ₂ O	-	-	-	0,78
H ₂ O	-	-	-	17,96

a, b, c- Junín de los Andes, Neuquén.

d- Paulingita-Ca teórico. Webmineral.

PHILLIPSITA-K



Isla Decepción, Antártida:

En las rocas de composición basáltica de esta región se han encontrado cristales de phillipsita alrededor de núcleos de vidrio (Salani, F. *et al.* 1990).

Cerro La Madera, provincia de Córdoba.

Phillipsita s.l.:

Es muy común en los diques de pegmatoides foídiferos como fase tardía. La phillipsita s.l. se encuentra reemplazando a la nefelina. Está asociada a natrolita, analcima, piroxeno, apatita, perovskita, anfíbol, biotita, titanita y calcita. Fue determinada por cristalografía, propiedades físicas y DRX (Galliski, M. *et al.* 1992).

Isla Vega, Antártida:

Se encuentra rellenando amígdalas de basaltos alcalinos terciarios pertenecientes al *Grupo Volcánico de la Isla Jaime Ross*, asociada a chabazita. Fue caracterizada por su morfología, presencia de maclas, propiedades óptica, DRX con parámetros de celda unidad, ATD (DSC), IR y análisis químicos por EDS (Massaferro, G. y Lagorio, S. 1994). Fue nombrada phillipsita por los autores, pero después de 1997, en que se aprobó la nueva nomenclatura para zeolitas (Coombs, D. 1997) por el predominio de K entre los cationes intercambiables, devino en phillipsita-K.

Cerro Madre e Hija, provincia de Santa Cruz:

La mineralización de phillipsita s.l. se concentra en venillas, como producto de alteración hidrotermal de las andesitas de la *Formación Bajo Po-bre*, y se asocia a estilbita y calcita. Fue determinada por DRX (Aliotta, G. *et al.* 1996).

Junín de los Andes, provincia de Neuquén:

Se encuentra en amígdalas de basaltos alcalinos, asociada a chabazita, analcima y paulingita. Se identificó por sus propiedades ópticas, por sus maclas en cruz, y por el ángulo 2V, que fue medido en varios ejemplares con una variación de 50° (-) a 70° (+). Se analizó por DRX con cálculo de parámetros de celda unidad y se realizaron análisis químicos por EDS (Vattuone, M.E. *et al.* 2008).

Isla Jaime Ross, Antártida:

Está en las amígdalas de los basaltos cuyas edades varían desde el Mioceno hasta el Holoceno. Los rellenos de las amígdalas han sido estudiados con técnicas petrográficas convencionales, DRX, MEB y análisis químicos por EDS. Todas las zeolitas están enriquecidas en Na. La phillipsita, de probable origen secundario, se desarrolla sobre los cristales de chabazita-gmelinita y analcima (Montenegro, T. 2013).

	a	b	c	d	e	f
SiO ₂	51,51	54,08	52,03	50,53	46,03	47,45
Al ₂ O ₃	19,81	18,52	18,04	19,15	21,43	21,68
CaO	3,20	0,94	6,90	8,01	5,73	8,52
Na ₂ O	2,56	8,27	0,00	0,00	3,13	1,88
K ₂ O	5,93	1,67	5,03	5,32	5,59	4,29
Fe ₂ O ₃	-	2,28	0,00	0,00	0,99	-
MgO	-	2,25	0,00	0,00	-	-
H ₂ O	-	12	18,00*	17,00*	17,22	16,42
Total	83,01	100	100,00	100,00	100,12	100,24

a- Isla Vega, Antártida.

b- Isla Jaime Ross, Antártida.

c, d- Junín de los Andes, Neuquén.

e- Localidad tipo: Mazé, Japón (Anthony, J. *et al.* 1995).

f- Teórico. Webmineral.

* H₂O por diferencia.

POLLUCITA



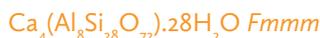
Pegmatita granítica de Virorco, provincia de San Luis:

Este mineral aparece como pequeñas inclusiones ($< 20 \mu\text{m}$) en cristales relícticos de turmalina correspondientes a la zona de la pared de la pegmatita, o como pequeñas inclusiones en cristales prismáticos de berilo presentes en la zona intermedia de la pegmatita. Los cuerpos pegmatíticos tienen forma de diques subverticales de dirección $\text{N}60^\circ\text{E}$, con 1 a 10 cm de potencia, y atraviesan metanoritas y metagabros del *Complejo Pringles*, en las inmediaciones del río Virorco. Los cristales de pollucita y de las demás fases minerales presentes en la pegmatita, fueron determinados por análisis químicos con microsonda electrónica (Galliski. M. *et al.* 2012).

Pegmatita Ángel, distrito Comechingones, provincia de Córdoba:

La unidad de reemplazo de mayor importancia volumétrica de la pegmatita está integrada por albita prismática, cuarzo, muscovita (segunda generación) y elbaíta; en menor medida topacio, fluorapatita y iacroixita. Los minerales accesorios consisten en columbita-(Mn), circón hafnífero y pollucita. Esta última aparece como pequeños granos redondeados a ovalados de hasta $30 \mu\text{m}$, incluidos en cuarzo, y sus análisis químicos mediante microsonda electrónica indican contenidos máximos de Cs_2O y Rb_2O de 37,81% y 0,30%, respectivamente (Demartis, M. *et al.* 2014).

ESTELLERITA



Paso del Córdoba, provincia de Neuquén:

Esta variedad de zeolita forma el relleno de las diaclasas desarrolladas en las volcanitas paleógenas, y está asociada a estilbita y esmectitas. Las volcanitas se encuentran afectadas por el metamorfismo de muy bajo grado, con contenidos de yugawaralita, laumontita, wairakita y heulandita. La estellerita fue determinada por sus propiedades ópticas, DRX y ATD (Vattuone, M.E. *et al.* 1996a).

Pío Proto, San Martín de los Andes, provincia de Neuquén:

Constituye el relleno de diaclasas en basaltos paleógenos afectados por metamorfismo de muy bajo grado. Se asocia a estilbita y heulandita en los afloramientos, en donde se ha detectado también la presencia de yugawaralita, laumontita, prehnita, pumpellyita, pectolita y esmectitas. Fue determinada a través de sus propiedades ópticas, por DRX y ATD (Vattuone, M.E. *et al.* 1999).

Confluencia, provincia de Neuquén:

Representa el relleno de diaclasas, y está asociada a estilbita, barrerita, tetranatrolita y esmectitas en basaltos paleógenos afectados por el metamorfismo de muy bajo grado. Aparece también wairakita, albita, adularia, pumpellyita, esmectitas y en menor cantidad yugawaralita, laumontita, heulandita y pectolita. Fue determinada por su morfología, propiedades ópticas, DRX y análisis químicos con EDS (Vattuone, M.E. *et al.* 2001a).

Aluminé, provincia de Neuquén:

La mineralización de zeolita forma el relleno de las fracturas que atraviesan las metavolcanitas de composición predominantemente mesosilícica. Los cristales de estellerita son menores que 5 mm de longitud, y de color anaranjado.

Al microscopio se observa clivaje según {010}, y algunos individuos poseen maclas cíclicas. Se determinó a partir de sus propiedades ópticas, DRX y análisis químicos por EDS (Buceta, M.G. *et al.* 2006).

	a	b	c
SiO ₂	54,33	59,15	59,68
Al ₂ O ₃	13,21	14,21	14,47
Fe ₂ O ₃	2,31	0,17	-
CaO	10,62	7,45	7,96
MgO	1,52	0,04	-
Na ₂ O	0,00-	0,19	-
SrO	-	0,05	-
BaO	0,00-	0,02	-
K ₂ O	0,00	0,23	-
H ₂ O	18,01*	17,79	17,89
Total	100,00	99,30	100,00

a- Confluencia, Neuquén.

b- Villanova, Monte Leone, Cerdeña, Italia (Anthony, J. *et al.* 1995).

c- Teórico. Webmineral.

* H₂O por diferencia.

THOMSONITA-Ca
 $\text{Ca}_2\text{Na}[\text{Al}_5\text{Si}_5\text{O}_{20}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Pncn

Rucachoroi, provincia de Neuquén:

Se halla en venas y como alteración de plagioclasa en la pasta de basaltos olivínicos terciarios. Está asociada con celadonita, natrolita, laumontita y analcima. Es atravesada por venas de estilbita y heulandita. Presenta 2V variable desde 5° hasta 70° (-) y dispersión r>v fuerte. Fue caracterizada ópticamente, por DRX, ATD, DSC y análisis químicos por EDS (Latorre, C. *et al.* 1990).

Ñorquinco-Pulmarí, Aluminé, provincia de Neuquén:

Se asocia a phillipsita en los bordes de las amígdalas, y a esmectitas y epidoto que se formaron por la alteración de la pasta intersertal de los basaltos alcalinos de edad Mioceno. Es fibrosa, con clivaje perfecto según {010}, biáxica positiva con 2V cercano a 50°. Fue identificada por sus propiedades ópticas, DRX y análisis químicos por EDS (Gallejos, E. *et al.* 2008).

Junín de los Andes, provincia de Neuquén:

Se localiza en las amígdalas de basaltos alcalinos, donde forma crecimiento epitáxico con natrolita y acompañada por mesolita y escasa escolecita. Posee hábito fibroso a acicular, en algunos casos tabular según {100}, alargado según “c”, con individuos dispuestos en forma paralela o en haces de hábito radiado divergente. Las morfologías halladas corresponden a {010}, {100} y {011}; tiene muy baja birrefringencia, extinción recta (sistema rómbico), $2V\gamma=45^\circ$ y dispersión r>v moderada.

En cuanto a la orientación óptica, α , β y γ coinciden con los ejes cristalográficos b, c y a, respectivamente. Su estudio mediante DRX indicó una estructura ordenada. También fue analizada por EDS (Vattuone, M.E. *et al.* 2008).

Isla Jaime Ross, Antártida:

En esta localidad, la mineralización se confina a las amígdalas de los basaltos con edades que varían desde el Mioceno hasta el Holoceno. Los rellenos de las amígdalas han sido estudiados con técnicas petrográficas convencionales, DRX, MEB y análisis químicos por EDS. Todas las zeolitas están enriquecidas en Na. En el caso específico de la chabazita, se describen intercrecimientos con gmelinita que tapizan las paredes de las cavidades, y están acompañadas por analcima, thomsonita, phillipsita y calcita hacia el centro (Montenegro, T. 2013).

Diques de Colipilli, Localidad de Pichaihue, provincia de Neuquén:

La thomsonita constituye el relleno de amígdalas de aproximadamente un centímetro de diámetro, en facies hipabisales que forman diques y lacolitos (unidad *Diques de Colipilli*). Presenta agregados radiales de color blanco y hábito fibroso, de aproximadamente 5 mm de largo. La paragénesis se determinó a partir de sus formas cristalográficas, propiedades ópticas, patrones de DRX y composición química por EDS (Mateo Fernández Caso *et al.* 2010).

	a	b	c	d	e	f
SiO ₂	48,96	43,94	42,89	42,87	48,08	37,25
Al ₂ O ₃	23,27	19,07	19,39	19,64	27,54	31,60
CaO	11,03	2,35	2,42	3,06	10,84	13,91
Na ₂ O	2,79	6,71	8,11	6,20	3,55	3,84
K ₂ O	0,53	3,92	3,20	4,24	0,00	-
H ₂ O	13,39*	24*	24*	24*	10*	13,40
Total	99,97	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

a- Rucachoroi, Neuquen.

b, c, d- Isla Jaime Ross, Antártida.

e- Junín de los Andes, Neuquén.

f- Teórico. Webmineral.

* H₂O por diferencia.

WAIRAKITA

$\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}] \cdot 2\text{H}_2\text{O} / 2/a$, pseudocúbica

Cerro Chapelco, San Martín de los Andes, provincia de Neuquén:

Se encuentra en los basaltos amigdaloides con brechamiento, asociada a laumontita, pumpellyita, epidoto e interstratificados de esmectita/clorita. Fue determinada por su morfología, propiedades ópticas, maclado y análisis químicos con EDS (Vattuone, M.E. y Latorre, C. 1996a).

Copahue, provincia de Neuquén:

Se encuentra en las andesitas y andesitas basálticas interceptadas a 600 m de profundidad, durante los trabajos de sondeos llevados a cabo a 6 km al noroeste del volcán Copahue. Se asocia a otras zeolitas cálcicas que varían según la profundidad. La wairakita coexiste con cuarzo, prehnita, epidoto y granate ugrandita. Se determinó por su morfología, características ópticas y DRX (Mas, G. *et al.* 1996).

Confluencia, provincia de Neuquén:

Está yaciendo en amígdalas de basaltos, asociada a laumontita, esolecita, mesolita, heulandita, analcima y analcima cálcica. Fue caracterizada por su morfología, características ópticas, DRX y análisis químicos por EDS (Vattuone, M.E. *et al.* 2001a).

Paso del Córdoba, provincia de Neuquén:

Se ubica en venas y en amígdalas con yugawaralita. Fue caracterizada por propiedades ópticas y análisis químicos por EDS (Vattuone, M.E. *et al.* 1996a).

	a	b	c	d	e
SiO ₂	57,78	56,12	60,16	55,90	55,33
Al ₂ O ₃	16,57	21,73	22,11	23,00	23,47
CaO	15,64	15,93	7,16	17,70	12,91
SrO	-	-	-	0,05	-
Fe ₂ O ₃	-	0,22	-	-	-
Na ₂ O	0,00	0,00	4,57	1,06	-
K ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,16	-
Cs ₂ O	-	-	-	0,02	-
H ₂ O	10,0*	6,00*	6,00*	8,50	8,29
Total	99,99	100	100	100,4	100,00

a- Chapelco, Neuquén.

b, c- Confluencia, Neuquén.

d- Localidad tipo: Wairakei, Nueva Zelanda (Anthony, J. *et al.* 1995).

e- Teórico. Webmineral.

* H₂O por diferencia.

YUGAWARALITA



Meliquina, provincia de Neuquén:

Se encuentra como reemplazo en la pasta de metabasaltos, cerca del lago Meliquina. Se asocia a wairakita, heulandita, esmectita/clorita y cuarzo. Está caracterizada por cristalografía, propiedades ópticas, MEB, DRX, ATD (DSC), ATG, IR y análisis químicos por EDS (Vattuone, M.E. y Latorre, C. 1996b).

Confluencia, provincia de Neuquén:

Aparece como relleno de amígdalas y como producto de reemplazo en la pasta de basaltos paleógenos. Se encuentra en paragénesis con la laumontita y la wairakita sódica. Fue caracterizada por su morfología, propiedades ópticas, DRX y análisis químicos con EDS (Vattuone, M.E. *et al.* 2001a).

Cholila, provincia de Chubut:

Se halla en mesostasis y como cemento de brecha andesítica. Está asociada a wairakita, laumontita, pumpellyita, esmectita/clorita, albita, adularia, escaso epidoto y cuarzo. Fue caracterizada por su morfología, propiedades ópticas, MEB, DRX y análisis químicos por EDS (Vattuone, M.E. *et al.* 2005).

Paso del Córdoba, provincia de Neuquén:

Se localiza en venas y en amígdalas junto a la wairakita. Fue caracterizada por sus propiedades ópticas, DRX, ATD y análisis químicos por EDS (Vattuone, M.E. *et al.* 1996a).

	a	b	c	d	e
SiO ₂	57,52	61,84	58,93	57,94	61,04
Al ₂ O ₃	17,27	18,22	18,50	17,65	17,26
MnO	0,20	-	-	-	-
MgO	0,62	0,00	0,00	0,86	-
Fe ₂ O ₃	0,15	-	-	0,35	-
CaO	11,51	9,44	10,58	9,79	12,91
Na ₂ O	0,29	0,00	0,00	0,38	-
K ₂ O	0,00	0,00-	0,00	0,41	-
TiO ₂	0,28	-	-	-	-
H ₂ O+	13,00	10,50*	12,00*	10,70	12,20
H ₂ O-	-	-	-	1,80	-
Total	100,84	100,00	100,00	99,88	100,00

a- Meliquina, Neuquén.

b- Confluencia, Neuquén.

c- Cholila, Chubut.

d- Localidad tipo: Yugawara, Hot Spring, Japón (Anthony, J. *et al.* 1995).

e- Teórico. Webmineral.

* H₂O por diferencia.



LOCALIZACIÓN DE LOS YACIMIENTOS E INDICIOS

En esta sección se describen las características geológicas de las principales manifestaciones de zeolitas naturales en el territorio de la República Argentina, agrupados por provincias geopolíticas y en orden de importancia, de acuerdo a su potencialidad económica.

Al final de esta sección se presenta una tabla resumen donde se agrupan las ocurrencias de zeolitas naturales de la República Argentina (tabla 2).

Como ya se mencionó previamente, los depósitos más importantes de zeolitas en Argentina corresponden a los de tipo diagenético, concentrados principalmente en la faja litogenética ándica de *Depósitos de cuencas neógenas* y, en menor medida, en las fajas litogenéticas mesozoicas de *Depósitos del rift jurásico*, *Depósitos marinos y litorales del Cretácico-Terciario* y los *Depósitos continentales cretácicos*.

PROVINCIA DE LA RIOJA

Las manifestaciones de zeolitas naturales de mayor importancia económica en la actualidad son de tipo estratiformes a estratoligadas, vinculadas a acumulaciones sedimentarias continentales del extremo sur de la cuenca de Pagancillo (figura 14), y corresponden a la faja litogenética ándica (*Depósitos de cuencas neógenas*).

Bodenbender (1911) fue el primer geólogo que reconoció estos depósitos sedimentarios en la provincia de La Rioja, y los denominó *Formación Los Llanos*, describiéndolos como un conjunto de conglomerados, areniscas, limolitas margosas, tobas y tufitas de coloraciones rojizas, grises y blanquecinas.

Los depósitos sinorogénicos acumulados en las cuencas de antepaís del segmento central de la región andina, son productos del ascenso de la Cordillera Frontal y de la deformación de la Precordillera. La cuenca de Pagancillo representa uno de estos depocentros y corresponde a la parte distal de la cuenca del Bermejo, de la que quedó desconectada cuando se produjo el ascenso de la Sierra de Valle Fértil, durante el Plioceno (Ramos, V. 1999).

Los afloramientos de tobas zeolitizadas forman parte de la secuencia sedimentaria del Plioceno Medio-Superior depositada en un ambiente continental intramontano, con posterioridad al alzamiento de las sierras de Los Llanos y Sañogasta-Vilgo (Limarino, O. *et al.* 1998).

Las tobas zeolitizadas se reconocen en un área delimitada entre los 30°10' y los 30°30' de latitud sur, y en los 67°10' y los 67°30' de longitud oeste; principalmente al este y oeste del cerro Yesero, en afloramientos mantiformes discontinuos, de buzamientos variables, en la localidad de Agua Blanca, El Médano y Represa El Mollar, así como en las canteras El Toba y El Diaguita (Carrizo, R., *et al.* 2006).

Agua Blanca es la zona de mejor potencialidad, con niveles de tobas zeolitizadas de 8 m de potencia que afloran a lo largo de 4,5 km. Los recursos estimados ascienden a 108.000 toneladas de tobas por cada 10 metros de manto (Carrizo, R. *et al.* 2006).

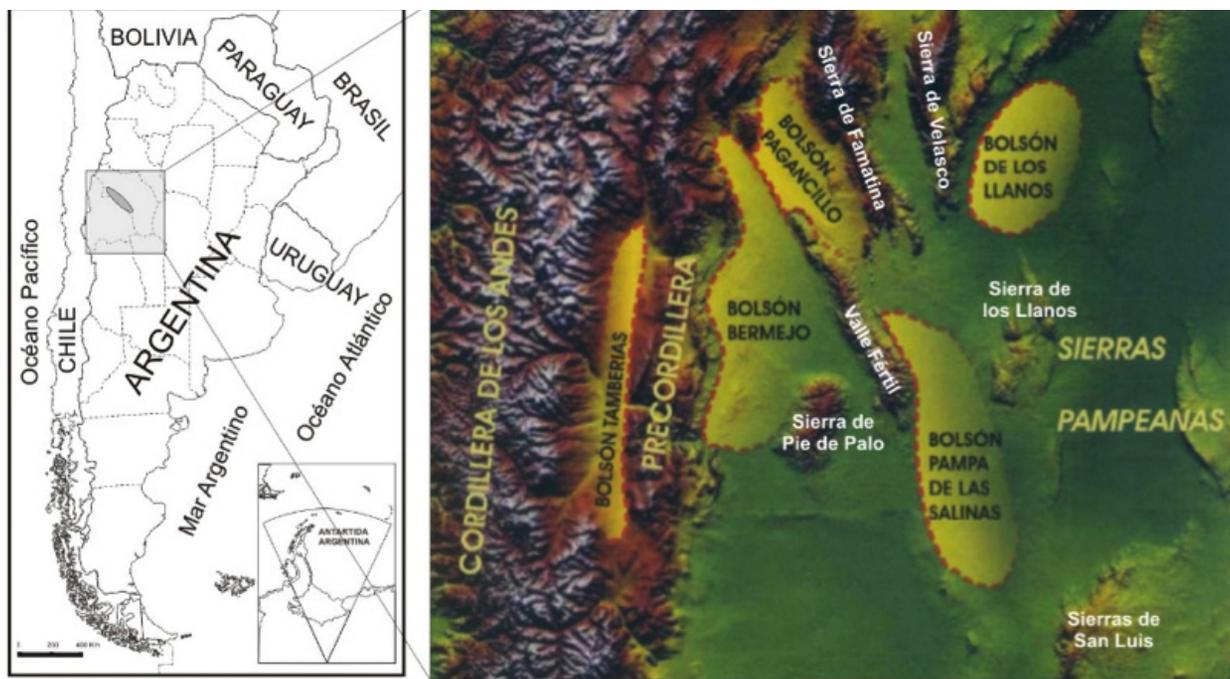


Figura 14. Localización de la cuenca de Pagancillo (modificado de Rosello *et al.* 2005).

En el área de la cantera El Toba-El Diaguita, las acumulaciones sedimentarias están representadas por una sucesión clástica dominada por limonitas arcillosas parcialmente calcáreas, de color pardo, castaño y grisáceo claro, en estratos tabulares, dispuestos en una estructura homoclinal, con rumbo general NNO-SSE e inclinaciones entre 60° y 70° al este. Intercalados en la sucesión, se observan niveles piroclásticos constituidos por tobas de caída finas a chonitas, groseramente retrabajadas, de color blanquecino y espesores oscilantes entre unos pocos centímetros y un metro. Estos niveles piroclásticos son los portadores de la mineralización zeolítica (Agosto, F. *et al.* 2005), y están constituidos generalmente por un 80% de vidrio volcánico, de coloración castaña a incolora, y un 20% de fragmentos cristalinos (feldespatos, cuarzo y biotita), que permiten clasificar las rocas como tobas vitrocrystalinas (Álvarez, P. y Hernández, C. 1975).

La mineralización zeolítica se presenta en agregados de color blanco a verdoso claro, de tacto áspero y bien litificado, que posee baja proporción de cristaloclastos y litoclastos. El material zeolítico microcristalino y criptocristalino es variable. En algunos sectores la presencia de fase vítrea es más destacable, según las observaciones realizadas con el microscopio petrográfico; lo que indica variaciones locales tanto en la composición del precursor volcánico como en el proceso de su alteración. De acuerdo con los resultados de los análisis geoquímicos de roca total, realizados por Agosto, F. *et al.* (2005) en muestras pertenecientes a los niveles de tobas zeolitizadas y a las interpretaciones de estos resultados, el contenido de sílice (entre 60,69 y 62,74% en peso) indica que el material precursor está vinculado a un volcanismo mesosilícico. El contenido de hierro (expresado como Fe_2O_3) varía entre 0,64 y 2,18% en peso, con un marcado predominio de los compuestos alcalinos (Na_2O , entre 6,43 y 1,94%, y K_2O , entre 1,53 y 1,13%); respecto a los alcalino-térreos (CaO , entre 0,42 y 3,73% y MgO , entre 0,55 y 1,05%). Asimismo, los valores superiores a 350 en la relación Zr/TiO_2 , y entre 0,2 y 1 para la relación Nb/Y en las muestras analizadas, indican un origen riolítico del magma original vinculado al material precursor, a partir del cual se formaron las zeolitas.

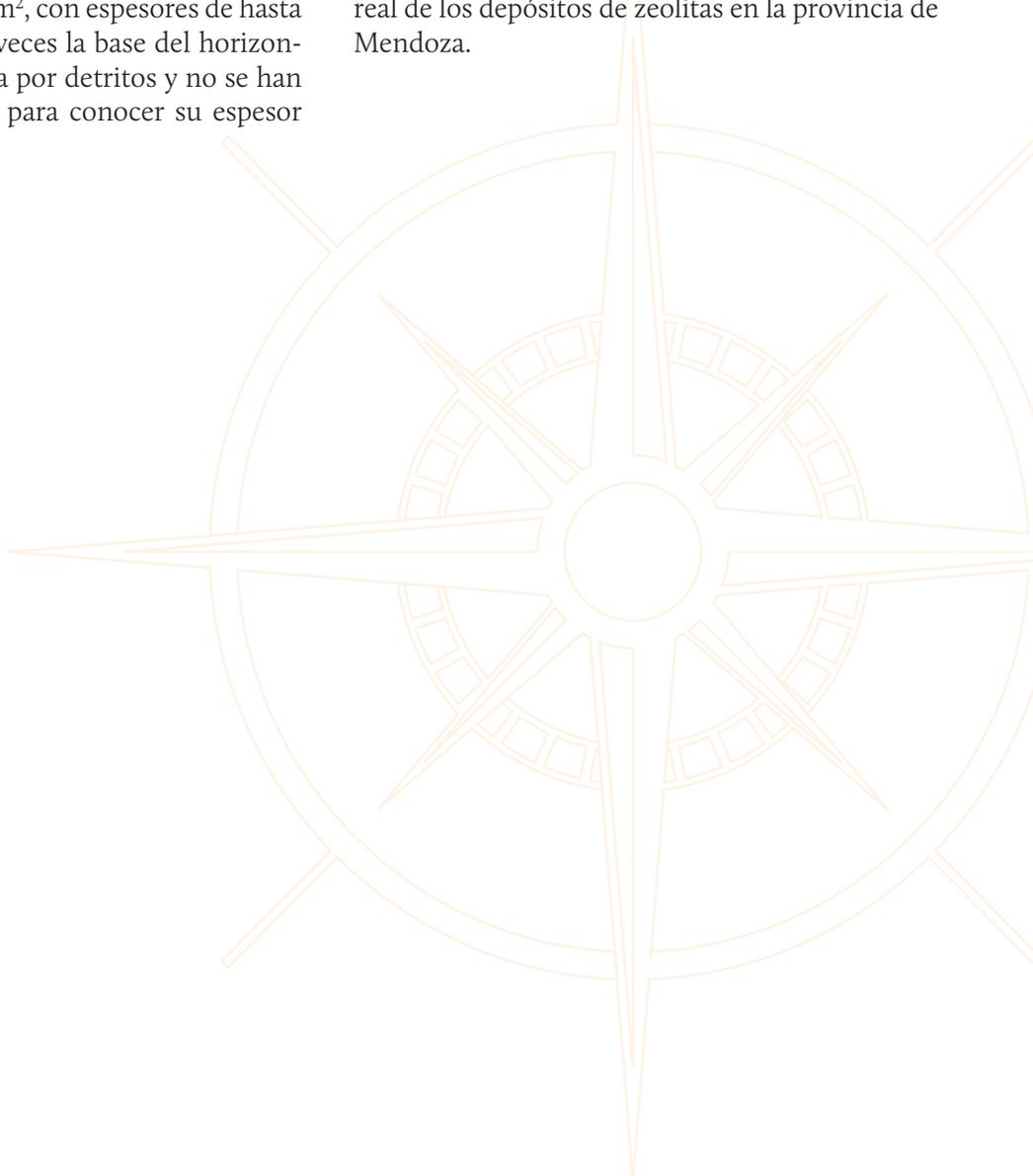
PROVINCIA DE MENDOZA

Yussen (1935) describió analcima en el pozo 1 de YPF en la zona de Cacheuta, en areniscas y arcillas, mientras que Baldwin (1944) reportó la presencia de zeolita en tobas del Triásico Superior.

La primera mención acerca de manifestaciones de zeolitas en el sur de esta provincia, se refiere a la ocurrencia de mordenita, estudiada por Bengochea *et al.* (1997). Estos autores indican que el relieve del área de los afloramientos con zeolitas es suave. Allí están expuestas las areniscas cretácicas superpuestas por varias unidades eruptivas del Terciario, entre las que se encuentran niveles de tufitas dacíticas correspondientes a la *Formación Huincán*. En estos niveles de tufitas se destacan horizontes masivos de color blanco a verde pálido, prácticamente integrados por mordenita. Esta unidad casi monomineral puede ser reconocida en un área de unos 10 km², con espesores de hasta 40 m; aunque muchas veces la base del horizonte zeolítico está cubierta por detritos y no se han realizado perforaciones para conocer su espesor máximo real.

El perfil vertical de esta sucesión está representado por tobas vítreas fuertemente soldadas. El vidrio volcánico está fresco, pero hacia la base, se encuentran reemplazos locales, caracterizados por la asociación de feldespato potásico, montmorillonita y ópalo. Por debajo inicia el nivel zeolitizado de unos 40 m de espesor, integrado por mordenita, y hacia la base del nivel aparece clinoptilolita y cristobalita junto con la mordenita. La superficie generada entre las tobas vítreas fuertemente soldadas y el nivel zeolitizado subyacente es relativamente neta, mientras que la base del nivel zeolitizado está cubierta (Bengochea, L. *et al.* 1997).

Más allá de esta contribución, no se conocen nuevos estudios de detalle publicados o informes técnicos de acceso público acerca de la potencialidad real de los depósitos de zeolitas en la provincia de Mendoza.



SECTOR CENTRAL DE LAS PROVINCIAS DE CHUBUT Y SANTA CRUZ

En este sector se registran manifestaciones de zeolitas estratiformes y estratoligadas en diferentes niveles de las sedimentitas correspondientes a la cuenca del Golfo San Jorge-Cañadón Asfalto (figura 11), concentradas en la faja litogenética mesozoica *Depósitos del rift jurásico*.

Resulta interesante destacar que muchos de los indicios de este sector han sido descubiertos gracias a las perforaciones realizadas en los trabajos de exploración y explotación petrolífera de diferentes empresas. La primera mención sobre heulandita en Argentina fue realizada por Casanova (1931) en una muestra de arcilla extraída del pozo A1 de YPF, a 1.118 m de profundidad, en un sector de la Pampa de María Santísima, en la provincia de Chubut (Teruggi, M. E. y Andreis, R.R. 1963).

De acuerdo a la bibliografía existente, los niveles portadores de zeolitas fueron referidos a la *Formación La Matilde* (Jurásico Medio-Superior) del Grupo Bahía Laura, en la provincia de Santa Cruz, donde Andreis, R. e Iñiguez Rodríguez, A.M. (1968) mencionaron la presencia de clinoptilolita. La *Formación La Matilde* incluye extensos afloramientos de rocas esencialmente piroclásticas, de colores variados, desde blanquecino, pardo y amarillento hasta rojizo; están finamente estratificados y distribuidos en diferentes sectores de la provincia de Santa Cruz. Los sitios más destacados de esta formación son el Monumento Natural Bosques Petrificados, al noreste de la provincia, las zonas aledañas a las estancias Cerro

Alto-Bella Vista, el Bajo del Guanaco, los alrededores del cerro Botellón y el Gran Bajo de San Julián. Esta formación sedimentaria se caracteriza por un importante aporte piroclástico de tobas de caída, seguido por depósitos piroclásticos re-trabajados y retransportados por flujos poco diluidos (brechas matriz soportadas). Las características litológicas del tramo de interés muestran condiciones de sedimentación en un medio de baja energía con dominio de material piroclástico. Las estructuras sedimentarias preservadas indican un ambiente sedimentario continental subacuático de muy poca profundidad (lagunar), con escaso aporte de sedimentación epiclástica (De Barrio, R. *et al.* 1999).

En la provincia de Chubut, los niveles mineralizados corresponden a las sedimentitas cretácicas del Grupo Chubut, y pertenecen a la faja litogenética mesozoica (*Depósitos continentales cretácicos*).

La primera mención fue realizada por Stelzner (1885, en Iñiguez Rodríguez, A.M. *et al.* 1987), que describe analcima en tobas pardo-amarillentas de las márgenes del río Chubut. Posteriormente, numerosos trabajos documentaron la presencia de analcima, clinoptilolita, heulandita, natrolita y mordenita, vinculadas a los niveles de tobas y tobas arenosas del Grupo Chubut (Casanova, M., 1931; Mason, B. y Sand, L. 1960; Teruggi, M. 1962; Teruggi, M. y Andreis, R. 1963; Riggi, J. 1978; Iñiguez Rodríguez, A.M. *et al.* 1987; Iñiguez, A.M. y Zalba, P. 1993; Manassero, M. *et al.* 2000).

Las sedimentitas cretácicas del Grupo Chubut, están ampliamente distribuidas entre las localidades de Paso de Indios y Las Plumas, donde se identifican las dos formaciones que integran este grupo: la *Formación Los Adobes* y la *Formación Cerro Barcino*. En el sector estudiado por Iñiguez Rodríguez, A.M. *et al.* (1987), la *Formación Cerro Barcino* alcanza aproximadamente los 300 m de potencia.

Si bien Teruggi, M. (1962) y Teruggi, M. y Andreis, R. (1963) señalaron la importancia del hallazgo de zeolitas en las rocas del Grupo Chubut, es necesario remarcar que la distribución vertical del contenido y tipo de zeolita encontrado en los diferentes miembros de la *Formación Cerro Barcino*, ha permitido correlacionar las diferentes unidades de esta formación en varios sectores de la cuenca. En la base de la formación se encuentran los mayores contenidos en analcima, que disminuyen progresivamente hacia el techo, mientras aumenta el porcentaje de clinoptilolita. En el techo de la unidad formacional hay ausencia de ambas especies de zeolitas. Esta distribución de base a techo se repite regionalmente, permitiendo la correlación de los miembros en esta cuenca. Además, se pudo definir que el nivel de máximo desarrollo de clinoptilolita corresponde al miembro Las Plumas, de alrededor de 90 m de espesor (Iñiguez Rodríguez, A.M. *et al.* 1987). De esta manera, este miembro del Grupo Chubut representa un nivel guía para la prospección de clinoptilolita con gran potencial económico.

Con respecto al origen de las zeolitas presentes en las unidades del Grupo Chubut, Iñiguez Rodríguez, A.M. *et al.* (1987) atribuyen su formación a un proceso de alteración de los materiales piroclásticos depositados en ambientes lacustres salino-alcálinos que sufrieron diagénesis, dando lugar a la cristalización de analcima en profundidad.

Por otro lado, Riggi, J. (1978) describió niveles de zeolitas asociados a las sedimentitas depositadas en medios marinos someros, con aportes piroclásticos de la *Formación Patagonia* (Oligoceno-Mioceno) de la cuenca del Golfo San Jorge, en la provincia de Santa Cruz.

A pesar de que estos niveles de zeolitas tienen gran continuidad lateral y espesores variables que superan los 300 m, no ha sido posible su explotación por estar vinculados a una de las cuencas petrolíferas más importantes del país.

Recientemente, el SEGEMAR ha iniciado la prospección regional de zeolitas sedimentarias alojadas en las rocas del Grupo Chubut, a partir de la aplicación de imágenes ASTER y de espectrometría de reflectancia SWIR. Para ello, se ha seleccionado un área en el centro-sur de la provincia de Chubut, cerca del lago Musters, donde afloran tobas líticas y areniscas tufticas de la *Formación Bajo Barreal* (Marquetti, C. *et al.* 2016).

Por otra parte, se encuentran los cuerpos alcalinos de edad Eoceno-Oligoceno que intruyen a las sedimentitas del Grupo Chubut, los cuales contienen zeolitas hidrotermales asociadas a la faja litogenética ándica (*Volcanitas e intrusivos de retroarco*).

Se trata de gabros, monzogabros con nefelina, sienitas y basaltos, cuya petrografía ha sido descrita por varios autores en diversas localidades del sector extraandino de las provincias de Chubut y Santa Cruz. En las cercanías de la localidad de Sarmiento se destacan las contribuciones de Mórtola, E. (1923); Teruggi, M. (1964); Viviers (1970); Villar, L. y Pezzutti, N. (1976); Pezzutti, N. y Villar, L. (1978) y Menegatti, N. *et al.* (2013 y 2014). En el norte de la Meseta de Canquel, en las cercanías de la localidad El Sombrero, son de interés los aportes de Lema, H. y Cortés, J.M. (1987); Anselmi, G. *et al.* (2000) y Alric, V. y Massaferro, G. (2017).

Al sur de la meseta de Somuncurá, entre las localidades de Gan Gan, Telsen y Las Plumas, hay estudios realizados por Ardolino, A. *et al.* (1995);

mientras que otras investigaciones en el área del cerro Romberg-Wenceslao, en la provincia de Santa Cruz, fueron llevadas a cabo por Chelotti, L. *et al.* (1996). Asimismo, Busteros, A. y Lapido, O. (1983) han descrito unidades similares en el ámbito de la Cordillera Patagónica Austral, en las cercanías de la localidad de Los Antiguos, en el margen sur del Lago Buenos Aires, en la provincia de Santa Cruz.

En la bibliografía, estas rocas han sido agrupadas bajo diferentes denominaciones, como *Formación El Canquel* (Lema, H. y Cortés, J.M. 1987), Complejo intrusivo-efusivo alcalino de edad Eoceno-Oligoceno (Panza, J.L. 1981), *Formación El Buitre* (Ardolino, A. y Franchi, M. 1993), Teschenita Jeinemeni (Escosteguy, L. *et al.* 2003) y Complejo Alcalino San Bernando (Pezzuchi, H. y Fernández, M.I. 2001).

Los cuerpos intrusivos son de reducidas dimensiones y consisten en stocks, sills, lopolitos y diques, que acompañan las coladas y los *plateau* basálticos de extenso desarrollo areal en la región.

La geoquímica de estas rocas indica que derivan de magmas alcalinos de intraplaca, compatibles con una fuente de tipo OIB, con ausencia de contaminación con la placa subducida o cortical y relativamente bajos grados de fusión parcial (Menegatti, N.D. *et al.* 2014; Alric y Massaferró, G. 2017).

La zeolita presente en estas unidades es principalmente analcima. Se encuentra dispuesta de manera intersticial entre los demás componentes de la roca, o como reemplazo de plagioclasa o nefelina. También se distinguen agregados fibroso-radiados, a veces esferulíticos, de natrolita y thomsonita.

Según Echaurren, A. *et al.* (2016), entre los 41° y 44° S se identifican dos eventos compresivos que afectan a la faja plegada y corrida del norte de la Patagonia meridional: uno desde el Cretácico Inferior tardío hasta el Paleoceno, y otro a partir del Mioceno Medio. Ambos fueron atribuidos a una somerización de la placa subducida y están separados por un período de extensión en la zona del retroarco, con desarrollo de cuencas y de magma-

tismo de intraplaca, producto del empinamiento de la placa en proceso de subducción.

Los cuerpos intrusivos alcalinos de edad Eoceno-Oligoceno se asocian al volcanismo de retroarco que formó mesetas basálticas como las de Canquel, Somuncurá, Lago Buenos Aires, entre otras, y podrían corresponder a este evento. Sin embargo, aún faltan muchos estudios de detalle que permitan comprender y consensuar sus procesos de formación y configuración tectónica.

Asimismo, Orts, D. *et al.* (2015) identificaron una migración del magmatismo hacia el Macizo Nordpatagónico entre los 26-22 Ma., y un posterior empinamiento atribuido al desarrollo de volcanitas de intraplaca más jóvenes que 5 Ma., en la zona del retroarco. A este evento podrían atribuirse los cuerpos del Mioceno Superior-Plioceno como la Nefelinita del Cerro Malal, al sur de la meseta de Canquel (Panza, J. 1981), y la Teschenita Los Antiguos, en el sector cordillerano (Escosteguy, L. *et al.* 2003). No obstante, no se cuenta con muchos estudios de detalle para corroborar o descartar esta hipótesis.

SECTOR EXTRAANDINO DE LAS PROVINCIAS DE NEUQUÉN Y RÍO NEGRO

En el ámbito de la Cuenca Neuquina (figura 11), y vinculados a los depósitos marinos cretácicos, se encuentran niveles de bentonitas que localmente pueden tener zeolitas asociadas; aunque estas no poseen concentraciones de importancia económica hasta el momento.

En el departamento de Añelo, provincia de Neuquén, los yacimientos de bentonitas están localizados en la sección media de la *Formación Allen*. Conforman una franja elongada en sentido nortesur, expuesta en las laderas que bajan hacia el oeste en forma discontinua a lo largo de 25 km, desde Bajada del Palo hasta el sector El Caracol. Los mejores afloramientos se hallan en Puesto Rebolledo y El Caracol (Valles, J.M. e Impiccini, A. 1999).

En la provincia de Río Negro, los depósitos de bentonita se encuentran en el departamento General Roca, distribuidos en tres áreas. Dos de ellas, Lago Pellegrini y las inmediaciones de Río Colorado, presentan zeolitas como componentes acompañantes de montmorillonita (Valles, J.M. e Impiccini, A. 1999).

La *Formación Allen* integra el Grupo Malargüe y está compuesta por cuatro facies: la basal, integrada por conglomerados y areniscas arcósicas

de color gris amarillento, con fósiles de plantas y dinosaurios y potencia de hasta 19 m; fangolitas, de color gris a verde oliva, con bentonitas interestratificadas con lentes de areniscas finas de color claro, y con espesor variable entre 11 y 14 m; fangolitas de color verde oliva a gris amarillento, junto con calizas estromatíticas y clásticas, además de lentes de tobas claras y bentonita, con un espesor que oscila entre 11 y 16 m; por último, coronando la formación, aparecen los depósitos de yeso intercalados con calizas y fangolitas que alcanzan los 18 m de potencia (Valles, J.M. e Impiccini, A. 1999).

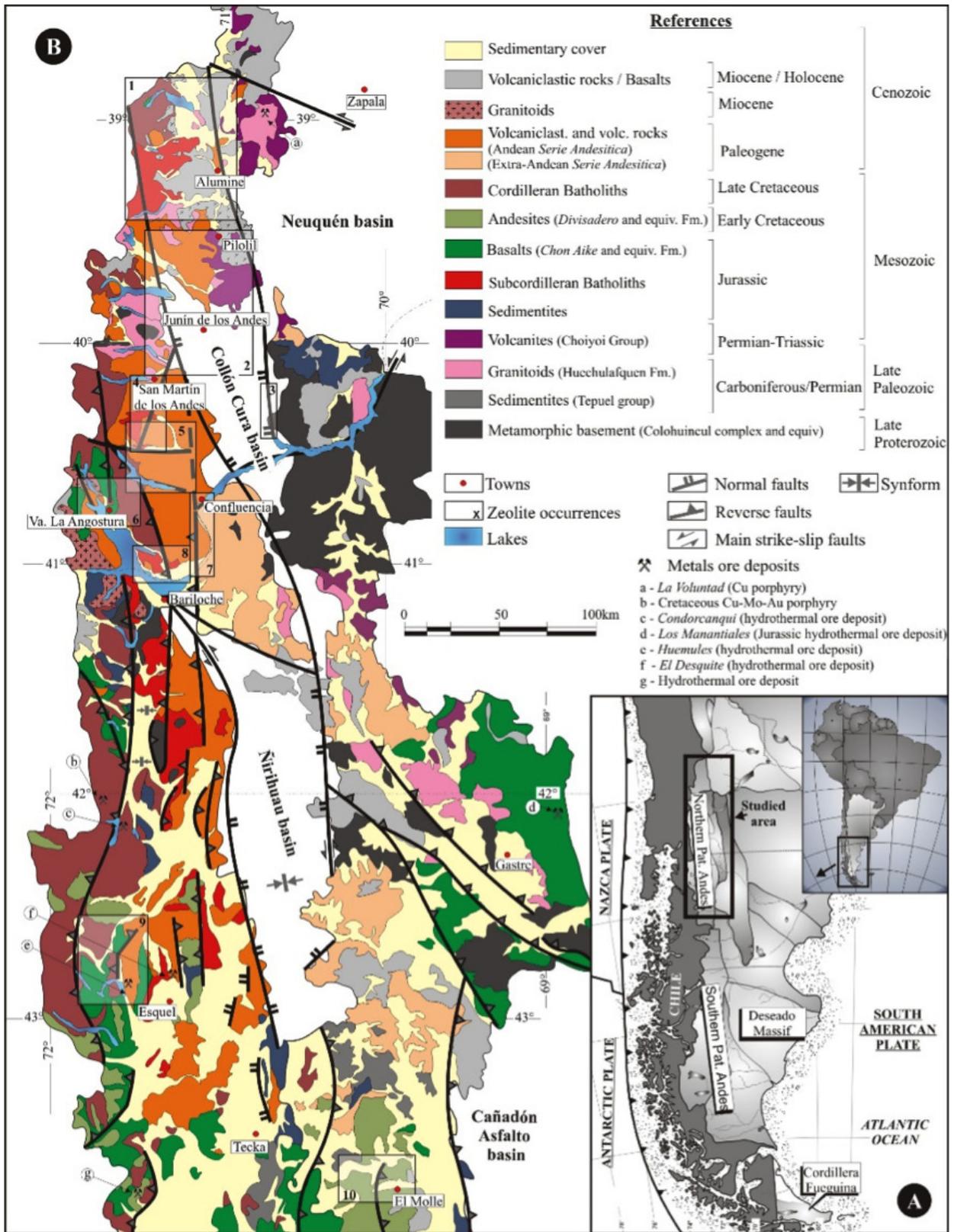
Las bentonitas de la *Formación Allen* se formaron por alteración del vidrio volcánico procedente de la zona andina occidental, que fue transportado en forma de cenizas hasta la zona de engolfamiento de la cuenca, donde se depositó en un ambiente áqueo, formando acumulaciones de gran extensión areal y escaso espesor. Lo abrupto del comienzo y fin de estos procesos se explica por el desarrollo de los episodios piroclásticos de corta duración, cuyo transporte eólico, a través de cientos de kilómetros, provocó una segregación y concentración de los elementos más livianos, como las cenizas vítreas (Impiccini 1995, Vallés e Impiccini 1999).

SECTOR CORDILLERANO DE LAS PROVINCIAS DE NEUQUÉN, CHUBUT Y RÍO NEGRO

La diversidad de especies de zeolitas en diferentes localidades de los Andes Patagónicos Septentrionales (figura 15) permite estudiar la sistemática del grupo, ya que ofrece la mayor pluralidad, permitiendo conocer también los hábitos y relaciones texturales de las asociaciones con otros minerales que, en conjunto, brindan una valiosa información acerca de sus características mineralógicas y de sus condiciones de formación. Prueba de esto son las numerosas especies descritas y estudiadas por Vattuone, M.E. y Latorre, C. (1990, 1996 a, b, 1999, 2002a, b); Latorre, C. *et al.* (1990, 2000); Vattuone, M.E. *et al.* (1996a,b, 1999, 2001a,b,c, 2005, 2006a,b, 2008); Lagorio, S. *et al.* (2001); Vattuone, M.E. y Tourn, S. (2002); Depine, G. *et al.* (2003); Gargiulo, M.F. (2006); Gargiulo, M.F. y Vattuone, M.E. (2008); Buceta, M.G. *et al.* (2006); Gallegos, E. *et al.* (2008), entre otros, y la revisión posterior de Leal, P.R. *et al.* (2011).

Consisten en indicios vinculados a procesos de metamorfismo de muy bajo grado a hidrotermales, concentrados en la faja litogenética ándica *Volcanitas de arco magmático* y, esencialmente, alojados en rocas volcánicas de composición básica a intermedia, que se formaron durante el Mesozoico y el Cretácico.

Según Leal, P., *et al.* (2011), si bien las volcanitas jurásicas, cretácicas y terciarias presentan asociaciones de minerales de alteración, las tobas, los basaltos y las andesitas de edad Paleógeno, por su parte, son las litologías más afectadas. Corresponden a la denominada Serie Andesítica que agrupa a las formaciones *Auca Pan, Huitrera, Ventana y Nahuel Huapi*, y aflora principalmente en el norte de los Andes Patagónicos Septentrionales, en la provincia de Neuquén y Río Negro. Son de afinidad calcoalcalina (Dalla Salda, L. *et al.* 1981; Rapela, C. *et al.* 1984; Iannelli, S. *et al.* 2017) y presentan un rango de edades entre los 34 y los 19 Ma. (Bechis, F. *et al.* 2014).



El arco volcánico paleógeno de los Andes Patagónicos Septentrionales, entre los 39° y 42°30'S, está representado en dos cordones cuyas rocas muestran diferencias petrológicas y geoquímicas, y han evolucionado, en parte, discronicamente (Rapela, C. *et al.* 1988; Aragón, E. *et al.* 2011 y 2013). El cordón de Pilcaniyeu consiste en una serie bimodal de edad Paleógeno a Oligoceno que agrupa, por un lado, a las rocas de la *Formación Huitrera*, cuya impronta geoquímica varía de magmatismo de arco a magmatismo de intraplaca; y por otro, a las de la *Formación Auca Pán*, de edad Oligoceno, con características típicas de arco volcánico. El cordón El Maitén corresponde a las volcanitas basálticas y andesíticas calcoalcalinas de la *Formación Ventana*, de edad Eoceno a Mioceno Inferior, que afloran principalmente entre los 40° y 42° S. Iannelli, S. *et al.* (2017) propusieron que las diferencias composicionales y geoquímicas entre las rocas del arco paleógeno se deben a cambios en la configuración de la subducción, luego de la ruptura de la placa de Farallón a los 26-28 Ma. A partir de ese momento, la subducción de la placa de Nazca se vuelve más ortogonal y produce un magmatismo más característico del margen andino.

Estas rocas volcánicas presentan interestratificados de esmectitas/cloritas producto de la alteración del olivino; mientras que se forma albita, zeolitas y epidoto a partir de plagioclasa. Los minerales secundarios reemplazan a los primarios tanto en los fenocristales como en la pasta. Asimismo, se han observado diferentes asociaciones minerales rellenando cavidades y diaclasas.

Figura 15. Mapa geólogo-estructural de los Andes Patagónicos Septentrionales (Leal, P. *et al.* 2011).

Las rocas ígneas más antiguas de los Andes Patagónicos Septentrionales, donde se encontraron zeolitas, son las rocas volcánicas ubicadas en la provincia de Chubut, en el Parque Nacional Los Alerces, al este de los lagos Rivadavia, Menéndez y Futalaufquen, desde el sur de la localidad de Cholila, hasta las cercanías de Villa Futalaufquen, en la región comprendida entre los paralelos de 42°30' y 43° S. Estas rocas volcánicas con zeolitas fueron estudiadas por Vattuone, M.E *et al.* (2005) y corresponden, en su mayor parte, a la porción occidental de la Provincia ígnea Chon Aike (Kay, S. *et al.* 1989; Pankhurst, R. J. *et al.* 1998) (figura 12), homologable a las formaciones Lonco Trapial, Montes de Oca, Ibáñez, Lago La Plata y equivalentes. En discordancia, se encuentran las volcanitas calcoalcalinas de la *Formación Divisadero*, del Aptiano-Albiano, que son cubiertas por un plateau basáltico de intraplaca del Cretácico Superior (*Formación Tres Picos Prieto*).

A partir de la mineralogía y de las relaciones texturales analizadas en las rocas estudiadas por Vattuone, M.E. *et al.* (2005), se identificaron tres tipos de procesos metamórficos diferentes. Primeramente, un metamorfismo regional con zonación que alcanzó la facies de esquistos verdes, a unos 350°C y 2 kb, descendiendo luego a sub-esquistos verdes, en facies de pumpellyita-actinolita, prehnita-pumpellyita y zeolita (laumontita), que afectaron a las rocas volcanogénicas generadas en un ambiente extensional durante el Jurásico y el Cretácico Inferior. Posteriormente, el magmatismo del Cretácico Superior activa un sistema hidrotermal, que en las cercanías de la localidad de Cholila pudo haber desencadenado otro evento de metamorfismo de muy bajo grado, superpuesto al anterior. Así, se dieron las condiciones para el desarrollo de asociaciones geotermales en la facies de las zeolitas con presiones del orden de 0,5 kb y unos 220°C, como lo demuestra especialmente el restringido rango de formación de la yugawaralita. Luego, a menores temperaturas, se produjo la entrada de nuevos fluidos más alcalinos a temperaturas probablemente inferiores a los 180°C, como se deduce del desarrollo de las especies de

zeolitas halladas y las esmectitas acompañantes, restringidas a las amígdalas de las rocas y venillas (Vattuone, M.E. *et al.* 2005).

Las secuencias situadas al este del Cerro Nahuel Pan, cerca de Esquel, provincia de Chubut, pertenecen a la *Formación Divisadero* y fueron datadas en 105 ± 5 Ma. por el método de K/Ar sobre roca total (Vattuone, M.E. y Latorre, C., 2004). Están representadas por mantos lávicos de composición dacítico-andesítica, de colores verdosos en las fracturas frescas, y con pátina ocre cuando están alterados. Tienen entre 2 y 3 m de espesor y se presentan flanqueados por bancos de ignimbritas de color gris, con fragmentos líticos y *fiammes*. Este conjunto está cubierto, a su vez, por mantos lávicos que presentan brechamiento mecánico, con clastos de color verde, con pátina rojiza y minerales secundarios. El cemento de la brecha está constituido mayoritariamente por venas portadoras de carbonatos, minerales del grupo de la sílice y zeolitas tipo dachiardita (primera mención en América del Sur por Vattuone, M.E. y Latorre, C., 2002b; Vattuone, M.E. *et al.* 2006a) y mordeanita. Los mantos dacíticos-andesíticos se apoyan en discordancia angular sobre rocas volcánicas más antiguas de composición basáltico-andesíti-

ca, que en el sector estudiado, fueron datadas en 252 ± 10 Ma. por el método K/Ar en roca total (Vattuone, M.E. y Latorre, C. 2004).

De acuerdo con Vattuone, M.E. *et al.* (2006a), las asociaciones minerales que acompañan a la dachiardita sugieren la existencia de cuatro etapas de metamorfismo de muy bajo grado, en orden decreciente de temperatura, de las cuales las etapas II y III corresponden a la facies de zeolita.

En menor proporción, existen indicios de tipo diagenético vinculados a niveles de tobas neógenas de la *Formación Ñirihuau*, como los que describieron Spalletti, L.A. e Iñiguez Rodríguez, A.M. (1986) en las piroclastitas de Mallín Ahogado, en Cerro Otto, en Cerro Carbón, Ñorquincó, Río Azul y Cholila.

Tabla 2. Localidades donde yacen las principales manifestaciones de zeolitas naturales de la República Argentina, ordenadas por provincias geopolíticas y por fajas litogenéticas.

TABLA 2. LOCALIDADES DONDE YACEN LAS PRINCIPALES MANIFESTACIONES DE ZEOLITAS NATURALES DE LA REPÚBLICA ARGENTINA, ORDENADAS POR PROVINCIAS GEOPOLÍTICAS Y POR FAJAS LITOGÉNÉTICAS

LOCALIDADES	TIPO DE DEPÓSITO	ROCAS ENCAJANTES	FAJA LITOGÉNÉTICA	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS
PROVINCIA DE MISIONES				
Cantera Freyer, El Dorado	Hidrotermal	Basaltos (F. Serra Geral)	Volcanitas del rift cretácico	Latorre, C. y Vattuone, M.E. (1985), Cortelezzi, C. <i>et al.</i> (1987)
PROVINCIA DE CORRIENTES				
Área Garruchos-Garabí (Río Uruguay)	Hidrotermal	Basaltos (F. Serra Geral)	Volcanitas del rift cretácico	Iñiguez Rodríguez, A.M. (1979)
PROVINCIA DE LA RIOJA				
Cantera El Toba-El Diaguita	Diagenético	Tobas (F. Los Llanos)	Depósitos de cuencas neógenas	Agosto, F. <i>et al.</i> (2005), Carrizo, R. <i>et al.</i> (2006)
Agua Blanca, El Médano, Represa El Mollar (Patquía-Paganzo)	Diagenético	Tobas (F. Los Llanos)	Depósitos de cuencas Neógenas	Carrizo, R. <i>et al.</i> (2006)
PROVINCIA DE SAN JUAN				
Río Blanco, Ullum	Hidrotermal	Pórfiros dacíticos miocenos	Volcanitas de arco	Lanzilotta, I. <i>et al.</i> (2002)
PROVINCIA DE SAN LUIS				
Río Virorco	Pegmatítico	Pegmatita granítica Virorco	Basamento ordovícico-silúrico	Galliski, M. <i>et al.</i> (2012)
PROVINCIA DE CÓRDOBA				
Cantera Reducción, Villa Allende	Hidrotermal	Brecha de anfibolita	Basamento ordovícico-silúrico	Gay, H. y Galliski, M. (1976)
Comechingones	Pegmatítico	Pegmatita granítica Ángel	Basamento ordovícico-silúrico	Demartis, M. <i>et al.</i> (2014)
Cerro La Madera	Hidrotermal	Diques pegmatoides ijolíticos en un domo nefelinítico cretácico	Volcanitas del rift cretácico	Galliski, M. <i>et al.</i> (1992, 1996)
Cerro La Madera	Hidrotermal	Volcanitas básicas nefelínicas	Volcanitas del rift cretácico	Montenegro, T. y Quenardelle, S. (2000)
La Granja, Sierras Chicas	Hidrotermal	Areniscas rojas (Formación Saldán)	Volcanitas del rift cretácico	Piovano, E. <i>et al.</i> (1993)
Sierra de Los Cóndores	Hidrotermal	Traquitas alcalinas (Volcanitas Rumipalla)	Volcanitas del rift cretácico	Lagorio, S. y Montenegro, T. (1996)

LOCALIDADES	TIPO DE DEPÓSITO	ROCAS ENCAJANTES	FAJA LITOGÉNICA	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS
PROVINCIA DE MENDOZA				
Malargüe	Hidrotermal	Basaltos	Volcanitas de arco	Morello, O. (1994)
Bajada Caracoles -Los Volcanes	Hidrotermal	Tobas dacíticas terciarias (F. Huincán)	Volcanitas de arco	Bengochea, L. <i>et al.</i> (1997)
Cerro Jarilloso, Llancanelo	Hidrotermal	Lapillitas y tobas de depósito hidroclástico cenozoico (Payunia)	Volcanitas de retroarco	Risso, C. <i>et al.</i> (2008), Di Tommaso, I. <i>et al.</i> (2011)
PROVINCIA DE NEUQUÉN				
Añelo	Diagenético	Niveles de bentonita (F. Allen)	Depósitos marinos y litorales del Cretácico-Terciario	Impiccini, A. (1993, 1995), Valles, J. e Impiccini, A. (1994 y 1996)
Cerro China Muerta, Catán Lil	Diagenético Hidrotermal	Sedimentitas y basaltos olivínicos	Volcanitas de arco	Di Paola, E.C. (1965), Cortelezzi, C. (1973), Cortelezzi, C. y Musacchio, E. (1973)
Mina Naunauco, Chos Malal	Hidrotermal	Andesitas que intruyen al Grupo Mendoza	Volcanitas de arco	Maiza, P. y Hayase, K. (1975), Mas, G. y Bengochea, L. (1982)
Alumine, Rucachoroi	Hidrotermal	Volcanitas jurásicas y cretácicas (F. Aluminé) y basaltos miocenos (F. Rancahue)	Volcanitas de arco	Latorre, C. <i>et al.</i> (1990), Vattuone, M.E. (1990); Vattuone, M.E. y Latorre, C. (1990); Latorre, C. y Vattuone, M.E. (1996); Vattuone, M.E. <i>et al.</i> (1996b); Lagorio, S. <i>et al.</i> (2001); Buceta, M.G. <i>et al.</i> (2006); Gallegos, E. <i>et al.</i> (2008).
Collón Cura	Hidrotermal	Basaltos del Oligoceno (F. Collón Cura)	Volcanitas de arco	Latorre, C. y Vattuone, M.E. (1994b)
Mina Tres Picos, Junín de los Andes	Hidrotermal	Toba andesítica	Volcanitas de arco	Hayase, K. <i>et al.</i> (1974)
Pilo Lil, Junín de los Andes	Hidrotermal	Basaltos y andesitas del Mioceno (F. Chimehuin y equivalentes)	Volcanitas de arco	Vattuone, M.E. <i>et al.</i> (1999); Vattuone, M.E. <i>et al.</i> (2006a; 2007b; 2008)
Junín de los Andes	Hidrotermal	Basaltos y andesitas del Mioceno (F. Chimehuin y equivalentes)	Volcanitas de arco	Vattuone, M.E. <i>et al.</i> (1999); Vattuone, M.E. <i>et al.</i> (2006a; 2007b; 2008)
Pio Proto, San Martín de los Andes, Cerro Chapelco	Hidrotermal	Basaltos paleógenos (Serie Andesítica)	Volcanitas de arco	Latorre, C. y Vattuone, M.E. (1990), Vattuone, M.E. y Latorre, C. (1994); Vattuone, M.E. <i>et al.</i> (1997; 1999; 2001c); Vattuone, M.E. y Tourn, S. (2002)

LOCALIDADES	TIPO DE DEPÓSITO	ROCAS ENCAJANTES	FAJA LITOGÉNICA	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS
PROVINCIA DE NEUQUÉN (cont.)				
Lagos Falkner y Meliquina, Paso del Córdoba	Hidrotermal	Andesitas y tufitas paleógenas (Serie Andesítica)	Volcanitas de arco	Mas, G. <i>et al.</i> (1990) Latorre, C. y Vattuone, M.E. (1995); Vattuone, M.E. <i>et al.</i> (1996a)
Confluencia	Hidrotermal	Basaltos y andesitas terciarias (Serie Andesítica)	Volcanitas de arco	Vattuone, M.E. <i>et al.</i> (2001a,b, 2007a)
Villa La Angostura, Brazo Huemul	Hidrotermal	Basaltos jurásicos (F. Montes de Oca), granitoides cretácicos (F. Los Machis), basaltos y andesitas paleógenas (Serie Andesítica)	Volcanitas de arco	Latorre, C. y Vattuone, M.E. (1994a); Leal (1999); Depine, G. <i>et al.</i> (2003); Gargiulo, M.F. (2005 y 2006); Gargiulo, M.F. y Vattuone, M.E. (2008)
Localidad de Pichaihue	Hidrotermal	Intrusivos hipabisales (Diques de Colipilli)	Volcanitas de arco	Mateo Fernández Caso <i>et al.</i> (2010)
Volcán Copahue	Hidrotermal	Andesitas y andesitas basálticas	Volcanitas de arco	Mas, G. <i>et al.</i> (1996, 1999)
Manifestación Los Tachos, Cerro Domuyo	Hidrotermal	Tobas y aglomerados andesíticos eocenos (F. Invernada Vieja)	Volcanitas de arco	Cócola, M.A. <i>et al.</i> (2010)
PROVINCIA DE RÍO NEGRO				
Bajo del Ortiz (desembocadura del Ao. Pichi Picún Leufú)	Diagenético	Areniscas, limonitas, arcilitas, calizas jurásicas	Depósitos de rift jurásicos	Di Paola, E. C. (1965)
Mina La Alegría, Los Menucos	Hidrotermal	Riolita (F. Sierra Colorada)	Depósitos de rift jurásicos	Cortelezzi, C. (1966), Pén-dola, H. y Latorre, C. (1975)
Minas Boccadirio, Navidad 64, María Isabel Este, San Antonio	Hidrotermal	Pórfiro riolítico (F. Marifil)	Depósitos de rift jurásicos	Aliotta, G. (1999)
Lago Pellegrini	Diagenético	Piroclastitas con niveles de bentonita (F. Allen) y fangolitas de las formaciones Jagüel y Roca	Depósitos marinos y litorales del Cretácico-Terciario	Impicini (1993, 1995), Musso, T. <i>et al.</i> (2012)
Mallín Ahogado, Río Azul	Diagenético	Piroclastitas (F. Ñirihuau)	Depósitos de cuencas neógenas	Spalletti, L.A. e Iñiguez Rodríguez, A.M. (1986)
Cerro Otto, Cerro Carbón	Diagenético	Piroclastitas (F. Ñirihuau)	Depósitos de cuencas neógenas	Spalletti, L.A. e Iñiguez Rodríguez, A.M. (1986)
Ñorquincó	Diagenético	Piroclastitas (F. Ñirihuau)	Depósitos de cuencas neógenas	Spalletti, L.A. e Iñiguez Rodríguez, A.M. (1986)
Valle del río Alto Chubut	Hidrotermal	Andesitas, brechas andesíticas y tobas (Serie Andesítica)	Volcanitas de arco	González Bonorino, F. (1944)

LOCALIDADES	TIPO DE DEPÓSITO	ROCAS ENCAJANTES	FAJA LITOGÉNICA	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS
PROVINCIA DE CHUBUT				
Cañadón Hondo	Diagenético	Arcillas bentónicas (G. Sarmiento)	Depósitos marinos y litorales del Cretácico-Terciario	Mason, B. y Sand, S. (1960)
Cerro Melillán	Diagenético	Tobas (G. Chubut)	Depósitos continentales cretácicos	Vilela, C.R. (1952)
Río Senguerr	Diagenético	Tobas y areniscas (formaciones Bajo Barreal y Castillo del G. Chubut)	Depósitos continentales cretácicos	Teruggi, M. (1962)
Laguna Colorada	Diagenético	Tobas y chonitas de la F. Cerro Barcino (G. Chubut)	Depósitos continentales cretácicos	Fuente, A. y Gayone, M.R. (1999)
Gastre	Diagenético	Areniscas volcánicas (F. Angostura Colorada)	Depósitos continentales cretácicos	Zalba, P. <i>et al.</i> (2000)
Sarmiento	Diagenético	Toba riolítica de la F. Castillo (G. Chubut)	Depósitos continentales cretácicos	Zunino, J. <i>et al.</i> (2005)
Los Altares-Las Plumas	Diagenético	Tobas del Miembro Cerro Castaño, F. Cerro Barcino (G. Chubut)	Depósitos continentales cretácicos	Zalba, P. <i>et al.</i> (2011)
Cholila	Diagenético	Piroclásticas (F. Ñirihuau)	Depósitos de cuencas neógenas	Spalletti, L.A. e Iñiguez Rodríguez, A.M. (1986)
El Molle	Hidrotermal	Basaltos y diques andesíticos (F. Tres Picos Prieto)	Volcanitas de arco	Vattuone, M.E. y Latorre, C. (1999); Vattuone, M.E. <i>et al.</i> (2000b)
Futalaufquen, Cholila, Nahuel Pan	Hidrotermal	Volcanitas cretácicas (F. Divisadero)	Volcanitas de arco	Vattuone, M.E. <i>et al.</i> (2000a, 2002, 2005, 2006a); Vattuone, M.E. y Latorre, C. (2002a, b)
Paso de Indios	Hidrotermal	Andesitas jurásicas (F. Lonco Trapial)	Volcanitas de arcos	Massaferro, G. y Haller, M. (2004)
Sarmiento (cerros Los Leones, Solo Negro, Cresta-Puricelli, entre otros)	Magmático, Hidrotermal	Sienitas nefelínicas, gabros, monzogabros con nefelina, basanitas, (Complejo Alcalino San Bernardo)	Volcanitas e intrusivos de retroarco	Teruggi, M. (1964), Viviers, M.C. (1970), Pezzutti, N.E. y Villar, L.M. (1978), Menegatti, N. <i>et al.</i> (2014)
Marra-Có	Hidrotermal	Basalto eoceno (Basalto Pilquiniyeu)	Volcanitas e intrusivos de retroarco	Leal, P. <i>et al.</i> (2016)

LOCALIDADES	TIPO DE DEPÓSITO	ROCAS ENCAJANTES	FAJA LITOGÉNICA	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS
PROVINCIA DE SANTA CRUZ				
Anfiteatro Picó	Diagenético	Tobas (Formación La Matilde)	Depósitos de rift jurásicos	Andreis, R. e Iñiguez Rodríguez, A.M. (1968)
Cerro Castillo	Diagenético	Tobas jurásicas	Depósitos de rift jurásicos	Cortelezzi, C.R. y Mussachio, E.A. (1973)
Lote 18	Diagenético	Tobas y tufitas F. Bajo Grande (G. Bahía Laura)	Depósitos de rift jurásicos	Cravero, M.F. y Domínguez, E. (1993)
Cerro Madre e Hija	Hidrotermal	Andesitas y brechas andesíticas (Formación Bajo Pobre)	Depósitos de rift jurásicos	Aliotta, G. <i>et al.</i> (1996)
PROVINCIA DE TIERRA DEL FUEGO, ANTÁRTIDA E ISLAS DEL ATLÁNTICO SUR				
Isla Vega (Antártida)	Hidrotermal	Basaltos terciarios (Grupo Volcánico de la Isla Jaime Ross)	Volcanitas de arco	Massaferro, G. y Lagorio, S. (1994)
Isla Jaime Ross (Antártida)	Hidrotermal	Basaltos miocenos-holocenos (Grupo Volcánico de la Isla Jaime Ross)	Volcanitas de arco	Montenegro, T. (2013)

MINERÍA

Actualmente, la minería de zeolitas en Argentina se está llevando a cabo en la provincia de La Rioja, en el Departamento Independencia, donde se localizan mineralizaciones estratiformes a estratoligadas vinculadas a las sedimentitas terciarias de la cuenca de Pagancillo. Se explotan principalmente a través de laboreos mineros a cielo abierto y, en menor medida, mediante galerías.

Se destacan la Mina Anita y las canteras El Toba-El Diaguita, enclavadas en las rocas de la *Formación Los Llanos*. Hay otros laboreos mineros en las localidades de Agua Blanca (figura 16), El Médano y la represa El Mollar, en las que predominan litotipos de la mencionada formación.

Figura 16. Niveles de tobas terciarias zeolitizadas de la Formación Los Llanos, pertenecientes al sector minero Agua Blanca (La Rioja) (imágenes tomadas de Carrizo, R. *et al.* 2006).



Mina Anita (localidad de Aguango, provincia de La Rioja):

Pertenece a la empresa C.M.A. (Compañía Minera Argentina). Las zeolitas que se explotan y comercializan son de la especie clinoptilolita (figura 15).

La mina cuenta con beneficio de parrillado en cantera, y trabaja conjuntamente con el Servicio Geológico Minero Argentino (SEGEMAR) y el Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA), dentro del programa de remineralización de suelos.

Cantera El Toba-El Diaguita:

Está situada 7 km al este de la localidad de Paganzo, provincia de La Rioja, en las cercanías a la ruta nacional N° 150. Su explotación está a cargo de la empresa Lir-Fer Construcciones S.R.L.

EXPLOTACIÓN

Si bien son numerosos los sectores donde se ha identificado y reconocido la presencia de zeolitas, muchas de estas manifestaciones, en cambio, son de escaso volumen y baja ley, por estar vinculadas a rocas ígneas y metamórficas. Probablemente el factor que más afecta a estos recursos es la falta de una adecuada valoración de su potencialidad, provocado por la ausencia de estudios técnicos específicos.

En la actualidad, la explotación de las zeolitas naturales en la República Argentina no se desarrolla adecuadamente, ya que son pocos los yacimientos activos o cuya actividad pueda considerarse realmente sostenible. Entre estos yacimientos se hace mención a los relacionados con las sedimentitas terciarias de la cuenca de Pagancillo y su equivalente oriental en la provincia de San Juan, en las inmediaciones de la localidad de Usno (concesión de la Empresa C.M.A), y en la Sierra de Mogna, Departamento de Jachal, cuya concesionaria es la empresa E.M.S.A. (Explotaciones Mineras Sudamericanas S.R.L.).

Como ya se mencionó previamente en el apartado de Minería, la empresa C.M.A. es actualmente la encargada de la explotación de Mina Anita, en la localidad de Aguango; mientras que la empresa Lir-Fer Construcciones S.R.L. explota las canteras El Toba y El Diaguita, en la localidad de Paganzo. Ambas localidades pertenecen al Departamento Independencia de la provincia de La Rioja.

La ausencia de las zeolitas en la oferta de minerales industriales que proporciona el Servicio Geológico Minero Argentino (SEGEMAR), y por otro lado, la falta de registros de su explotación en minas y canteras del Instituto Nacional de Estadísticas y Censos (INDEC) en los informes de los años 2008 y 2009, son claras evidencias de que la explotación de zeolitas no se ha desarrollado en todo su potencial. Asimismo, conforme al registro de las exportaciones de los años 2011 y 2012, también suministrado por el INDEC, no figura la exportación de zeolitas ni sus productos derivados. Sin embargo, la empresa C.M.A. informó sobre la exportación de clinoptilolita procedente de Mina Anita a Brasil, Perú, Uruguay y Bolivia, para diferentes usos.

En 2011, el SEGEMAR impulsó la explotación de zeolitas en la localidad de Paganzo, provincia de La Rioja, para su aplicación en la industria y en la actividad agropecuaria.

En este sentido, los diarios *El Inversor Energético y Minero*, *El Independiente* y *Nueva Rioja* de Agosto de 2011, publicaron que en la provincia de La Rioja está previsto optimizar la explotación de zeolitas para su empleo en la agricultura y en la industria química. Indicaron también el lanzamiento del proyecto Zeolita Utilización Sustentable (ZeUS), a cargo de la organización no gubernamental Centro Ambiental Argentino (CambiAr). Se trata de un proyecto abarcativo relacionado con la minería sustentable, que considera la zeolita como un mineral estratégico para el desarrollo de la provincia.

El emprendimiento plantea la necesidad de realizar una tipificación de los yacimientos de esta provincia, como paso previo a una serie de actividades relacionadas con diferentes propuestas inclusivas para las comunidades adyacentes a los yacimientos.

Asimismo, el proyecto ZeUS prevé la caracterización de los recursos de zeolitas disponibles con el aval del SEGEMAR, junto con la implementación de una evaluación estratégica del entorno ecológico y la instrumentación de los pertinentes estudios de impacto ambiental en las zonas productivas implicadas. También estipula la gestión de un yacimiento modelo con el aporte de una cooperativa minera local, e incluye actividades de investigación científica y desarrollo tecnológico junto con la Universidad Nacional de La Rioja (UNLaR), un plan de aplicación de la zeolita en el sector agrícola a cargo del Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA), con la colaboración del Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI) y el Ministerio de Defensa de la Unión de Naciones Suramericanas (UNASUR). En su etapa inicial, también incluye la colaboración internacional de instituciones científico-tecnológicas de Uruguay y Cuba.

APLICACIONES DE LAS ZEOLITAS NATURALES EN ARGENTINA

A pesar de que la industria de las zeolitas naturales en Argentina está en sus etapas iniciales, las investigaciones están orientadas al desarrollo de productos para tres mercados distintos: 1) filtros o aditivos para tratamiento de gases o líquidos, 2) agroindustria y 3) otros usos industriales.

Productos para filtros o aditivos para tratamiento de gases o líquidos:

Es el uso más difundido de las zeolitas que se explotan actualmente. Sin embargo, el potencial del material en producción es aún objeto de numerosas investigaciones orientadas a optimizar sus aplicaciones. Estos trabajos están dirigidos a favorecer el empleo de la materia prima zeolítica en la reducción de la concentración de contaminantes en aguas naturales, en efluentes industriales, en aguas residuales o en cualquier otro fluido susceptible de remediación, para disminuir su impacto en el medio ambiente. Muchos de estos ensayos aún se encuentran en fase experimental, sin embargo, prometen buenos resultados, especialmente los de absorción de zinc, cobre, arsénico y plomo en soluciones acuosas, gracias a la capacidad de intercambio catiónico de estos minerales.

Deben destacarse dos aplicaciones: por un lado, la remoción de arsénico mediante la capacidad de adsorción de las zeolitas, que es una de las líneas de desarrollo más prometedoras y necesarias debido al elevado contenido de este elemento en muchos acuíferos del país. La ingesta de aguas contaminadas por arsénico produce el *Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico* (HACRE). En este sentido existen estudios sobre zeolitas modificadas (Ruggieri, F. *et al.* 2008; Camerotto Andreani, P. *et al.* 2014) y otros orientados a su uso

en estado natural, con resultados prometedores (Camerotto Andreani, P. *et al.* 2014). El material analizado procede de los yacimientos de San Juan y de los concentrados de zeolitas obtenidos en las explotaciones de la Cordillera Patagónica.

La otra aplicación de particular interés es la extracción de glifosato de los medios acuosos. El glifosato es un herbicida de amplio espectro, sistémico, postemergente, con fitotoxicidad sobre plantas anuales y perennes. Su utilización genera cantidades importantes de aguas residuales que representan un peligroso pasivo ambiental. Trinelli, M. (2011); Trinelli, M. *et al.* (2012) y Restuccia, S. *et al.* (2011) han obtenido resultados alentadores en la remediación utilizando la capacidad de adsorción de las zeolitas naturales.

Productos para la agroindustria:

El Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI) está llevando a cabo estudios de especies de zeolitas naturales para su aplicación en la agricultura y en la industria química, encaminados especialmente a aumentar la eficiencia de los fertilizantes nitrogenados, y obtener altos rendimientos con menores dosis de nitrógeno (Soca, *et al.* 2004; Millán, G. *et al.* 2008). En este sentido, se ha observado que el aporte de nitrógeno con soporte de clinoptilolita permite aumentar la eficiencia del uso de fertilizantes nitrogenados, en comparación con la fertilización a base de urea que se aplica actualmente a escala extensiva (Millán, G. *et al.* 2008). Al mismo tiempo, el agregado de zeolitas no sólo permite mejorar la eficiencia de estos fertilizantes, sino que también reduce notablemente los niveles de nitrógeno residual que provocan la contaminación de los acuíferos (Civeira, G. y Rodríguez, M.B. 2011).

Otra de las aplicaciones de las zeolitas consiste en la adsorción de etileno en la agricultura (Munizza, G. *et al.* 2007). El etileno es responsable de la descomposición de pigmentos clorofílicos, la caída de hojas y la maduración de los frutos. Los resultados de la adsorción de etileno son prometedores especialmente cuando se emplea la clinoptilolita modificada con potasio, extraída de los yacimientos de Mendoza (Munizza, G. *et al.* 2007).

El potencial uso de zeolitas naturales como catalizadores de rocas fosfáticas poco reactivas aún se encuentra en desarrollo. Con esta aplicación, menos conocida en el campo de la agronomía, se demostró que la mezcla de rocas fosfáticas y zeolitas naturales de los yacimientos de la provincia de La Rioja mejora la efectividad del fosfato natural en la agricultura, así como la recuperación del fósforo por el raigrás (Torres Duggan, M. *et al.* 2016, Torres Duggan, M. 2017).

Más recientemente, se están desarrollando trabajos orientados al uso de las zeolitas junto con residuos orgánicos de *feed lot*, como recurso sumamente valioso para la mejora de la fertilidad del suelo y el aporte de nutrientes. Las mezclas de zeolitas y *feed lot* constituyen enmiendas órgano-zeolíticas con gran potencial de aplicación en el ámbito local, si se tiene en cuenta la disponibilidad de sus yacimientos y la creciente generación de estiércoles y efluentes derivados de los sistemas intensivos de producción. La aplicación de estas mezclas constituye una herramienta muy efectiva para mejorar la retención y disponibilidad de agua para las plantas (Torres Duggan, M. *et al.* 2017; Torres Duggan, M. 2017).

Otros usos industriales en etapa de desarrollo:

Las zeolitas naturales de Argentina son empleadas como aditivos en la fabricación de pinturas para cielo raso (Zalba, P. *et al.* 2003, 2009), donde sus prestaciones se ven incrementadas debido a su capacidad de absorción. Zalva, P. *et al.* (2009) probaron que las pinturas con agregado de clinoptilolita incrementan su capacidad de absorción de humedad y gases de amoníaco.

Numerosos investigadores estudian el uso de las zeolitas como aditivos aglomerantes para concretos. Bonavetti, V. *et al.* (2016) lograron elaborar una mezcla cementicia compuesta por concreto y mordenita que requiere mayor volumen de agua y registra reacciones puzolánicas con la cal, con la formación de productos estables y prácticamente insolubles.

Estudios similares fueron realizados por Raggiotti *et al.* (2015) y Locati *et al.* (2015), quienes emplearon zeolitas de la serie clinoptilolita-heulandita de La Rioja para la fabricación de concreto. Según sus resultados, el empleo de estas menas mejora las propiedades estructurales del concreto, a la vez que permite reducir la cantidad de cemento e inhibe las reacciones álcali-sílice (ASR).

Finalmente, es importante resaltar que las zeolitas naturales utilizadas para los diferentes ensayos son de la variedad clinoptilolita, procedente de Paganzo y Anguango (provincia de La Rioja), de Usno (provincia de San Juan) y de San Rafael (provincia de Mendoza). En cambio, la zeolita de tipo estilbita yace en las inmediaciones de Cerro Cóndor-Gastre, en la provincia de Chubut.

PERSPECTIVAS DEL MERCADO DE LAS ZEOLITAS NATURALES EN ARGENTINA

La potencialidad tecnológica de estos recursos en Argentina no ha sido analizada de forma integral y completa, como para tener una idea concreta de los sectores que pueden ser explotados.

Por el momento, los yacimientos con probado potencial económico son los que se encuentran en explotación en la provincia de La Rioja. Estos recursos fueron analizados mediante diferentes ensayos físicos y químicos, y se evaluaron sus propiedades estructurales, térmicas, sorbitivas y de intercambio catiónico. La homogeneidad del mineral en los diferentes yacimientos y manifestaciones, además del tipo microestructural que determina la selectividad de cationes grandes, ha permitido poner en marcha varios proyectos experimentales para la aplicación de las zeolitas en procesos dirigidos a la preservación del medio ambiente, así como a la reposición de suelos empobrecidos por el uso intensivo de fertilizantes portadores de nitrógeno, potasio y otros nutrientes (Agosto, F. *et al.* 2005).

También se han mencionado yacimientos de zeolitas naturales en el norte de la provincia de Mendoza (Munizza *et al.* 2007) y en la provincia de Salta (Civeira, G. INTA Com. Pers), destinadas a estudios experimentales, fundamentalmente de tipo agrícola, para la mejora de la eficiencia de los fertilizantes nitrogenados, la retención de agua en el suelo o como sustratos para viveros y plantas ornamentales.

Las aplicaciones de las zeolitas naturales de Argentina en el sector agrícola son de tipo experi-

mental, y aún no han sido empleadas en la agricultura extensiva de cultivos de granos, como la soja y el maíz. Aunque pudiesen ser aplicadas con presumible éxito en el desarrollo de actividades agropecuarias, se prevé que su uso como sustratos en viveros podría ser de más amplia distribución en el país. Sin embargo, en la actualidad estas aplicaciones son incipientes, y su estudio se lleva a cabo mediante proyectos de investigación desarrollados por el INTA, el INTI, la Universidad Nacional de La Plata, la Universidad de Buenos Aires, el SEGEMAR y las empresas DIATEC S.A., C.M.A. (Compañía Minera Argentina) y E.M.S.A. Explotaciones Mineras Sudamericanas S.R.L.

Las manifestaciones de zeolitas en las demás provincias de la República Argentina no se encuentran en explotación, y su potencial está aún en estudio. Sin embargo, se pueden pronosticar buenas perspectivas para el futuro, una vez que sean implementadas de manera más intensiva para diferentes y variados usos.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al Lic. José Luis Parra, de la Compañía Minera Argentina (C.M.A.); al Lic. Alejandro Fernández y a la Lic. Eva Donnari, del SEGEMAR; a la Lic. María Cecilia Ubaldón, del SEGEMAR, Delegación Esquel; a la Dra. Patricia Zalba, de la Universidad Nacional de La Plata; al Lic. Claudio Iglesias, de la Empresa Piedra Grande S.A.; a la Dra. Silvina Marfil, de la Universidad Nacional del Sur, y a la Ing. Gabriela Civeira, del INTA, por brindarnos amablemente toda la información solicitada.

BIBLIOGRAFÍA

- Agosto, F., Canafoglia, M. E., de Barrio, R., Cabello, C., Schalamuk, I., Minelli, G. y Botto, I. L. (2005). Depósitos tobáceos terciarios zeolitizados del área de Paganzo (Provincia de La Rioja). Su potencialidad tecnológica. *16° Congreso Geológico Argentino*, Actas: 847-854. La Plata, Argentina.
- Aliotta, G. (1999). Yacimientos de fluorita de Río Negro y Chubut. Recursos Minerales de la República Argentina (Ed. E. O. Zappettini), *Instituto de Geología y Recursos Minerales SEGEMAR*, Anales 35: 1239-1247, Buenos Aires.
- Aliotta, G., Garrido, M., Gómez, C. y Luna, L. (1996). Estudio de ceolitas de la zona de "Madre e Hija" (Santa Cruz). *III Reunión de Mineralogía y Metalogenia*. Instituto de Recursos Minerales, UNLP. Publicación 5: 9-16.
- Alric, V. y Massafiero, G. (2017). Edad y naturaleza del magmatismo básico eoceno de los alrededores de la Meseta del Canquel. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 74(2). 274-282.
- Álvarez, P.P. (1996). Bioestratigrafía del Jurásico Inferior de la Cuenca de La Ramada, Alta Cordillera de San Juan (Argentina). *Revista Española de Paleontología*, 11 (1): 35-47.
- Álvarez, P. y Hernández, C. (1975). Yacimientos de tobas volcánicas en el Dpto. Independencia, pedanía Iglesia: canteras El Toba y El Diaguita, La Rioja. *Dirección Provincial de Minería de La Rioja*. Informes Inéditos N° 252 y 1285.
- Andreis, R. e Iñiguez Rodríguez, A.M. (1968). Clinoptilolita de la Formación La Matilde (Jurásico Superior) Provincia de Santa Cruz. Facultad de Ciencias Naturales y Museo, Universidad Nacional de La Plata. *Revista del Museo de La Plata (Nueva Serie), Sección Geología*. Tomo VI: 221-234.
- Anselmi, G., Panza, J., Cortés, J y Ragona, D. (2000). Hoja Geológica 4569-II El Sombrero, Provincia del Chubut. *Instituto de Geología y Recursos Minerales, Servicio Geológico Minero Argentino*. Buenos Aires, Argentina. Boletín 271, 70 pp.
- Anthony J.W., Bideaux R.A., Bladh K.W. y Nichols M.C., (1995). *Handbook of Mineralogy*. Volume II: Silicates, Mineral Data Publishing. Tucson, Arizona, EEUU.
- Aragón, E., D'Eramo, F., Castro, A., Pinotti, L., Brunelli, D., Rabbia, O., Rivalenti, G., Varela, R., Spakman, W., Demartis, M., Cavarozzi, C.E., Aguilera, Y.E., Mazzucchelli, M. y Ribot, A. (2011). Tectono-magmatic response to major convergence changes in the North Patagonian suprasubduction system; the Paleogene subduction–transcurrent plate margin transition. *Tectonophysics*, 509: 218–237.
- Aragón, E., Pinotti, L., D'Eramo, F., Castro, A., Rabbia, O., Coniglio, J., Demartis, M., Hernando, I., Cavarozzi, C.E. y Aguilera, Y.E. (2013). The Farallon-Aluk ridge collision with South America: implications for the geochemical changes of slab window magmas from fore- to back-arc. *Geosciences Frontiers*, 4, 377–388.
- Ardolino, A. y Franchi, M. (1993). El volcanismo cenozoico de la Meseta de Somún Curá, provincias de Río Negro y Chubut. *12° Congreso Geológico Argentino*, Actas 4: 225-235, Mendoza.
- Ardolino, A., Busteros, A., Cucchi, R., Franchi, M., Lema, H. y Remesal, M. (1995). Cuerpos alcalinos básicos paleógenos del sur de Somún Curá (Argentina) y su marco estratigráfico. *Asociación Paleontológica Argentina, Publicación Especial N° 3*: 7-22. Buenos Aires.

- Baldwin, J.L. (1944). Tupungato oil field, Mendoza, Argentina. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 28: 1455-1484.
- Bechis, F., Encinas, A., Concheyro, A., Litvak, V.D., Aguirre-Urreta, B., Ramos, V.A., (2014). New age constraints for the Cenozoic marine transgressions of northwestern Patagonia, Argentina (41–43 S): paleogeographic and tectonic implications. *Journal of South American Earth Science*, 52, 72–93.
- Beltrando, M., Hermann, J., Lister, G. y Compagnoni, R. (2007). On the evolution of orogens: Pressure cycles and deformation mode switches. *Earth and planetary Sciences Letters*, 256: 372-388.
- Bengochea, L., Mas, G., Maiza, P. J. y Bengochea, J. D. (1997). Mordenite occurrence in the Mendoza Province, Argentina. 5th International Conference on the Occurrence, Properties, and Utilization of Natural Zeolites. Naples, Italy. *Book of Abstracts*: 63-64.
- Bodenbender, G. (1911). Constitución geológica de la parte meridional de La Rioja y regiones limítrofes, República Argentina. *Boletín de la Academia Nacional de Ciencias*. 19: 5-220.
- Boekhout, F., Spikings, R., Sempere, T., Chiaradia, M., Ulianov, A. y Schaltegger, U. (2012). Mesozoic arc magmatism along the southern Peruvian margin during Gondwana breakup and dispersal. *Lithos*, 146: 48-64.
- Bonavetti V., Rahhal V., Locati F., Irassar F., Marfil S., Maiza P. (2016). Utilización de ceolitas naturales como puzolanas. *7° Congreso Internacional y 21° Reunión Técnica de la Asociación Argentina de Técnica del Hormigón*, Acta: 481-487.
- Brodtkorb, M. y Pezzutti, N. (1973). Hallazgo de laumontita en la asociación fluorita-zeolita. *5° Congreso Geológico Argentino*, 1: 85-89.
- Brodtkorb, M., Vattuone, M.E, Pezzutti, N., Latorre, C. y Morello, O. (2007). Las Especies Minerales de la República Argentina. Tomo III, Clase 9: Silicatos, 9.G.: Tectosilicatos con H₂O zeolítica, Familia Zeolitas: 111-141, *Asociación Mineralógica Argentina, Buenos Aires, Argentina*.
- Buceta, M.G., Vattuone, M.E, y Latorre, C. (2006). Hallazgo de estellerita en rocas de la Serie Andesítica, en las cercanías de la localidad de Aluminé, Neuquén. *8° Congreso de Mineralogía y Metalogenia. Buenos Aires, Argentina*. 43-46.
- Busteros, A.G. y Lapidó, O. (1983). Rocas Básicas en la vertiente noroccidental de la meseta del lago Buenos Aires, provincia de Santa Cruz. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 38: 427-436.
- Carrizo, R., Donnari, E., Marcos, O. y Prieri, A. (2006). Potencial Geológico-Minero de Ceolitas Sedimentarias en el Distrito Paganzo. Provincia de La Rioja, República Argentina. Serie Contribuciones Técnicas Recursos Minerales. *Instituto de Geología y Recursos Minerales, Servicio Geológico Minero Argentino. Buenos Aires, Argentina*. N°29. 34pp.
- Casanova, M. (1931). Apuntes petrográficos sobre los terrenos atravesados por los pozos de Comodoro Rivadavia y sus alrededores. *1° Reunión Nacional de Geografía (YPF)*. Buenos Aires, Argentina. 39 pp.
- Camerotto Andreani, P.A., Leal, P.R., Rodríguez, A.V., Rodríguez, A.I., Llano, J., dos Santos Afonso, M. y Trinelli, M.A. (2014). Adsorptive Removal Of Arsenic From Waters Using Natural and Modified Argentinean Zeolites. *Congreso de Ciencias Ambientales-COPIME. 711-713. Buenos Aires*. (ISSN: 2154-6568. ISBN: 978-1-138-00141-1.)
- Cazau, L., Cortiñas, J., Reinante, S, Asensio, M., Bechis, F. y Apreada, A. (2005). Cuenca de Ñirihuau. En Chebili, G., Cortiñas, J.S., Spalletti, L.A., Legarreta, L y Vallejo, E.L. (Eds.):

- Simposio frontera Exploratoria de la Argentina. *6° Congreso de Exploración y Desarrollo de Hidrocarburos*, Actas: 251-274.
- Charrier, R. (1979). El Triásico de Chile y regiones adyacentes de Argentina: una reconstrucción paleogeográfica y paleoclimática. *Comunicaciones*, 26: 1-37. Santiago, Chile.
- Chelotti, L., Vietto, M., Calegari, R. y Bitschene, P. (1996). Emplazamiento de cuerpos subvolcánicos de composición básica alcalina en el área Romberg-Wenceslao, Cuenca Golfo San Jorge, Argentina. *13° Congreso Geológico Argentino y 3° Congreso de exploración de Hidrocarburos*, Actas 3: 581-599, Buenos Aires.
- Civeira, G., y Rodríguez, M. B. (2011). Nitrógeno residual y lixiviado del fertilizante en el sistema suelo-planta-zeolitas. *Ciencia del Suelo*, 29(2), 285-294.
- Cócola, M.A., López, N.A., Mas, G.R. y Bengochea, A.L. (2010). Zeolitas de la serie heulandita-clinoptilolita presente en la manifestación geotermal Los Tachos, Volcán Domuyo, Argentina. *10° Congreso de Mineralogía y Metalogenia. Río Cuarto. Argentina*. Actas: 51-56.
- Collins, W.J. (2002). Hot orogens, tectonic switching, and creation of continental crust. *Geology*, 30: 535-538.
- Coombs, D.S., Alberti, A., Armbruster, T., Artioli, G., Colella, C., Galli, E., Grice, J.D., Liebau, F., Mandarino, J.A., Minato, H., Nickel, E.H., Passaglia, E., Peacor, D.R., Quartieri, S., Rinaldi, R., Ross, M., Sheppard, R.A., Tillmans, E. y Vezzalini, G. (1997). Recommended nomenclature for zeolite minerals: report of the Subcommittee on zeolites of the IMA, *Commission on new minerals and mineral names. The Canadian Mineralogist*, 35: 1571-1606.
- Cortelezzi, C. (1966). Estudio mineralógico de una zeolita de Valcheta, Mina San Martín, provincia de Río Negro, República Argentina. *Revista del Museo de La Plata* (Nueva Serie), 6:1-9.
- Cortelezzi, C. (1973). Estudio de wairakita y levynita en rocas del Arroyo China Muerta, provincia de Neuquén, República Argentina. *Revista Museo de La Plata, Sección Geología*, 9: 1-7.
- Cortelezzi, C. y Musacchio, E. (1973). Zeolitas en rocas del Cerro China Muerta, provincia del Neuquén y Cerro Castillo, provincia de Santa Cruz. *5° Congreso Geológico Argentino*, 1: 105-110.
- Cortelezzi, C., Roellig, F., Ametrano, S. e Iasi, R. (1987). Estudio mineralógico-químico de una chabazita de la provincia de Misiones, República Argentina. *10° Congreso Geológico Argentino. San Miguel de Tucumán, Argentina*. Actas 2: 241-244.
- Cravero, M.F. y Domínguez, E. (1993). Influencia de la desvitrificación en los productos de alteración de las tobas del Grupo Bahía Laura. *12° Congreso Geológico Argentino*. Tomo 5: 229-233.
- De Barrio, R., Panza, J. y Nullo, F. (1999). Jurásico y Cretácico del Macizo del Deseado, provincia de Santa Cruz. En Caminos, R. (Ed.): *Geología argentina*, capítulo 17. *Instituto de Geología y Recursos Minerales, Anales* 29 (17): 511-527. Buenos Aires, Argentina.
- Dalla Salda, L., Leguizamón, M., Mazzoni, M., Merodio, J., Rapela, C. y Spalletti, L. (1981). Características del vulcanismo Paleógeno en la Cordillera Nordpatagónica entre las latitudes 39°30' y 41°20'S. *8° Congreso Geológico Argentino. San Luis, Argentina*. Actas 3: 629-657.
- Deer, W., Howie, R., Zussman, J. y Wise, W. (2004). *Rock Forming Minerals. Volume 4B, Framework silicates, Silica minerals, Feldspathoids and Zeolites. Geological Society. 2nd edition. London, UK.* 383pp.

- Demartis, M., Melgarejo, J.C., Colombo, F., Alfonso, P., Coniglio, J.E., Pinotti, L. y D'Eramo, F. (2014). Pollucita en la pegmatita Ángel, distrito Comenchingones (Córdoba): una evidencia de fraccionamiento extremo en eventos de reemplazo tardío-pegmatíticos. *19° Congreso Geológico Argentino, Sesión Técnica 7 "Mineralogía"*, Actas en CD, T7-3, 2pp. Córdoba. Argentina.
- Depine, G., Gargiulo, F., Leal, P., Scaricabarozzi, N., Spagnuolo, C. y Vattuone, M.E. (2003). Paragénesis de zeolitas en rocas volcánicas de la Cordillera Patagónica Septentrional, Villa La Angostura, Neuquén, República Argentina. *10° Congreso Geológico Chileno, Concepción, Chile*. CD, 11 pp.
- Di Paola, E.C. (1965). Heulandita autigénica en formaciones mesozoicas de Neuquén y Río Negro. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 20 (2): 229-240.
- Di Tommaso, I., Marengo, H. y Buceta, G. (2011). Zeolitas en depósitos hidroclásticos del campo basáltico Llancanelo, provincia de Mendoza. *18° Congreso Geológico Argentino. Neuquén. Argentina*.
- Echaurren, A., Folguera, A., Gianni, G., Orts, D., Tassara, A., Encinas, A., Giménez, M., Valencia, V. (2016). Tectonic evolution of the North Patagonian Andes (41°–44° S) through recognition of syntectonic strata. *Tectonophysics*, 677: 99–114.
- Escosteguy, L., Dal Molín, C., Franchi, M., Geuna, S., Lapido, O. y Genini, A. (2003). Hoja Geológica 4772-II, Lago Buenos Aires. Provincia de Santa Cruz. *Instituto de Geología y Recursos Minerales, Servicio Geológico Minero Argentino. Buenos Aires*. Boletín 339, 80 p.
- Fernández, M., Caso M.P., Leal, P.R., Cozzi, G. y Schencman, L.J. (2010). Paragénesis de zeolitas en basaltos de la unidad Diques de Colipilli, localidad de Pichaihue (provincia de Neuquén). *10 Congreso de Mineralogía y Metalogía*. 109-116.
- Figari, E.G. y Courtade, S.F. (1993). Evolución tectosedimentaria de la cuenca de Cañadón Asfalto, Chubut, Argentina. *12° Congreso Geológico Argentino y 2° Congreso de Exploración de Hidrocarburos*, Actas 1: 66-77, Buenos Aires, Argentina.
- Fitzgerald, M.G., Mitchum, R.M., Uliana, M.A. y Biddle, K.T. (1990). Evolution of the San Jorge Basin, Argentina. *American Association of Petroleum Geologists, Bulletin* 74 (6): 879-920.
- Fuente, A. y Gayone, M.R. (1999). Distrito uranífero Laguna Colorada, Chubut. Recursos Minerales de la República Argentina (Ed. E. O. Zappettini), *Instituto de Geología y Recursos Minerales SEGEMAR*, Anales 35: 1253-1254, Buenos Aires.
- Gallegos, E., Martínez Dopico C., Crosta S., Berbeglia Y. y Vattuone, M.E. (2008). Mineralogía de Faujasita-Ca acompañada de esolecita y thomsonita en volcanitas mioceñas, Cordillera Patagónica Septentrional. *9° Congreso de Mineralogía y Metalogía. San Salvador de Jujuy, Argentina*. 31-38.
- Galliski, M., Lira, R. y Oyarzábal, J. (1992). Los pegmatoides foidíferos del Cerro La Madera, provincia de Córdoba: mineralogía y paragénesis. *I Reunión de Mineralogía y Metalogía y I Jornada de Mineralogía, Petrografía y Metalogénesis de Rocas Ultrabásicas. Instituto de Recursos Minerales, Universidad Nacional de La Plata*. Publicación 2: 393-404.
- Galliski, M. A., Dorais, M. y Lira, R. (1996). Las pegmatitas ijolíticas de La Madera, provincia de Córdoba: quimismo de sus minerales y modelo genético. *13° Congreso Geológico Argentino y 3° Congreso de Exploración de Hidrocarburos*, 3: 207-225.
- Galliski, M.A., Márquez-Zavala, M.F., Lira, R., Cempírek, J. y Škoda, R. (2012). Mineralogy and origin of the dumortierite bearing pegmatites of Virorco, San Luis, Argentina. *The Canadian Mineralogist*, 50: 873-894.

- Gargiulo, M.F. (2005). Geología de las rocas ígneas del sector austral de la sierra de Cuyín Manzano, provincia de Neuquén, Argentina. Universidad de Buenos Aires. Inédito. 186 pp.
- Gargiulo, M.F. (2006). Facies metamórficas y edades relativas de las rocas del extremo oriental del Brazo Huemul, provincia de Neuquén. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 61: 218-230.
- Gargiulo, M.F. y Vattuone, M.E. (2008). Zeolite assemblages in paleogene basalts of Mallín Ahogado, Northern Patagonian Andes, Neuquén, Argentina. *4th International Conference of the Federation of European Zeolite Associations (FEZA)*. Paris, Francia. 2 pp.
- Gay, H. y Galliski, M. (1976). Zeolitas de Canteras Reducción, Villa Allende, Córdoba. *6° Congreso Geológico Argentino*, 2: 61-68.
- González Bonorino, F. (1944). Descripción geológica y petrográfica de la hoja 41 b, Río Foyel, territorio de Río Negro. Dirección de Minería, Geología e Hidrogeología, Boletín N° 56. Buenos Aires.
- Gozávez, M., Herrmann, C. y Zappettini, E. (2004). Minerales Industriales de la República Argentina. *Servicio Geológico Minero Argentino*, Anales 39, 371pp. Buenos Aires, Argentina.
- Gutscher, M.A. (2002). Andean subduction styles and their effect on thermal structure and interpolate coupling. *Journal of South America Earth Sciences*, 15: 3-10.
- Hayase, K., Mas, G. y Maiza, P. (1974). Estudio mineralógico de una heulandita hallada en Mina Tres Picos; provincia del Neuquén, República Argentina. *Revista Minera*, 32: 58-69.
- Iannelli, S.B., Litvak, V.D., Fernández Paz, L., Folguera, A., Ramos, M.E. y Ramos, V. A. (2017). Evolution of Eocene to Oligocene arc-related volcanism in the North Patagonian Andes (39–41°S), prior to the break-up of the Farallon plate. *Tectonophysics*, 696-697:70-87.
- Impiccini, A. (1993). Los depósitos bentoníticos Cretácicos del Dpto. Añelo, provincia del Neuquén. Geología, mineralogía y aspectos tecnológicos. *12° Congreso Geológico Argentino*. 5: 255-261.
- Impiccini, A. (1995). Mineralogía de la fracción no arcillosa de las bentonitas del Cretácico Superior de la región Norpatagonia. *Tesis doctoral U. N. de La Plata*. Inédito. La Plata.
- Iñiguez Rodríguez, A.M. (1979). Estudio mineralógico de herschelita encontrada en cavidades de basaltos de la serie Sierra Peral en el área de Garruchos-Garabí. Provincia de Corrientes. República Argentina. *7° Congreso Geológico Argentino. Buenos Aires, Argentina*. 2: 351-357.
- Iñiguez Rodríguez, A.M. y Zalba, P.E. (1993). Ceolitas del Grupo Chubut (Cretácico), Provincia de Chubut, Argentina. *Zeolitas'91 - III Conferencia sobre ocurrencia, propiedades y usos de las zeolitas naturales. La Habana, Cuba*. Actas 1: 43-48.
- Iñiguez Rodríguez, A.M., Zalba, P.E. y Maggi, J.H. (1987). Clinoptilolita y analcima en miembros del Grupo Chubut entre Paso de Indios y Las Plumas, Provincia de Chubut, Argentina. *X Congreso Geológico Argentino. San Miguel de Tucumán, Argentina*. Actas 1: 76-78.
- Isacks, B., Jordan, T., Allmendindinger, R. y Ramos, V.A. (1982). La segmentación tectónica de los Andes Centrales y su relación con la geometría de la placa de Nazca subductada. *5° Congreso Latinoamericano de Geología*, Actas 3: 587-606. Buenos Aires, Argentina.

- Jones, R.E., Kirstein, L.A., Kasemann, S.A., Litvak, V.D., Poma, S., Alonso, R.N. y Hinton, R. (2016). The role of changing geodynamics in the progressive contamination of Late Cretaceous to Late Miocene arc magmas in the southern Central Andes. *Lithos*, 262. 169-191.
- Jordan, T.E., Isacks, B., Ramos, V.A. y Allmendinger, R.W. (1983). Mountain building in the Central Andes. *Episodes*, 3: 20-26.
- Kay, S. M. y Gordillo C.E. (1990). Pocho volcanic rocks in the Sierra de Córdoba. Melting of depleted continental lithosphere above a shallow subduction zone. *10º Congreso Geológico Argentino*, Actas 1: 60-63, Tucumán, Argentina.
- Kay, S.M., Ramos, V.A., Mpodozis, C. y Sruoga, P. (1989). Late Paleozoic to Jurassic silicic magmatism at the Gondwanaland margin: analogy to the Middle Proterozoic in North America?. *Geology*, 17 (4): 324-328.
- Kay, S. M., Mpodozis, C., Ramos, V.A. y Munizaga, F. (1991). Magma source variations for mid to late Tertiary volcanic rocks erupted over a shallowing subduction zone and through a thickening crust in the Main Andean Cordillera (28-338S). En Harmon, R.S. and RAPELA, C. (Eds): *Andean Magmatism and its Tectonic Setting. Geological Society of America. Special Paper*, 265: 113-137.
- Lagorio, S. y Montenegro, T. (1996). Ceolita de la serie analcima-wairakita en el cerro Libertad, Sierra de los Córdobes, Córdoba. *3º Reunión de Mineralogía y Metalogenia*. Publicación del INREMI, UNLP, 5:139-146.
- Lagorio, S., Massaferro, G., Vattuone, M.E. y Latorre, C. (2001). Mineralogía y metamorfismo de vulcanitas de Aluminé. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 56(2): 211-220.
- Lanzilotta, I., Rossa, N. y Mendoza, N. (2002). Clinoptilolita en las fajas arcillosas de la zona del Río Blanco, Ullúm. San Juan. *15º Congreso Geológico Argentino. El Calafate*. Argentina. Actas, 1: 401-405.
- Latorre, C. y Vattuone, M.E. (1985). Apofilita, chabazita y minerales asociados de la Cantera Freyer, El Dorado, Misiones. *Revista de la Asociación de Mineralogía, Petrología y Sedimentología*, 16(1-2): 17-25.
- Latorre, C. y Vattuone, M. (1990). Zeolitización en granitoides y vulcanitas de Lago Aluminé, Neuquén, República Argentina. *1er Congreso Geológico del Uruguay*, 1: 191-197.
- Latorre, C. y Vattuone, M. (1994a). Estilbita y clinoptilolita en la Serie Andesítica. La Angostura, Neuquén. *2a Reunión de Mineralogía y Metalogenia. Instituto de Recursos Minerales, UNLP*. Publicación 3:183-189.
- Latorre, C.O. y Vattuone, M.E. (1994b). Asociación esmectitas - calcosilicatos en metabasaltos cercanos al río Collón Cura, Neuquén, Argentina. *7º Congreso Geológico Chileno. Concepción, Chile*: 2, 1085-1090.
- Latorre, C.O. y Vattuone, M.E. (1995). Asociaciones minerales de la facies de ceolita en Paso del Córdoba, Neuquén, República Argentina. *4º Jornadas Geológicas y Geofísicas Bonaerenses. Junín, Argentina*. Actas 1: 287-294.
- Latorre, C. y Vattuone, M.E. (1996). Tirodita de Aluminé, Provincia del Neuquén, Argentina. *12º Congreso Geológico Argentino y 3º de Congreso de Exploración de Hidrocarburos. Buenos Aires, Argentina*. Actas 3: 255-258.
- Latorre, C., Vattuone, M. y Leal, P. (2000). Hallazgo de barrerita en amígdalas de metabasaltos, noroeste de Chubut, Patagonia Argentina. *Simposio Internacional de Metamorfismo Andino. 9º Congreso Geológico Chileno*, 2: 515-519.

- Latorre, C., Vattuone, M., Massafiero, G., Lagorio, S. y Viviani, R. (1990). Analcima, Thomsonita, Laumontita y Natrolita en basaltos de Rucachoroi: mineralogía y condiciones de formación. *Revista de Geólogos Economistas, Publicación Especial*: 18-26.
- Leal, P.R. (1999). Petrología de las rocas ígneas de los alrededores del lago Nahuel Huapi, Neuquén. *14° Congreso Geológico Argentino, Salta, Argentina*. 2: 207-210.
- Leal, P.R., Vattuone, M.E. y Latorre, C.O. (2011). Zeolite assemblages from Northern Patagonian Andes: A review. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 28(2): 10-23.
- Leal, P.R., Remesal, M., Salani, F. M. y Cordenons, P. D. (2016). Mineralogía de los rellenos vesiculares de la secuencia basáltica entre Bajada del Diablo y Marrán-Co, Chubut. *Acta Geológica Lilloana*, 28 (1):167-173. Tucumán, Argentina.
- Legarreta, L. y Gulisano, C.A. (1989). Análisis estratigráfico secuencial de la Cuenca Neuquina (Triásico Superior-Terciario Inferior). En Chebli, G. y Spalletti, L. (Eds.): *Cuencas Sedimentarias Argentinas. Serie Correlación Geológica*, 6: 221-243.
- Legarreta, L. y Uliana, M.A. (1999). El Jurásico y Cretácico de la Cordillera Principal y La Cuenca Neuquina. Facies sedimentarias. En Caminos, R. (Ed.): *Geología Argentina, Capítulo 16. Instituto de Geología y Recursos Minerales SEGEMAR, Anales* 29 (16): 399-432. Buenos Aires, Argentina.
- Lema, H. y Cortés, J.M. (1987). El vulcanismo eoceno del flanco oriental de la meseta del Canquel, Chubut, Argentina. *10° Congreso Geológico Argentino. Buenos Aires, Argentina. Actas*, 4: 188-191.
- Limarino, C., Page, S., Litvak, V., Net, L., Caselli, A. y Gutiérrez, P. (1998). Hoja Geológica 3166 – 1 Chamental, provincias de La Rioja y San Juan. *Boletín del Servicio Geológico Minero Argentino. Buenos Aires, Argentina*. N°257.
- Lister, G.S. y Forster, M.A. (2009). Tectonic mode switches and the nature of orogenesis. *Lithos*, 113: 274-291.
- Llambías, E.J. (2015). Geología de los cuerpos ígneos. Asociación Geológica Argentina, Serie B, Didáctica y Complementaria N°32, 237p. Buenos Aires, Argentina.
- Llambías, E.J., Kleiman, L.E. y Salvarredi, J.A. (1993). El magmatismo gondwánico. En Ramos, V. (Ed.): *Geología y Recursos Naturales de Mendoza. 12° Congreso Geológico Argentino y 2° Congreso de Exploración de Hidrocarburos, Relatorio 1* (3): 53-64, Mendoza, Argentina.
- Locati F., Falcone D., Marfil S., Raggiotti B. (2015). Use of natural zeolites as ASR inhibitor in basaltic rocks. *International Conference on Sustainable Structural Concrete*, Acta: 381-392. La Plata, Argentina.
- Maiza, P.J. y Hayase, K. (1975). Estudio mineralógico del yacimiento de talco cerámico, mina Naunauco. Prov. de Neuquén. República Argentina. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 30: 121-132.
- Manassero, M., Zalba, P. y Andreis, R. (2000). Petrology of continental pyroclastic and epiclastic sequences in the Chubut Group (Cretaceous): Los Altares – Las Plumas area, Chubut, Patagonia Argentina. *Revista Geológica de Chile*, 27(1): 13-26.
- Marquetti, C., Dal Molin, C., Donnari, E. y Cozzi, G. (2016). Prospección de ceolitas sedimentarias en Argentina: aplicación de datos ASTER, espectrometría de reflectancia SWIR y rayos X. Formación Bajo Barreal, Chubut. *Acta Geológica Lilloana, Tucumán, Argentina*. 28 (1): 200-204.

- Mas, G. y Bengochea, A.L. (1982). Estudio Mineralógico de dos Ceolitas de Mina Naunauco, Provincia de Neuquén, Argentina. *5° Congreso Latinoamericano de Geología. Buenos Aires, Argentina*. Actas 1: 675-687.
- Mas, G., Peral, H. y Maiza, P. (1990). Mineralogía de una mesolita del lago Falkner, provincia del Neuquén, República Argentina. *Publicación Especial de la Asociación Argentina de Geólogos Economistas*: 30-33.
- Mas, G., Mas, L. y Bengochea, L. (1996). La wairakita del Campo Geotérmico Copahue, Neuquén, Argentina. *3° Reunión de Mineralogía y Metalogenia. Instituto de Recursos Minerales, UNLP*. Publicación 5: 147-151.
- Mas, G., Bengochea, L. y Mas, L. (1999). Las ceolitas del Campo Geotérmico Copahue. *14° Congreso Geológico Argentino*, 2: 337-340.
- Mason, B. y Sand, L. (1960). Clinoptilolite from Patagonia the relationship between clinoptilolite and heulandite. *The American Mineralogist*, 45: 341-350.
- Massaferro, G. y Haller, M. (2004). Zeolitas de la Formación Lonco Trapial en el Río Chubut medio. *7° Congreso de Mineralogía y Metalogenia*: 13-18. Río Cuarto, Argentina.
- Massaferro, G. y Lagorio, S. (1993). Estilbita de la localidad de Aluminé, Neuquén, República Argentina. *Low temperature metamorphism, IGCP 294 Abstracts*: 65-69.
- Massaferro, G. y Lagorio, S. (1994). Chabazita y phillipsita en basaltos de la Isla Vega, Antártida. *II Reunión de Mineralogía y Metalogenia. Instituto de Recursos Minerales, Universidad Nacional de La Plata*. Publicación 3: 243-250.
- Menegatti, N.D., Massaferro, G.I., Fernández, M.I. y Giacosa, R. (2013). Petrología de los cuerpos básicos alcalinos del Sur del Chubut. *2° Reunión de Petrología y Metalogénesis Asociada. San Luis, Argentina*.
- Menegatti, N.D., Massaferro, G.I., Fernández, M.I. y Giacosa, R. (2014). Geología y geoquímica de los cuerpos básicos alcalinos al sur de los lagos Musters y Colhué Huapí, Cuenca del Golfo San Jorge, Chubut. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 71 (4): 484-499.
- Millán, G., Agosto, F., Vázquez, M., Botto, L., Lombardi, L., y Juan, L. (2008). Uso de clinoptilolita como un vehículo de fertilizantes nitrogenados en un suelo de la región Pampeana de Argentina. *Ciencia e Investigación Agraria*, 35(3), 293-302.
- Montenegro, T. (2013). Las zeolitas de los basaltos del Grupo Volcánico Isla Jaime Ross, en las proximidades de Punta Santa Rita, Isla Jaime Ross, Antártica. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, (70) 4: 577-582.
- Montenegro, T. y Quenardelle, S. (2000). Natrolita en amígdalas del Cerro La Madera, provincia de Córdoba, Argentina. *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, 23, 17-26.
- Morello, O. (1994). Mordenita de Malargüe, Mendoza. Informe DEE9-94, CNEA. Inédito.
- Mórtola, E. (1923). Rocas Alcalinas Básicas del sur del Chubut. Dirección General de Minas, Geología e Hidrología. Buenos Aires, Argentina. Boletín 34, Serie B, 55 p.
- Mpodozis, C. y Ramos, V.A. (1989). The Andes of Chile and Argentina. En Ericksen, G.E., Cañas Pinochet, M.T. y Reinemud, J.A. (Eds.): *Geology of the Andes and its relation to Hydrocarbon and Mineral Resources*, Circumpacific Council for Energy and Mineral Resources, Herat Sciences Series, 11: 59-90, Houston, EEUU.

- Munizza, G., Celeda, A., Legnoverde, S., Basaldella, E., Ruiz de Arechavaleta, M., Rosso, A., Eisenberg, P., Fernández, M.R. y Ariosti, A. (2007). Adsorción de etileno en una zeolita natural (clinoptilolita argentina) y zeolitas sintéticas del grupo de las faujasitas (LSX). *6 Jornadas de Desarrollo e Innovación Tecnológica. Instituto Nacional de Tecnología Industrial. Buenos Aires, Argentina*. 4pp.
- Musso, T., Concheyro, A. y Pettinari, G. (2012). Mineralogía de arcillas y nanofósiles calcáreos de las formaciones Jagüel y Roca en el sector oriental del lago Pellegrini, Cuenca Neuquina, República Argentina. *Andean Geology* 39 (3): 511-540.
- Oncken, O., Hindle, D., Kley, J., Elger, K., Victor, P. y Schemmann, K. (2006). Deformation of the Central Andean upper plate system e facts, fiction, and constraints for plateau models. En Oncken, O., Chong, G., Franz, G., Giese, P., Götze, H.-J., Ramos, V.A., Strecker, M.R., Wigger, P. (Eds.): *The Andes and Active Subduction Orogeny, Frontiers in Earth Sciences Series*, 1: 3-27.
- Orts, D.L., Folguera, A., Giménez, M., Ruiz, F., Vera, E.A.R., Klinger, F.L. (2015). Cenozoic building and deformational processes in the North Patagonian Andes. *J. Geodyn.* 86, 26-41.
- Pankhurst, R.J. y Rapela, C.W. (1993). The Jurassic acidic volcanism of Northeast Patagonia: a short lived event of deep origin. *2° International Symposium on Andean Geodynamics*, Proceedings: 423-425, Oxford, UK.
- Pankhurst, R.J. y Rapela, C.W. (1995). Production of Jurassic rhyolite by anatexis of the lower crust of Patagonia. *Earth and Planetary Science Letters*, 134: 23-26.
- Pankhurst, R. J., Leat, P. T., Sruoga, P., Rapela, C. W., Márquez, M., Storey, B. C. y Riley, T. R. (1998). The Chon Aike silicic igneous province of Patagonia and related rocks in Antarctica: a silicic LIP. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 81: 113-136.
- Panza, J.L. (1981). Descripción geológica de las Hojas 46e "Gran Laguna Salada" y 47f "Meseta Cuadrada" (escala 1:100000), provincia del Chubut. Dirección Nacional del Servicio Geológico. Buenos Aires. Inédito, 241 p.
- Pardo Casas, F. y Molnar, P. (1987). Relative motion of the Nazca (Farallon) and South American Plates since Late Cretaceous time. *Tectonics*, 6 (3): 233-248.
- Péndola, H. y Latorre, C. (1975). Acerca de la presencia de estilbita en el yacimiento de fluorita La Alegría, Los Menucos, Río Negro. *2° Congreso Iberoamericano de Geología Económica*, 5: 357-370.
- Pérez Guerrero, D., Buxó, P., Maza, S., Mirabal, R., Ongay, M. y Ruíz Mallén, M. (2003). Depósitos de Zeolitas. En Melgarejo, J.C. (Ed.): Atlas de asociaciones minerales en lámina delgada. Volúmen 1: 333-342. Gramagraf S.C.C., Barcelona, España.
- Pezzuchi, H. y Fernández, M.I. (2001). Hoja Geológica 4569-III: Sarmiento, provincia del Chubut. *Instituto de Geología y Recursos Minerales-SEGEMAR*. Buenos Aires. 55 pp.
- Pezzutti, N.E. y Villar, L.M. (1978). Los complejos alcalinos en la zona de Sarmiento, provincia de Chubut. *7° Congreso Geológico Argentino*, 2: 511-520. Neuquén, Argentina.
- Piovano, E., Bertolino, S. y Depetris, P. (1993). Presencia de estilbita como indicadora de hidrotermalismo de la Formación Saldán, provincia de Córdoba, Argentina. *12° Congreso Geológico Argentino y 2° Congreso de exploración de Hidrocarburos*, 5: 216-227.

- Raggiotti, B., Positieri, M., Locati, F., Murra, J., Marfil, S. (2015). Zeolite, study of aptitude as a natural pozzolan applied to structural concrete. *Journal of Construction*, 14 (2): 14-20. 0718-915X.
- Ramos, V.A. (1988). The tectonics of the Central Andes: 30° to 33° S latitude. En Clark, S. y Burchfiel, D. (Eds.): *Processes in Continental Lithospheric Deformation*. Geological Society of America. Special Paper 218: 31-54, Boulder.
- Ramos, V.A. (1999a). Rasgos estructurales del territorio argentino. 1. Evolución tectónica de la Argentina. En Caminos, R (Ed.): *Geología Argentina, Capítulo 24. Instituto de Geología y Recursos Minerales, SEGEMAR*. Anales 29 (24): 715-784. Buenos Aires, Argentina.
- Ramos, V.A. (1999b). Plate tectonic setting of the Andean Cordillera. *Episodes*, 22 (3): 183-190.
- Ramos, V.A. (1999c). El segmento de subducción horizontal de los Andes Centrales. *Acta Geológica Hispánica*, 32 (1-2): 5-16.
- Ramos, V.A. (2005). Ridge collision and topography: foreland deformation in the Patagonian Andes. *Tectonophysics*, 399: 73-86.
- Ramos, V.A. (2010). The Grenville-age basement of the Andes. *Journal of South American Earth Sciences*, 29: 77-91.
- Ramos, V.A. y Folguera, A. (2005). Tectonic evolution of the Andes of Neuquén: constraints derived from the magmatic arc and foreland deformation. En Veiga, G., *et al.* (Eds.): *The Neuquén Basin: A Case Study in Sequence Stratigraphy and Basin Dynamics*. *The Geological Society of London. Special Publication*, 252: 15-35.
- Ramos, V.A. y Kay, S.M. (1991). Triassic rifting and associated basalts in the Cuyo basin, central Argentina. En Harmon, R.S. y Rapela, C.W. (Eds.): *Andean magmatism and its tectonic setting*. *Geological Society of America*. Special Paper 265: 79-91, Boulder.
- Ramos, V.A., Niemeyer, H., Skarmeta, J. y Muñoz, J. (1982). The magmatic evolution of the Austral Patagonian Andes. *Earth Science Reviews*, 18 (3-4): 411-443.
- Rapela, C.W. y Kay, S.M. (1988). Late Paleozoic to recent magmatic evolution of northern Patagonia. *Episodes*, 11: 175-182.
- Rapela, C.W., Spalletti, L.A., Merodio, J.C. y Aragón, E. (1984). El vulcanismo paleoceno-eoceno de la provincia volcánica Andino-Patagónica. *9° Congreso Geológico Argentino. San Carlos de Bariloche, Argentina*. Actas 1: 189-213.
- Rapela, C., Spalletti, L., Merodio, J. y Aragón, E. (1988). Temporal evolution and spatial variation of early Tertiary volcanism in the Patagonian Andes (40°S–42°30'S). *Journal of South American Earth Sciences*, 1: 75-88.
- Restuccia S., Trinelli M.A., Leal, P.R. y dos Santos Afonso, M., (2011). Estudios de adsorción de glifosato sobre zeolitas de origen argentino. *Congreso de Ciencias Ambientales COPIME*. Actas en CD.
- Riggs, J. (1978). La importancia de los sedimentos piroclásticos y de la sílice biogénica en la estratigrafía de la Formación Patagonia. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 33(2): 158-171.
- Risso, C., Németh, K., Combina, A., Nullo, F. y Drosina, M., (2008). The role of phreatomagmatism in Plio-Pleistocene high-density scoria cone field: Llanquanelo Volcanic Field (Mendoza), Argentina. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 169: 61-86.

- Rosello, E., Limarino, C.O., Ortiz, A. y Hernández, N. (2005). Cuencas de los Bolsones de San Juan y La Rioja. En Chebli, G. A., Cortiñas, J. S., Spalletti, L. A., Legarreta, L. y Vallejos, E. L., (Eds.), *Frontera Exploratoria, VI Congreso de Exploración y Desarrollo de Hidrocarburos, IAPG*. Actas 7: 147-173. Mar del Plata, Argentina.
- Ruggieri, F.A., Marín, V.B., Gimeno, D.B., Fernández-Turiel, J.L., García-Valles, M.B. y Gutierrez, L.C. (2008). Application of zeolitic volcanic rocks for arsenic removal from water. *Engineering Geology*, 101(3-4): 245-250.
- Salani, F., Remesal, M. y Párica, C. (1990). Aspectos petrologicos de las vulcanitas de la Isla Decepción, Antártica. *9° Congreso Geológico Argentino*, Actas 1: 129-132.
- Salfity, J.A. y Marquillas, R.A. (1999). La cuenca cretácico-terciaria del norte argentino. En Caminos, R. (Ed.): *Geología Argentina*, Capítulo 19. *Instituto de Geología y Recursos Minerales, SEGEMAR*. Anales 20 (19): 613-626. Buenos Aires, Argentina.
- Silver, P.G. y Russo, R.M. (1996). Cordillera formation, mantle dynamics, and the Wilson cycle. *Geology*, 24 (6): 511-514.
- Soca, M., Castellanos, J. y Febles J. (2004). Efecto de la zeolita en la eficiencia de los fertilizantes químicos, fertilizantes y enmiendas de origen mineral. *Panorama Minero (Buenos Aires, Argentina)* 14:261-268.
- Spalletti, L.A. e Iñiguez Rodríguez, A.M. (1986). Nuevos datos sobre argilominerales y zeolitas de la Formación Ñirihuau y equivalentes (Terciario) en la Patagonia occidental. *1° Reunión Argentina Sedimentología*, Resumen expandido: 250-252.
- Stelzner, S. (1885). Beiträge zur Geologie und Paläontologie der Argentinischen Republik. Cassel.
- Strelkov, E.E. y Álvarez, L.A. (1984). Análisis estratigráfico y evolutivo de la Cuenca triásica mendocina-sanjuanina. *9° Congreso Geológico Argentino*, Actas 3: 115-130. Buenos Aires, Argentina.
- Teruggi, M. (1952). Mordenita, una zeolita rómbica en un basalto de Misiones. Museo Bernardino Rivadavia. *Ciencias Geológicas*, 1 (9).
- Teruggi, M. (1962). Sobre la presencia de analcima sedimentaria en el Chubutiano del codo del río Sengerr (Chubut). Facultad de Ciencias Naturales y Museo, Universidad Nacional de La Plata. *Revista del Museo de La Plata (Nueva Serie), Sección Geología*. Tomo V: 193-217.
- Teruggi, M. (1964). Differentiated zeolites and nepheline-syenites in basic sills of Central Patagonia. *22° Congreso Geológico Internacional, India*.
- Teruggi, M. y Andreis, R. (1963). Revisión de las zeolitas con especial referencia a su importancia sedimentológica. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 18(1-2): 73-95.
- Trinelli, M.A. (2011). Estudios de procesos de fotodegradación y adsorción de plaguicidas organofosforados para el desarrollo de tecnologías de depuración. Tesis Doctoral de la Universidad de Buenos Aires. Inédito.
- Trinelli M.A., Restuccia S., Leal P. y dos Santos Afonso, M., (2012). Estudios del Proceso de Adsorción de Glifosato Sobre Zeolitas. *IV Congreso Argentino de la Sociedad de Toxicología y Química Ambiental SETAC. Argentina*.

- Torres Duggan, M. (2017). Productividad forrajera en ambientes ganaderos mejorados con la aplicación de residuos de feed lot, roca fosfática y zeolita natural. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias Veterinarias. Universidad de Buenos Aires. Área-disciplina Recursos Naturales. 145 p. Inédito.
- Torres Duggan, M., Rodríguez, M.B., Marelli, S., Couchot, F., Civeira, G., Castro, L. Leal, P.R. y Lamelas, J., (2016). Recuperación de fósforo del raigrás en un suelo tratado con roca fosfática y zeolita natural. *XXV Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo. Río Cuarto*.
- Torres Duggan, M., Rodríguez, M.B., Behrends Kraemer, F., Fernández, P.L., Castro, L. y Leal, P.R., (2017). Impacto del agregado de zeolita y residuos de feed lot sobre la condición hidrofísica y química de un suelo Haplustol éntico. Simposio de Fertilidad (IPNI). En prensa.
- Uliana, M.A. y Biddle, K.T. (1987). Permian to Late Cenozoic evolution of northern Patagonia: main tectonic events, magmatic activity, and depositional trends. *Gondwana Six: Structure, Tectonics, and Geophysics*: 271–286.
- Uliana, M.A., Biddle, K.T. y Cerdan, J. (1989). Mesozoic extension and the formation of the Argentina Sedimentary Basins. En Tankard, A. J., Balkwill, H.R. (Eds): Extensional Tectonics and Stratigraphy of the North Atlantic Margins. *American Association of Petroleum Geologists. Memoria* 46: 599-613.
- Vallés, J. M. e Impiccini, A. (1994). Hallazgos de bentonita en los niveles basales de la Formación Chichinales, Departamento Añelo, provincia de Neuquén. *2º Reunión de Mineralogía y Metalogenia*, Actas: 423-428.
- Vallés, J. M. e Impiccini, A. (1996). Geología, mineralogía y propiedades tecnológicas de las bentonitas de Pozo Cavado, Departamento Añelo, Neuquén. *6º Reunión Argentina de Sedimentología y 1º Simposio de Arcillas*, Actas: 317-428.
- Vallés, J. M. e Impiccini, A. (1999). Bentonitas de la Cuenca Neuquina, Río Negro, Neuquén y La Pampa. En: Recursos Minerales de la República Argentina (Ed. E. O. Zappettini), *Instituto de Geología y Recursos Minerales SEGEMAR*, Anales 35: 1113-1125, Buenos Aires.
- Varela, R. (2014). Manual de Geología. Instituto Superior de Correlación Geológica. Miscelánea 21. 158 pp. Tucumán, Argentina.
- Vattuone, M.E. (1990). Paragénesis mineral del metamorfismo en el área de Aluminé, Cordillera Neuquina. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 45(1): 107-119.
- Vattuone, M. y Latorre, C. (1990). Low grade metamorphism in granitoids and volcanic rocks of Cordillera Neuquina, Argentina: *Journal of South American Earth Sciences*, 3(4), 247-252.
- Vattuone, M. y Latorre, C. (1994). Características mineralógicas y génesis de la laumontita de Chapelco, Neuquén. *2a Reunión de Mineralogía y Metalogenia, Instituto de Recursos Minerales, UNLP*. Publicación 3: 429-435.
- Vattuone, M.E. y Latorre, C. (1996a). Metamorfismo de muy bajo grado en rocas volcánicas de la Formación Ventana, San Martín de los Andes, Neuquén, Argentina. *Revista Geológica de Chile*, 23, 2: 187-200.
- Vattuone, M. y Latorre, C. (1996b). Yugawaralita de Lago Meliquina, Neuquén, República Argentina. *3a Reunión de Mineralogía y Metalogenia. Instituto de Recursos Minerales, UNLP*. Publicación 5: 251-256.
- Vattuone, M.E. y Latorre, C.O. (1999). Zeolitas cálcicas en vulcanitas del Cretácico Superior. Su génesis en un paleosistema geotermal. El Molle, Chubut, República Argentina. *1º Simposio sobre el Cretácico de América del Sur*, 1: 213-218. *Serra Negra, Brasil*.

- Vattuone, M.E. y Latorre, C. (2002a). Na-Mg offretite from Futalaufquen, Patagonian Andes, Argentina. *Zeolite' 02. 6th International Conference on the occurrence, properties and utilization of natural Zeolites*, 1: 382-383. Greece.
- Vattuone, M.E. y Latorre, C. (2002b). Dachardita cálcica en metandesitas cretácicas del cerro Nahuel Pan, Chubut. República Argentina. *6° Congreso de Mineralogía y Metalogenia*: 439-440.
- Vattuone, M.E. y Latorre, C. (2004). Edades K/Ar al este del Cerro Nahuel Pan, Chubut. Implicancias en la correlación del Grupo Divisadero y del Choiyoi en el área. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 59 (3): 510-513.
- Vattuone, M.E. y Tourn, S. (2002). Polimorfo ortorrómbico de la serie fluorapofilita / hidroxipofilita asociado a chabazita y laumontita en amígdalas de basaltos. Chapelco, Neuquén. *6° Congreso de Mineralogía y Metalogenia*: 441-446.
- Vattuone, M.E., Latorre, C., Viviani, R. y Borbolla, M. (1996a). Mineralogía de ceolitas cálcicas y filosilicatos máficos que caracterizan el metamorfismo hidrotermal de las volcanitas paleógenas desde Lago Hermoso a Río Trafal, Neuquén. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 51 (3): 235-247.
- Vattuone, M.E., Latorre, C. y Tourn, S. (1996b). Alteración hidrotermal con manifestaciones de sulfuros relacionada a intrusiones magmáticas del batolito Nordpatagónico en el área de Aluminé, Neuquén. *3° Reunión de Mineralogía y Metalogenia. La Plata, Argentina*, 257-263.
- Vattuone, M.E., Latorre, C., Leal, P.R. y Martínez, A. (1997). Asociaciones minerales de bajo grado en Pío Proto, San Martín de los Andes, Neuquén, República Argentina. *8° Congreso Geológico Chileno, Antofagasta*, 2, 1561-1564.
- Vattuone, M.E., Latorre, C., Leal, P., Martínez, A. y Viviani, R. (1999). Calcosilicatos y filosilicatos de facies ceolita y prehnita-pumpellyita en Pío Proto, Neuquén, Patagonia argentina. *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, 22: 185-197.
- Vattuone, M.E., Latorre, C. y Leal, P.R. (2000a). Metamorfismo de muy bajo grado en volcanitas mesozoicas de la Cordillera Patagónica (42°43' LS), Chubut, República Argentina. *9° Congreso Geológico Chileno*, 2: 545-547. Puerto Varas, Chile.
- Vattuone, M.E., Latorre, C. y Leal, P.R. (2000b). La prehnita de las volcanitas de "El Molle", Chubut. *5° Congreso de Mineralogía y Metalogenia*, 480-494. La Plata, Argentina.
- Vattuone, M.E., Latorre, C.O. y Leal, P.R. (2001a). Procesos de formación de paragénesis ceolíticas en el metamorfismo de muy bajo grado de las volcanitas paleógenas al sur de Confluencia, Neuquén, Argentina. *Revista Geológica de Chile*, 28 (2): 3-22.
- Vattuone, M.E., Latorre, C. y Leal, P. (2001b). Barrerita en metavolcanitas de Confluencia, Neuquén, Patagonia Argentina. *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, 24: 23-32.
- Vattuone, M.E., Latorre, C. y Leal, P.R. (2001c). Pectolita en asociación con laumontita y prehnita, en amígdalas de metabasaltos, cerro Chapelco Chico, Neuquén. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 56 (2): 240-243.
- Vattuone, M.E., Latorre, C. y Leal, P. (2002). Paragénesis de barrerita, offretita, clinzoisita y esmectita en amígdalas de basaltos. Río Arrayanes. Chubut. *6° Congreso de Mineralogía y Metalogenia*: 447-452.
- Vattuone, M.E., Latorre, C. y Leal, P. (2005). Polimetamorfismo de muy bajo a bajo grado en rocas volcánicas jurásico-cretácicas al sur de Cholila, Chubut, Patagonia Argentina. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 23 (2): 315-328.

- Vattuone, M.E., Latorre, C. y Leal, P.R. (2006a). Mineralogía y paragénesis de dachiardita cálcica en volcanitas cretácicas ceolitizadas. Esquel, Chubut, Patagonia argentina. *Revista Geológica de Chile*, 33 (1): 161-176.
- Vattuone, M.E., Martínez, C. I., Berbeglia, Y., Gallegos, E. y Crosta, S. (2006b). Chabazite, Ca-K-Na phillipsite, analcime, natrolite: alkaline zeolites filling amygdales in tertiary basalts in Patagonia, Argentina, South America. Bowman R.S. and S.E. Delap (Eds.). *Zeolite 2006 – 7th International Conference on the Occurrence, Properties, and Utilization of Natural Zeolites*: 242-243. Socorro, New Mexico.
- Vattuone, M.E., Latorre, C. y Leal, P.R. (2007a). Barrerite twins, Neuquén province, Patagonia, Argentina. *44^o Annual Meeting of the Clay Mineral Society*, 1: Actas en CD. Santa Fe, EEUU.
- Vattuone, M.E., Crosta, S., Latorre, C., Leal, P.R. y Berbeglia, Y. (2007b). Paulingite from San Martín de los Andes, Patagonia, Argentina. *44^o Annual Meeting of the Clay Mineral Society*, 1: Actas en CD. Santa Fe, EEUU.
- Vattuone, M.E., Leal P.R., Crosta, S., Berbeglia Y., Gallegos E., Martínez Dopico C. (2008). Paragénesis de zeolitas alcalinas en un afloramiento de basaltos olivínicos amigdalooides de Junín de los Andes, Neuquén, Patagonia, Argentina. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 25 (3): 483-493.
- Vilela, C.R. (1952). Descripción geológica de la Hoja 48c Ensanche Sarmiento. *Dirección Nacional de Geología y Minería. Buenos Aires, Argentina*.
- Villar, L. y Pezzutti, N. (1976). Contribución a la petrología de las rocas alcalinas básicas de la zona de Sarmiento, provincia de Chubut, República Argentina. *I Congreso Geológico Chileno*, 2: 59-72. Santiago, Chile.
- Viviers, M.C. (1970). Rocas Básicas de los Cerros Pastel y Puricelli, Provincia del Chubut, República Argentina y los fenómenos de diferenciación. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 25: 329-346.
- Yussen, J.C. (1935). Resumen de un estudio petrográfico del pozo YPF n°1 de Cacheuta (Mendoza). *Boletín de Informaciones Petroleras*: 43-64.
- Zalba, P., Manassero, M., Iñiguez Rodríguez, M. y Torres Sánchez, R.M. (2000). Smectite-analcime assemblage in flood plañís and paleosols of the Angostura Colorada Formation (upper Cretaceous red beds), Gastre, Chubut, Argentina. En: *Natural Zeolites for the Third Millennium*. C. Colella y F.A. Mumpton, eds.: 203-210. Napoles, Italia
- Zalba, P. E., Vaga Sánchez, N, Deya, C. y del AMO, B. (2003). Empleo de zeolitas naturales en pinturas para cielo rasos. *4^o Conferencia Nacional de Zeolitas y Materiales Microporosos. La Habana, Cuba*.
- Zalba, P., Deyá, C., Vega Sánchez, N. y Del Amo, B. (2009). Zeolitic rocks used as pigment for ceiling paints. Activation of the rock. *Microporous and Mesoporous Materials* 117: 148–152.
- Zalba, P. E., Conconi, M. S., Morosi, M., Manassero, M., y Comerio, M. (2011). Dawsonite in tuffs and litharenites of the Cerro Castano Member, Cerro Barcino Formation, chubut group (Cenomanian), Los Altares, Patagonia, Argentina. *The Canadian Mineralogist*, 49(2): 503-520.
- Zunino J., Maiza P. y Marfil S. (2005). Clinoptilolita en la toba riolítica de la Formación Castillo (Prov. de Chubut). *Geoacta*, 30: 57-61.



LAS ZEOLITAS NATURALES DE BRASIL

INTRODUCCIÓN

CARLOS ADOLPHO MAGALHÃES BALTAR
Universidade Federal de Pernambuco
Recife, Brasil

ADÃO BENVINDO DA LUZ
Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/MCT)
Rio de Janeiro, Brasil

En Brasil no hay informes oficiales sobre producción de zeolitas naturales. Las ocurrencias no han sido aún lo suficientemente estudiadas como para ofrecer datos fehacientes sobre cuantificación de reservas y viabilidad económica para su aprovechamiento industrial.

Existen algunos estudios geológicos en diversas áreas que indican la existencia de yacimientos de zeolitas en la Cuenca de Parnaíba (*Formación Corda*), que se extiende desde el Estado de Maranhão hasta Tocantins, y en la Cuenca de Paraná (*Formación Adamantina*, en el Estado de São Paulo;

Formación Botucatu, en el Estado de Mato Grosso do Sul; y la *Formación Serra Geral*, en el Estado de Rio Grande do Sul).

No obstante, las características peculiares, sumado a la diversidad de aplicaciones industriales de las zeolitas, han animado desde hace algún tiempo a varios grupos de investigadores a considerar la posibilidad de aprovechamiento económico de los yacimientos brasileños, principalmente, en el ámbito agrícola, medioambiental, en el tratamiento de áreas contaminadas y en la remoción de metales pesados en los efluentes industriales.

PRINCIPALES ZONAS DE OCURRENCIA

El yacimiento brasileño que presenta mayor potencial para aprovechamiento comercial yace en las areniscas de la *Formación Corda*, de edad Mesozoico, aflorando en una banda continua a lo largo de toda la región central de la Cuenca del Rio Parnaíba, el cual se extiende por los estados de Maranhão (región nordeste) y Tocantins (región centro-oeste), ocupando una área con más de 1.000 kilómetros cuadrados y presentando, en determinados lugares, una potencia que sobrepasa los 30 metros (Rezende, N.G.A.M. *et al.* 2008).

En ese depósito sedimentario, cuyo hallazgo es atribuido a la CPRM – Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais, predominan los tipos estilbita y laumontita. Las zeolitas aparecen cementando areniscas depositadas en ambientes eólicos, fluviales y lacustres (Rezende, N.G.A.M. y Angélica, R.S., 1997).

DESDE HACE TIEMPO VARIOS GRUPOS DE INVESTIGADORES CONSIDERAN LA POSIBILIDAD DE APROVECHAR LOS YACIMIENTOS BRASILEÑOS, PRINCIPALMENTE, EN EL ÁMBITO AGRÍCOLA, MEDIOAMBIENTAL, EN EL TRATAMIENTO DE ÁREAS CONTAMINADAS Y EN LA REMOCIÓN DE METALES PESADOS EN LOS EFLUENTES INDUSTRIALES.

GEOLOGÍA

La Cuenca de Parnaíba es una de las tres grandes estructuras sedimentarias de Brasil (las otras dos son la Cuenca de Amazonas y la Cuenca de Paraná), siendo una de las doce regiones hidrográficas de Brasil. La cuenca ocupa un área de aproximadamente 344.000 kilómetros cuadrados, en el noreste de Brasil (figura 17), que representa cerca de 1.400 kilómetros de extensión.

La Cuenca Sedimentaria de Parnaíba tiene estructura de tipo intracratónico (cuenca de plataforma); o sea, se ha formado en el interior de áreas más estables, en términos tectónicos. Contiene una columna de sedimentos con más de 3.500 metros de espesor (Rezende, N.G.A.M.y Angélica, R.S., 1997). La secuencia sedimentaria más joven es la *Formación Corda*, en la que predominan las areniscas.

Las zeolitas aparecen como fase intersticial, cementando a las areniscas depositadas en un ambiente desértico que se desarrolló sobre derrames basálticos mesozoicos. En base a estudios preliminares, Rezende, N.G.A.M.y Angélica, R.S., (1997) creen que el hecho de que las zeolitas aparezcan cementando a las areniscas, tanto en facies eólicas como fluviales y lacustres, sugiere el desencadenamiento de un proceso diagenético precoz que tuvo a las formaciones basálticas como fuente de aporte de sedimentos. De acuerdo con los autores, la lixiviación de las lavas recién depositadas favorecieron la generación de la salmuera mineralizante.

Figura 17. Localización de la Cuenca de Parnaíba, en la región noreste de Brasil.

LAS ZEOLITAS APARECEN COMO FASE INTERSTICIAL, CEMENTANDO A LAS ARENISCAS DEPOSITADAS EN UN AMBIENTE DESÉRTICO QUE SE DESARROLLÓ SOBRE DERRAMES BASÁLTICOS MESOZOICOS.



LOCALIZACIÓN

Como ya se ha comentado, los yacimientos de zeolita de la Cuenca de Parnaíba están extendidos por los estados del Maranhão y Tocantins.

La región tiene gran actividad agrícola, y está cortada por el río Tocantins. Posee una importante red de carreteras y vías férreas que comunican con el Norte y con el Sur. Muchas de estas carreteras, por ejemplo la que cubre el eje Norte-Sur, se conectan también con el sistema ferroviario de Carajás.

LA CUENCA DE PARNAÍBA ES UNA DE LAS TRES GRANDES ESTRUCTURAS SEDIMENTARIAS DE BRASIL (LAS OTRAS DOS SON LA CUENCA DE AMAZONAS Y LA CUENCA DE PARANÁ), SIENDO UNA DE LAS DOCE REGIONES HIDROGRÁFICAS DE BRASIL.

CARACTERIZACIÓN FÍSICA, QUÍMICA Y MINERALÓGICA

Las zeolitas de la *Formación Corda* son predominantemente de la variedad estilbita, y aparecen intercaladas con arcillas de la variedad esmectitas que cementan a las areniscas. Estas areniscas se presentan como rocas de baja dureza y color pardo-rojizo, con granos de morfologías y tamaños variados (Rezende, N.G.A.M. y Angélica, R.S., 1997).

Los diferentes estudios realizados sobre varias muestras de la *Formación Corda*, como petrografía de sección delgada, difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido, llevados a cabo por Rezende, N.G.A.M. y Angélica, R.S. (1997), identificaron la presencia de estilbita ($\text{NaCa}_2\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$) y laumontita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$), hasta en un 40%.

El análisis por difracción de rayos X estableció la presencia de cuarzo, esmectitas y pequeñas cantidades de calcita y feldespato potásico. Estos datos coinciden con los resultados obtenidos por Monte, M.B.M. *et al.* (2009) y Bernardi, A.C.C. *et al.* (2010 a).

Los análisis químicos realizados en varias muestras indicaron que en la estilbita el calcio es el principal catión de compensación; mientras que los iones sodio y potasio aparecen con menores leyes (Rezende, N.G.A.M. y Angélica, R.S., 1997). Duarte, A.C.P. *et al.* (2002) determinaron una relación Si/Al: 3,37 para una muestra tomada en la Cuenca de Parnaíba. La tabla 3 presenta las leyes medias obtenidas en las muestras analizadas.

Tabla 3. Composición química de las areniscas zeolitizadas de la Formación Corda. Fuente: Rezende, N.G.A.M. y Angélica, R.S., 1997.

TABLA 3. COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LAS ARENISCAS ZEOLITIZADAS DE LA FORMACIÓN CORDA

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	TiO ₂	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	P.F.
72,3	8,71	3,1	0,32	3,4	3,2	0,48	0,07	0,21	1,1	6,79

Monte, M.B.M. *et al.* (2011) llevaron a cabo ensayos de concentración de las areniscas en mesa vibratoria, obteniendo un concentrado de estilbita cercano al 68,8%; generando así un aumento de la capacidad de intercambio catiónico (CIC), desde 1,69 meq/g a 2,55 meq/g.

Puente, B. (2006) y Costafreda, J.L. *et al.* (2011) hicieron ensayos físicos en una de estas muestras en estado natural, para comprobar su viabilidad como componente de los morteros. Los principales resultados obtenidos se presentan en la tabla 4.

Tabla 4. Resultados de ensayos físicos llevados a cabo en la Escuela de Minas y Energía de Madrid, con una muestra de arenisca zeolitizada de la Cuenca de Parnaíba (Puente, B., 2006); (Costafreda, J.L. *et al.* 2011).

Los resultados de la tabla 4 muestran una zeolita de alta densidad (la densidad de la estilbita suelen variar entre 2,2 y 2,5 g/cm³), coeficiente de absorción de agua bastante elevado (esto indica la necesidad de una mayor cantidad de agua para obtener una buena consistencia del mortero) y un porcentaje de agua por debajo de la media empleada en morteros con zeolitas. Los resultados negativos se explican por el bajo contenido de estilbita (40%) en la muestra natural.

TABLA 4. RESULTADOS DE ENSAYOS FÍSICOS

PROPIEDAD FÍSICA	RESULTADO
Densidad (g/cm ³)	2,52
Coeficiente de absorción de agua (%)	1,69
Contenido en agua (%)	1,58
Consistencia (mm)	176,5

PERSPECTIVAS DE APROVECHAMIENTO

En la actualidad varios grupos de investigación se están dedicando al estudio de las propiedades tecnológicas de estas zeolitas, a fin de establecer la posibilidad de su aprovechamiento industrial. Las investigaciones están concentradas, principalmente, en usos agrícolas y en temas ambientales relacionados con el tratamiento de efluentes industriales y la descontaminación de áreas afectadas.

Las características estructurales de las zeolitas posibilitan su uso como acondicionadores de suelos, ya que almacenan en su estructura interna elementos útiles para la nutrición de los vegetales, después de ser liberadas lentamente, en la medida en que se demande su presencia (Luz, A.B., 1994).

En la actualidad, ya se cuenta con resultados positivos en el sector agrícola, fundamentalmente en la producción de lechugas (Bernardi, A.C.C. *et al.* 2005), tomate (Haim, P. *et al.* 2004; Bernardi, A.C.C. *et al.* 2004-a; Bernardi, A.C.C. *et al.* 2007) y arroz (Bernardi, A.C.C. *et al.* 2010-a; Bernardi, A.C.C. *et al.* 2010-b). Algunas de estas investigaciones fueron llevadas a cabo en el marco del Programa de Cooperación entre EMBRAPA (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária) y CETEM (Centro de Tecnología Mineral) del Ministério de Ciência, Tecnologia e Inovação (MCTI).

En los cultivos fomentados con tecnología de zeopónicos, las plantas crecen en un sustrato artificial a base de zeolitas y rocas fosfatadas, formando un sistema de liberación controlado de nutrientes importantes para el desarrollo de las plantas. En esos estudios, las zeolitas fueron concentradas previamente en el CETEM, mediante mesas vibratorias o espirales, y posteriormente enriquecidas con nitrógeno, fósforo y potasio.

El uso de la zeolita enriquecida con apatito (fuente de fósforo) aumentó la producción de lechuga en torno al 40%, y mejoró su calidad visual (Bernardi, A.C.C. *et al.* 2004-b y Bernardi, A.C.C. *et al.* 2005). Bernardi, A.C.C. *et al.* (2007) obtuvieron un crecimiento en la producción de tomates cultivados en sustratos de estilbita enriquecida con N, P y K entre el 11 y el 17%. Se constató que ese sistema de cultivo proporciona una liberación lenta con mejor aprovechamiento de los nutrientes. La aplicación de zeolita con urea redujo la pérdida de nitrógeno por volatilización en un 8% (Monte, M.B.M. *et al.* 2009; Bernardi, A.C.C. *et al.* 2010a y Bernardi, A.C.C. *et al.* 2010b) y aumentó en un 10% la retención del agua en el suelo (Bernardi, A.C.C. *et al.* 2013).

LOS YACIMIENTOS DE ZEOLITA DE LA CUENCA DE PARNAÍBA ESTÁN EXTENDIDOS POR LOS ESTADOS DEL MARANHÃO Y TOCANTINS.

Los resultados obtenidos en estos estudios preliminares, sugieren la posibilidad de utilización industrial de la zeolita de la Cuenca de Parnaíba como insumo agrícola. Actualmente, la región donde yacen las zeolitas naturales de Brasil mantiene una intensa actividad agroindustrial, lo que puede facilitar su aprovechamiento.

Otra posibilidad sería su uso en el tratamiento de áreas contaminadas por metales pesados. Cuanto mayor es el grado de sustitución del Si^{4+} por Al^{3+} más grande es la capacidad de intercambio catiónico (CIC) de la zeolita (Zamzow, M.J. *et al.* 1990); y cuanto más pequeña es la energía de solvatación del catión, mayor será su capacidad para penetrar a través de los poros de la zeolita (Shinzato, M.C., 2007).

La zeolita de la Cuenca de Parnaíba fue estudiada para establecer su uso en la remoción de Cu^{2+} y Pb^{2+} (Duarte, A.C.P. *et al.* 2002). Los autores también estudiaron la influencia del proceso de activación de la zeolita natural. Los resultados establecieron que la estilbita presenta una excelente capacidad para la remoción en aquellos casos donde las concentraciones diluidas de ambos metales son considerables. Por otro lado, llegaron a la conclusión de que frente a concentraciones elevadas, era necesaria la activación con NaOH , pues la remoción del Cu^{2+} aumenta del 21% al 96%; mientras que la del Pb^{2+} se incrementa del 68% al 97%.

La posibilidad de uso de las areniscas zeolitizadas como material puzolánico fue estudiada en la Escuela de Minas y Energía de la Universidad Politécnica de Madrid, y en la Universidade Federal do Pará (Brasil).

Costafreda, J. L. (2008) y Costafreda, J. L. *et al.* (2009) usaron un método para determinar la reactividad puzolánica, basado en la determinación de la conductividad eléctrica, monitorizando así la variación de la concentración de iones Ca^{2+} con respecto al tiempo, en una disolución de Ca(OH)_2 en contacto con zeolita. Los autores compararon la estilbita de la Cuenca de Parnaíba con tres zeolitas procedentes de diferentes países (España, Cuba y Ecuador). Los resultados aportados por la muestra brasileña indicaron bajos índices de reactividad puzolánica.

Por su parte, un grupo de investigación de la Universidade Federal do Pará estudió la posibilidad de utilización de la zeolita de Maranhão como material puzolánico en la fabricación de cemento pòrtland. Tras la eliminación de la fracción gruesa (tamaño más grande que $74 \mu\text{m}$), los autores observaron que el material aceleraba la hidratación del cemento y aumentaba la cantidad de calor generado. Sin embargo, la actividad puzolánica de la arenisca natural no alcanzó el valor mínimo exigido por las normas (Picanço, M.S. *et al.* 2011-a). Como continuación de la investigación (Picanço, M.S. *et al.* 2011-b), se activó zeolita mediante calcinación a 500°C , logrando así la reactividad puzolánica deseada.

APLICACIONES DE LAS ZEOLITAS DE BRASIL

Al menos una empresa en Brasil utiliza zeolita natural (clinoptilolita) importada, para el uso en la producción de su línea industrial. La producción de la empresa consiste en:

- Aditivos naturales en la alimentación animal para reducir el olor de las excretas de perros y gatos.
- Productos a base de clinoptilolita para la retención de partículas como alternativa a los filtros de arena.
- Productos con zeolita natural modificada en el tratamiento de efluentes industriales para la remoción de metales pesados.
- Como medio filtrante para el tratamiento del agua de las piscinas, mediante la remoción de partículas finas y amonio.
- Productos destinados a la remoción de iones de hierro y manganeso del agua.
- Zeolitas naturales modificadas para la sustitución del tripolifosfato de sodio, compuesto presente en detergentes en polvo, con la finalidad de reducir la concentración de fosfatos en efluentes domésticos y la disminución de la eutrofización en el cuerpo receptor.

LAS ZEOLITAS DE LA FORMACIÓN CORDA SON PREDOMINANTEMENTE DEL TIPO ESTILBITA, Y APARECEN INTERCALADAS CON ARCILLAS DE TIPO ESMECTITAS QUE CEMENTAN A LAS ARENISCAS.

OTRAS OCURENCIAS

Se conocen otros dos depósitos de zeolitas en la Cuenca de río Paraná; uno en la *Formación Adamantina*, en el Estado de São Paulo, y otro en la *Formación Botucatu*, en el Estado de Mato Grosso do Sul.

La Cuenca de Paraná es de tipo sedimentaria, y está ubicada en la porción centro-este de Sudamérica. El área de ocurrencia abarca, principalmente, el centro-sur de Brasil, desde el Estado de Mato Grosso hasta el Estado de Rio Grande do Sul. Además de Brasil, la cuenca se extiende hacia el noreste de Argentina, el este de Paraguay y el norte de Uruguay. Es un área de aproximadamente 1,5 millones de kilómetros cuadrados, en forma oval, y presenta el eje más grande en dirección prácticamente Norte-Sur.

EN LA ESTILBITA,
EL CALCIO ES EL
PRINCIPAL CATION
DE COMPENSACIÓN,
MIENTRAS QUE LOS
IONES SODIO Y POTASIO
APARECEN CON
MENORES LEYES.

FORMACIÓN ADAMANTINA

La *Formación Adamantina* se extiende por los Estados de São Paulo, Minas Gerais, Goiás y Mato Grosso do Sul, y está formada por areniscas de granos finos a muy finos, siltitas y arcillitas, dispuestos en capas macizas y estratificaciones cruzadas de pequeño y medio porte. La deposición de los sedimentos ocurrió en ambientes fluviales y lacustres, en un clima caliente y seco.

La ocurrencia de zeolitas en los sedimentos de la *Formación Adamantina* fue estudiada por primera vez en 1987, por Brandt Neto y colaboradores (Rezende, N.G.A.M. y Angélica, R.S., 1997), que recolectaron muestras en el municipio de Macedônia, al noroeste del Estado de São Paulo.

Los resultados de los análisis mediante difracción de rayos X, sugieren un predominio de la variedad analcima ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$), que está en el cemento asociado a minerales arcillosos del grupo de las esmectitas (Rezende, N.G.A.M. y Angélica, R.S., 1997). Los sedimentos yacen a unos 100 metros de profundidad. Las areniscas, así como las siltitas y arcillitas, presentan coloraciones que varían generalmente desde crema a rojiza, con cemento carbonatado.

El aprovechamiento económico de ese depósito es improbable, pues además de estar a una gran profundidad, el cuerpo mineralizado presenta bajo contenido en zeolitas.

FORMACIÓN BOTUCATU

La *Formación Botucatu* está constituida por areniscas cuarzosas de granulometría media a fina, con coloración rojiza, rosácea o amarillo clara. Pueden contener feldespato alterado cementado por sílice o por óxidos de hierro. Las areniscas yacen con estratificación angular de gran espesor (Sartori, P., 2009).

Farjallat, J.E.S. y Suguio, K. (1966) mencionaron la ocurrencia de zeolita del tipo heulandita, en el Estado de Mato Grosso do Sul, cerca de la Sierra de Maracujá. En ese depósito, que aparentemente no tiene posibilidad de aprovechamiento económico, las zeolitas están en el cemento silíceo existente en las areniscas de la *Formación Botucatu*. El lente de arenisca infrayace una capa de basalto compacto, y sobreyace una serie de basalto amigdaloidal (Rezende, N.G.A.M. y Angélica, R.S., 1997).

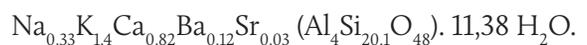
EN LA ACTUALIDAD
VARIOS GRUPOS DE
INVESTIGACIÓN SE ESTÁN
DEDICANDO AL ESTUDIO
DE LAS PROPIEDADES
TECNOLÓGICAS DE
ESTAS ZEOLITAS, A FIN
DE ESTABLECER LA
POSIBILIDAD DE SU
APROVECHAMIENTO
INDUSTRIAL.

FORMACIÓN SERRA GERAL

La *Formación Serra Geral* es una provincia magmática relacionada con derrames e intrusiones que recubren una área de 1,2 millones de km² en la Cuenca de Paraná, abarcando toda la región centro-sur de Brasil, y extendiéndose por las fronteras de Paraguay, Uruguay y Argentina.

Es conocida una ocurrencia de zeolita en los basaltos de Rio Grande do Sul, que yace en los primeros derrames de la *Formación Serra Geral*, y se asocia a las areniscas Botucatu-Serra Geral. El potencial de esa ocurrencia sigue siendo estudiado por el Serviço Geológico do Brasil (CPRM).

Shinzato, M.C. *et al.* (2008) identificaron mordenita, con una ley de 3,7%, cuya fórmula química fue estimada por los autores como:



La mordenita de la *Formación Serra Geral* presenta una superficie específica de 196 m²/g, y una capacidad de intercambio catiónico (CIC) de alrededor de 1,2 meq/g.

Por su parte, la esolecita ($\text{Na}_{0,26}\text{Ca}_{0,95}\text{Al}_{2,07}\text{Si}_{3,0}\text{O}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) aparece asociada a las porciones superiores de los derrames basálticos, siendo la segunda en abundancia en el sur de Brasil (Dal Bosco, S.M. *et al.* 2004). Esa zeolita natural presentó una elevada capacidad de adsorción de metales pesados (Mn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} y Cr^{3+}), contenidos en disoluciones sintéticas (Dal Bosco, S.M. *et al.* 2005).

OTRAS OCURRENCIAS DE ZEOLITAS CITADAS EN PUBLICACIONES ESPECIALIZADAS

La variedad phillipsita $(K, Na, Ca)_{1-2}(Si, Al)_8O_{16} \cdot 6H_2O$ se halla en la *Formación Uberaba* (Cuenca de Río Paraná) en el Estado de Minas Gerais, donde la zeolita aparece como una alteración de material volcánico dendrítico, rellenando vacíos intergranulares de la roca (Ferreira Junior, P.D. y Gomes, N.S., 1999).

Los tipos phillipsita, harmotoma, wellsita y analcima fueron identificados por Gones, N.S. y Fernández, S.M. (1995) en la *Formación Macau*, de la Cuenca Potiguar, en el Estado de Rio Grande do Norte.

SE CONOCEN OTROS DOS DEPÓSITOS DE ZEOLITAS EN LA CUENCA DE RÍO PARANÁ; UNO EN LA FORMACIÓN ADAMANTINA, EN EL ESTADO DE SÃO PAULO, Y OTRO EN LA FORMACIÓN BOTUCATU, EN EL ESTADO DE MATO GROSSO DO SUL.

BIBLIOGRAFÍA

- Bernardi, A.C.C.; Werneck, C.G.; Haim, P.G.; Rezende, N.G.A.M.; Amorim, H.S.; Barros, F.S.; Paiva, P.R.P.; Monte, M.B.M. (2004a). Avaliação Agronômica de Substratos contendo Zeólita Enriquecida com Nitrogênio, Fósforo e Potássio. *Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento*, 57. EMBRAPA. Rio de Janeiro.
- Bernardi, A.C.C.; Werneck, C.G.; Haim, P.G.; Rezende, N.G.A.M.; Amorim, H.S.; Barros, F.S.; Paiva, P.R.P.; Monte, M.B.M. (2004b). Cultivo zeopônico de alface e tomate. In: *XVI Congresso Latino Americano e XII Congresso Colombiano, 2004, Colômbia*.
- Bernardi, A.C.C.; Bernardi, M. R. V.; Haim, P.G.; Werneck, C. G.; Monte, M. B. M. (2005). Produção, aparência e teores de nitrogênio, fósforo e potássio em alface cultivada em substrato com zeólita. *Horticultura Brasileira*, v. 23, n. 04, pp. 920-924.
- Bernardi, A.C.C.; Werneck, C.G.; Haim, P.G.; Botrel, N.; Oiano-Neto, J.; Monte, M.B.M.; Verruma-Bernardi, M.R. (2007). Produção e qualidade de frutos de tomateiro cultivado em substrato com zeólita. *Horticultura Brasileira*, v. 25, pp. 306-311.
- Bernardi, A.C.C.; Oliveira, P.P.A.; Monte, M.B.M.; Polidoro, J.C.; Barros, F.S. (2010a). Brazilian sedimentary zeolite use in agriculture. In: *World Congress of Soil Science, 19. Brisbane. Proceedings. Brisbane: IUSS*.
- Bernardi, A.C.C.; Monte, M.B.M.; Paiva, P.R.P.; Werneck, C. G.; Haim, P.G.; Barros, F.S. (2010b). Dry matter production and nutrient accumulation after successive crops of lettuce, tomato, rice, and andropogongrass in a substrate with zeólita. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 34, n. 2, pp. 435-442.
- Bernardi, A.C.C.; Oliviera, P.P.A.; Monte, M.B.M. (2013). Brazilian sedimentar zeolite use in agriculture. *Microporous and Mesoporous Materials*, 167, 16-21.
- Costafreda, J.L. (2008). Geología, caracterización y aplicaciones de las rocas zeolíticas del complejo volcánico de Cabo de Gata (Almería) España. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Madrid. 515 pp.
- Costafreda, J.L.; Rosell, M. y Calvo, B. (2009). Estudio del comportamiento puzolánico de algunas zeolitas de Iberoamérica empleando el método de la conductividad eléctrica. *VII Congreso Ibérico y X Congreso Nacional de Geoquímica. Soria, España*, 10 pp.
- Costafreda, J.L.; Calvo, B. y Parra, J.L. (2011). Contribución de la zeólita natural a las resistencias mecánicas de cementos, morteros y hormigones. *IX Jornadas Iberoamericanas de Materiales de Construcción. Quito*, 10 pp.
- Dal Bosco, S.M.; Jimenez, R.S.; Carvalho, W.A. (2004). Aplicação da zeólita natural escolecita na remoção de metais pesados de efluentes industriais: competição entre os cátions e processo de dessorção. *ECLÉTICA Químico*. 29 (1), 47-56.
- Dal Bosco, S.M.; Jimenez, R.S.; Carvalho, W.A. (2005). Removal of toxic metals from wastewater by Brazilian natural scolecite. *Journal of Colloid and interface Science*, 281, 424-431.
- Duarte, A.C.P.; Monte, M.B.M.; Luz, A.B.; Leal, G.P. (2002). Aplicação de zeólita natural como adsorvente de metais pesados presentes em efluentes industriais. In: Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Anais. Volume 2, pp. 424-430, Recife.
- Farjallat, J.E.S.; Suguio, K. (1966). Observações sobre a zeolitização em basaltos e arenitos. *Boletim da Sociedade Brasileira de Geologia*, 15 (3): 51-58.
- Ferreira Jr., P.D. y Gomes, N.S. (1999). Petrografia e Diagênese da Formação Uberaba, Cretáceo Superior da Bacia do Paraná, na Região do Triângulo Mineiro. *Revista Brasileira de Geociências*, 29 (2): 163-172.

- Gomes, N.S.; Fernández, S.M. (1995). Contribuição à petrografia e diagênese dos hialoclastitos da Formação Macau, Bacia Potiguar, RN, Brasil. *Boletim de Geociências da Petrobrás*, 9 (2): 223-236.
- Haim, P.; Bernardi, A.; Rezende, N.; Salim, H.; Barros, F.S.; Paiva, P.R.P.; Werneck, C.G.; Monte, M.B.M. (2004). Teores e Extração de N, P e K pelo tomate cultivado em substrato com zeólita. FERTIBIO 2004, Lages-SC. 5 pp.
- Luz, A.B. (1994). Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais. CETEM/MCT. Série Tecnologia Mineral, nº 68, 35 pp. (1994).
- Monte, M.B.M.; Middea, A.; Paiva, P.R.P.; Bernardi, A.C.C.; Rezende, N.G.A.M.; Baptista Filho, M.; Silva, M.G.; Vargas, H.; Amorim, H.S.; Barros, F.S. (2009). Nutrient release by Brazilian sedimentary zeolite. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, v. 81, pp. 1-13
- Picanço, M.S.; Angélica, R.S.; Barata, M.S. (2011-a). Avaliação preliminar do emprego de arenito zeolítico da região nordeste do Brasil como material pozolânico para cimento Portland. *Cerâmica*, 57, 467-473.
- Picanço, M.S.; Angélica, R.S.; Barata, M.S. (2011-b). Atividade pozolânica de arenito zeolítico da região Nordeste do Brasil. *Revista da Escola de Minas* – n. 65, v. 2, pp. 1-8.
- Puente, B. (2006). Caracterización y aplicaciones de la muestra de zeólita, procedente de la Formación Corda, Cuenca de Parnaíba. Proyecto Fin de Carrera, Escuela Técnica de Ingenieros de Minas, Universidad Politécnica de Madrid. 39 pp.
- Rezende, N.G.A.M.; Angélica, R.S. (1997). Geologia das Zeólitas Sedimentares no Brasil. In.: Schobbenhaus, C.; Queiroz, E.T.; Coelho, C.E.S. (eds) Principais Depósitos Minerais do Brasil. Brasília. DNPM/CPRM, v. 4-B, Capítulo 18. CPRM, 193-213.
- Rezende, N.G.A.M.; Monte, M.B.M.; Paiva, P.R.P. (2008). Zeólitas Naturais. In.: Rochas & Minerais Industriais. Luz, A.B. e LINS, F.A.F. (editores). CETEM/MCT, 2ª edição, pp. 889-915.
- Sartori, P. (2009). Geologia e Geomorfologia de Santa Maria. *Ciência e Ambiente*, v.38, pp.19-42.
- Shinzato, M.C.; Montanheiro, T.J.; Janasi, V.A.; Negri, F.A.; Yamamoto, J.K. E Andrade, S. (2008). Caracterização tecnológica das zeólitas naturais associadas às rochas eruptivas da Formação Serra Geral, na região de Piraju-Ourinhos (SP). *Revista Brasileira de Geociências*, 38(3): 525-532.
- Shinzato, M.C. (2007). Remoção de metais pesados em solução por zeólitas naturais: Revisão Crítica. *Revista do Instituto Geológico, São Paulo*, 27-28 (1/2), 65-78.
- Zamzow, M.J.; Eichbaum, B.R.; Sandgreen, K.R.; Shanks, D.E. (1990). Removal of heavy metals and other cations from wastewater using zeolites. *Separation Science and Technology*, 25: 1555-1569.



LAS ZEOLITAS NATURALES DE CHILE

INTRODUCCIÓN

RODRIGO CARRASCO OLGUÍN
Servicio Nacional de Geología y Minería
Santiago. Chile

ANÍBAL GAJARDO CUBILLOS
Servicio Nacional de Geología y Minería
Santiago. Chile

La investigación científica aplicada al estudio de las zeolitas naturales en Chile fue llevada a cabo por instituciones públicas, como el otrora Instituto de Investigaciones Tecnológicas (INTEC), por empresas privadas con fondos particulares o aportados por la Corporación de Fomento de la Producción (CORFO) y por universidades chilenas, y se inició en la década de los ochenta, intensificándose en los años noventa, para posteriormente decaer y resurgir a inicios de la segunda década del presente siglo.

Las investigaciones desarrolladas han abarcado tanto el estudio de zeolitas naturales, que yacen en rocas volcánicas cretácicas y terciarias, y en vetas de origen hidrotermal, como la investigación orientada a la obtención de zeolitas sintéticas a partir de arcillas, diatomita, caolín y pumicita.

MARCO GEOLÓGICO

Según criterios metalogénicos existen cinco tipos de yacimientos de zeolitas (Sernageomin-BRGM, 1994):

YACIMIENTOS CONTINENTALES EN LAGOS ALCALINOS

(ambiente hidráulicamente cerrado)

En las tobas lacustres se encuentran los niveles de zeolitas más puros, conformando mantos monominerales. Generalmente están asociados a una actividad volcánica terciaria o cuaternaria de tipo explosivo y de carácter ácido.

YACIMIENTOS CONTINENTALES VOLCANOSSEDIMENTARIOS

(ambiente hidráulicamente abierto)

Se manifiestan a partir de procesos de argilización o zeolitización de capas específicas, por percolación meteórica o hidrotermal.

YACIMIENTOS EN SEDIMENTOS MARINOS PROFUNDOS

Se han formado a partir de la reacción del vidrio con agua intersticial, particularmente en rocas volcanoclásticas.

YACIMIENTOS DIAGENÉTICOS-ANQUIMETAMORFISMO DE CARGA

Las zeolitas yacen en niveles superficiales del metamorfismo de baja temperatura (< 200°C).

YACIMIENTOS HIDROTERMALES

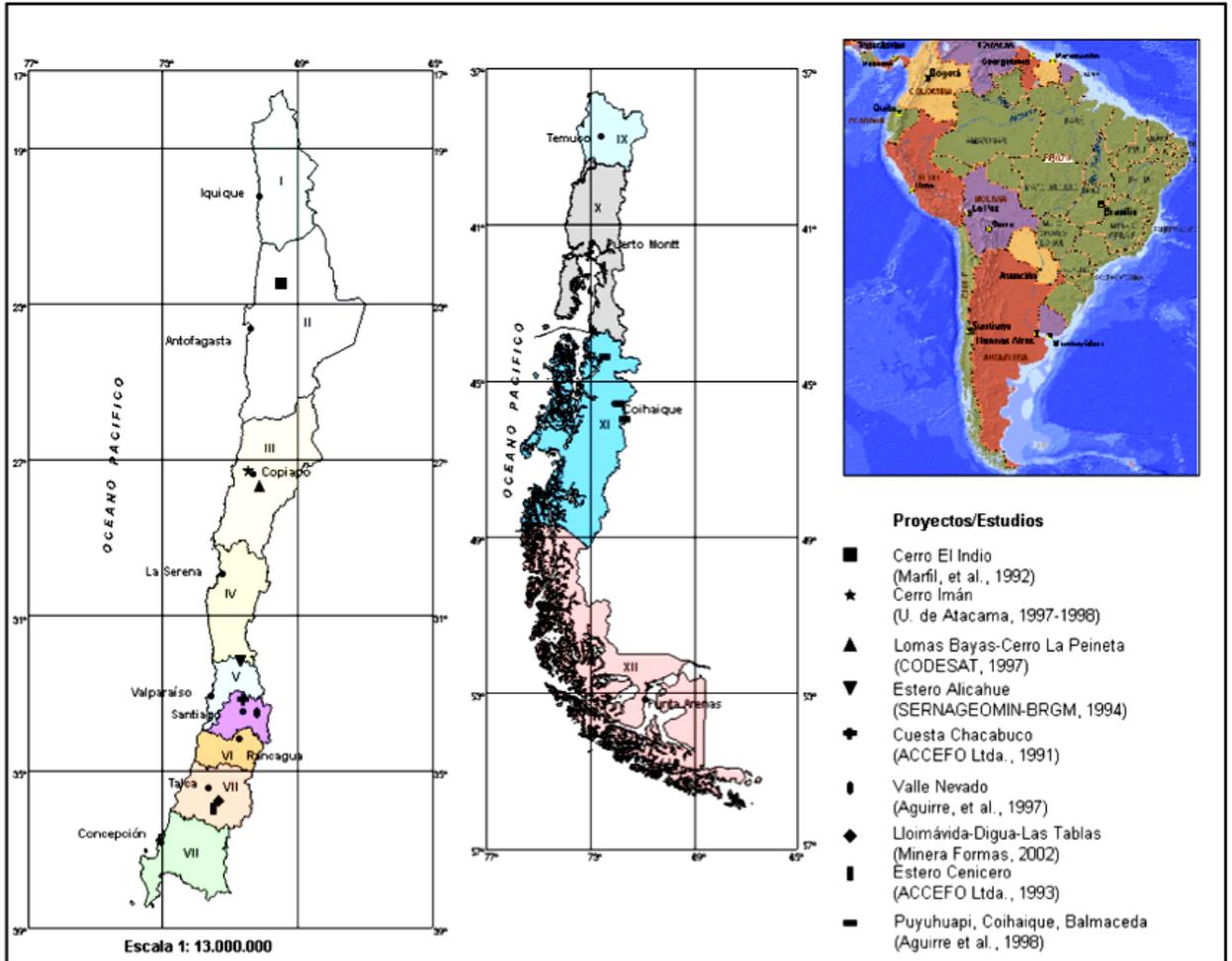
Están relacionados con la actividad hidrotermal de baja intensidad distal. Los yacimientos hidrotermales son considerados como los más comunes y menos económicos. Son interesantes por la pureza de las zeolitas que contienen.

Las ocurrencias y yacimientos de zeolitas conocidas en Chile se pueden clasificar en los tipos metalogénicos segundo, cuarto y quinto mencionados en los párrafos precedentes, ya que están asociados con secuencias volcanosedimentarias de edad Cretácico y Terciario que han sufrido procesos de argilización, zeolitización y percolación meteórica e hidrotermal, por metamorfismo de bajo a muy bajo grado y por diagénesis de carga.

ZONAS DE OCURRENCIAS

A partir de las investigaciones sobre zeolitas, se mencionan en la literatura, ordenados de norte a sur, los siguientes proyectos y estudios llevados a cabo en Chile (figura 18).

Figura 18. Ubicación de los sectores elegidos para la prospección de yacimientos de zeolitas naturales en Chile.



REGIÓN DE ANTOFAGASTA

Cerro El Indio (Marfil, R. et al. 1992)

Este yacimiento está ubicado a 3 kilómetros al noroeste del Cerro El Indio, y a unos 10 kilómetros al oeste de la oficina salitrera María Elena, en la Región de Antofagasta (figura 18).

Se encontró esolecita (zeolita fibrosa), mineral que se presenta en forma muy abundante, rellenando amígdalas y vetas incluidas en rocas de composición dacítica, asignadas a la *Formación Chile-Alemania*, del Terciario Inferior.

Estas zeolitas presentan bajo contenido en sodio y alto en calcio; en principio, parecen no corresponder con la naturaleza de la roca de caja predominante en la zona, la cual es pobre en calcio. Por ello, se piensa que la génesis de este mineral está relacionada con un proceso hidrotermal que afectó a una roca volcánica más enriquecida en plagioclasas.

REGIÓN DE ATACAMA

Sector de Lomas Bayas-Cerro La Peineta

Los indicios están situados al sureste de Copiapó, Región de Atacama (figura 18). Aquí afloran vetas y bolsones pequeños que contienen mordenita, según análisis de difracción de rayos X realizados en laboratorio del Servicio Nacional de Geología y Minería (Sernageomin).

No se han hecho mayores estudios con este material, salvo los que han establecido que están en una zona de alteración hidrotermal. No existe mayor interés debido al origen y reducido tamaño del yacimiento.

Cerro Imán

Las manifestaciones de zeolitas están en el sector Cerro Imán (Mina La Condesa), ubicado aproximadamente a 14 kilómetros al noreste de Copiapó (figura 18), donde se identificó la presencia de estilbita.

No se dispone de mayor conocimiento geológico y mineralógico, aunque se realizaron análisis para la determinación de las propiedades físico-químicas.

REGIÓN DE VALPARAÍSO

Sector Estero Alicahue (Sernageomin-BRGM, 1994).

Esta manifestación se ubica en el sector cordillero de Las Trancas, a 17 kilómetros al sureste del pueblo de Alicahue (Cuadrángulo Estero Alicahue), Región de Valparaíso (figura 18), en una secuencia volcanosedimentaria de edad Cretácico Inferior, denominada *Formación Las Chilcas* (Thomas, H., 1958).

El mineral se presenta en vetillas irregulares de 1 a 5 milímetros, que cortan a las andesitas, granodioritas y los granitos. Los análisis realizados por difracción de rayos X consignaron la presencia de heulandita y cuarzo. Las zeolitas son de génesis tardías con relación al metamorfismo provocado por intrusiones graníticas en las andesitas de la *Formación Las Chilcas*.

REGIÓN METROPOLITANA DE SANTIAGO

Cuesta de Chacabuco (ACCEFO Ltda., 1991)

Se ha evaluado la presencia de zeolitas en la Cuesta Chacabuco, ubicada a 70 kilómetros aproximadamente al norte de Santiago, en la Región Metropolitana (figura 18).

Las zeolitas se encuentran concentradas, rellenando amígdalas en rocas volcánicas extrusivas, con edades que varían entre 40 y 60 millones de años. Se ha determinado la existencia de zeolitas del tipo levinita, analcima y epistilbita.

Considerando una presencia media estimada de mineral de un 10% en volumen, se ha calculado un total de 19 millones de toneladas de este recurso en el sector.

Valle Nevado (Aguirre, L. et al. 1997)

A 60 kilómetros al este de Santiago (figura 18), se detectó una manifestación de zeolitas de los tipos calcosódicas y cálcicas, en flujos de lava de la Secuencia Estratificada de Valle Nevado, la cual ha sido incluida en la *Formación Colorado-La Parva* (Beccar, I. et al. 1986), de edad Plioceno.

Las rocas de la Secuencia Estratificada de Valle Nevado corresponden a flujos, flujos de brechas, sills y diques de composición basáltica, lahares, tobas de lapilli y flujos piroclásticos bien redondeados.

Las especies heulandita y clinoptilolita se encuentran como agregados de prismas planos con tamaño medio de 0,5 milímetro. La mordenita aparece en agrupaciones de cristales alargados, mientras que la laumontita se encuentra en venas como paquetes radiales lechosos.

En la columna de la secuencia hay una variación en el tipo de zeolita. En la parte superior predomina heulandita-clinoptilolita, acompañadas de cantidades menores de mordenita fibrosa blanca que aumenta hacia los niveles intermedios. En los niveles inferiores, predomina la laumontita. La composición química de estas zeolitas se observa en la tabla 5.

Tabla 5. Composición química de zeolitas de la Secuencia Estratificada de Valle Nevado.

TABLA 5. COMPOSICIÓN QUÍMICA DE ZEOLITAS DE LA SECUENCIA ESTRATIFICADA DE VALLE NEVADO

	Heulandita-clinoptilolita	Mordenita	Laumontita	Estilbita
SiO ₂	52,00	66,40	51,30	58,00
TiO ₂	0,01	0,01	0,01	0,01
Al ₂ O ₃	13,95	11,06	21,15	15,12
Fe ₂ O ₃	0,42	0,22	0,15	0,01
MnO	0,01	0,01	0,01	0,01
MgO	0,45	0,05	0,02	0,07
CaO	10,54	3,31	10,90	7,92
Na ₂ O	0,42	2,26	0,33	0,16
K ₂ O	1,04	0,76	0,11	0,33
P ₂ O ₅	<0,01	<0,01	<0,01	0,01
PPC % 950 °C	18,70	14,30	13,9	18,37
Total	97,54	98,38	97,88	100,01

LAS PRINCIPALES OCURRENCIAS Y MANIFESTACIONES DE ZEOLITAS EN CHILE SE ENCUENTRAN EN LAS REGIONES DE ANTOFAGASTA, ATACAMA, VALPARAÍSO, REGIÓN METROPOLITANA DE SANTIAGO DE CHILE, REGIÓN DEL MAULE Y EN AYSÉN GENERAL CARLOS IBÁÑES DEL CAMPO.

REGIÓN DEL MAULE

Yacimiento Lloimávida

El yacimiento Lloimávida se encuentra en la comuna de Parral, Región del Maule (figura 18), y sus coordenadas UTM son 266.000 E y 5.997.000 N. El yacimiento corresponde a un depósito de rocas zeolitizadas hasta en un 80%, en una secuencia de rocas volcánicas piroclásticas terciarias que fueron depositadas en una cuenca intramontana.

La zeolitización es de carácter masivo y coincide con los estratos de tobas lapillíticas finas a muy gruesas, intercaladas con tobas cineríticas y tuffitas. Los principales minerales reconocidos son mordenita y clinoptilolita, en proporción de 60 y 40% en las tobas gruesas, y de 40 y 50% en las tobas cineríticas (Cabrera, R. *et al.* 2002). Se ha determinado que la clinoptilolita está en mayor porcentaje en las tobas cineríticas, mientras que la mordenita se desarrolla en las tobas lapillíticas gruesas. Esto indica que la interacción fluido/roca y el gradiente químico fueron diferentes en las litologías específicas, durante la diagénesis 'burial' (Cabrera, R. *et al.* (2002). El comportamiento geoquímico de los minerales de zeolitas muestran una tendencia cálcica y una relación Si/Al de 5,495. La capacidad de intercambio catiónico (CIC) es de 3,2 meq/100 g promedio. Las reservas reconocidas son de 6 millones de toneladas métricas, esperándose un importante aumento de éstas en la medida que se incremente la exploración geológica. Los usos potenciales son la agricultura, la alimentación animal y la descontaminación.

Yacimiento Valentina (ACCEFO Ltda., 1991)

El yacimiento Valentina está ubicado en el interior de Parral, Región del Maule (figura 18), y sus coordenadas UTM son 266.000 E y 5.975.000 N. Corresponde a un importante depósito de zeolita del tipo clinoptilolita, emplazado en una secuencia de rocas volcánicas piroclásticas, denominadas informalmente Estratos del Estero Cenicero, y están asignadas al Mioceno Inferior.

Los estratos del Estero Cenicero forman parte de una secuencia de rocas volcanosedimentarias de edad Cenozoico, que aflora como una franja orientada en dirección N-S, con una potencia de unos 350 metros. Las rocas piroclásticas tienen hasta 25 metros de espesor y una extensión de varios miles de metros en los piedmontes precordilleranos, ubicados entre la latitud de Talca y Los Ángeles. Presentan un rumbo variable entre N30°W y N20°W y buzamientos entre 25° y 60° W.

Los análisis de rayos X muestran un enriquecimiento superior al 65% de clinoptilolita y de 35% de mordenita, además de trazas de feldespato y cuarzo. El yacimiento Valentina se caracteriza por presentar zeolitas en estado muy puro, superior al 80% (Kelm, U., El Mercurio, 17 de diciembre de 2001). La composición química de las zeolitas de este yacimiento se muestra en la tabla 6, donde se observan altos contenidos de SiO₂ y Al₂O₃.

Los usos industriales posibles de estas zeolitas son la nutrición animal, como desodorizante, acondicionador de suelos, agentes de recuperación de reactivos de extracción de lixiviación de cobre, y en el tratamiento de efluentes que contienen cationes pesados.

Tabla 6. Composición química de la zeolita del yacimiento Valentina.

TABLA 6. COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA ZEOLITA DEL YACIMIENTO VALENTINA

Compuesto	%
SiO ₂	72,16
Al ₂ O ₃	14,69
TiO ₂	0,32
Fe ₂ O ₃	0,92
MnO	0,01
MgO	0,50
CaO	3,74
Na ₂ O	1,75
K ₂ O	1,10
P ₂ O ₅	n.d.
Total	95,19
Humedad	4,77
Pérdida por calcinación	11,10

LAS PRINCIPALES ESPECIES MINERALÓGICAS DE ZEOLITAS ESTÁN REPRESENTADAS POR ESCOLECITA, MORDENITA, ESTILBITA, HEULANDITA, LEVINITA, ANALCIMA, EPISTILBITA, CLINOPTILOLITA Y LAUMONTITA.

Yacimiento Trinidad (www.zeolitadelmaule.com)

La concesión minera cuenta con dos áreas mineras llamadas “Toba 1 al 8” y “Hortencia 1 al 33”, y cubre un área de 158 hectáreas. Actualmente es explotada en un sector llamado Mina Trinidad, ubicado en la localidad de Quinamávida, comuna de Colbún, en la Región del Maule (figura 18). Sus coordenadas UTM son 281.600 E y 6.035.426 N, respectivamente.

Las rocas existentes en la concesión minera son tobas vítreas y líticas, que hacia el este infrayacen una serie de lavas de composición andesítico-basáltica. Las tobas están compuestas por una matriz vítrea (vidrio y esquirlas vítreas), fragmentos líticos de composición volcánica y, en menor cantidad, cristales de cuarzo y plagioclasas (figura 18).

Las condiciones naturales del medio, como la presencia de agua, bajas temperaturas y presión, pH ácido, el aporte de sílice y aluminio, así como los procesos de hidrólisis a los cuales ha sido sometida la roca, hicieron posible la formación de zeolitas (figura 18).

Mediante la espectrometría de fluorescencia de rayos X (FRX) por dispersión de onda cuantitativa, se estableció la composición química de la roca, obteniéndose los siguientes rangos composicionales de los componentes principales: SiO_2 (63-66%) y Al_2O_3 (10-13%); además, se encontraron cantidades apreciables de Fe_2O_3 (1-4%) y CaO (2-3%), menores de Na_2O , K_2O y MgO , y solamente se hallaron trazas de MnO , TiO_2 y P_2O_5 . Finalmente, el porcentaje de humedad varía entre 6 y 12%, y la muestra se calcinó entre un 11 y un 24% durante la prueba. El valor promedio de los resultados obtenidos en todas las muestras analizadas se encuentran en la tabla 7.

TABLA 7. COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LAS ZEOLITAS DEL YACIMIENTO TRINIDAD

Compuesto	%
SiO_2	64,19
Al_2O_3	11,65
TiO_2	0,51
Fe_2O_3	2,53
MnO	0,03
MgO	0,66
CaO	3,42
Na_2O	0,75
K_2O	1,0
P_2O_5	0,03
Total	85,37
Humedad	85,37
Pérdida por calcinación	14,64

Tabla 7. Composición química de las zeolitas del yacimiento Trinidad.

REGIÓN DEL AYSÉN GENERAL CARLOS IBAÑES DEL CAMPO

Se han reconocido facies de zeolitas en basaltos de la Patagonia Chilena, entre los 43° y 46° de latitud sur (Futaleufú al Lago Elizalde). Estas lavas del Neógeno, definidas como Grupo Cuatro (Aguirre, L. *et al.* 1994), se localizan al sur de Puyuhuapi, Coyhaique Alto y en los cortes de los caminos, a 12 kilómetros al norte de Balmaceda (figura 18).

Su litología comprende basaltos de olivino porfíricos, amigdaloidales, con fenocristales de plagioclasa y olivino frescos, en una masa fundamental hialopilitica.

Las rocas fueron afectadas por un metamorfismo de muy bajo a bajo grado, según indica la presencia de asociaciones minerales secundarias de zeolita, prehnita-pumpellyta y facies de esquistos verdes.

Las asociaciones presentes en las facies de zeolitas caracterizan el metamorfismo de las lavas del Grupo Cuatro. Ellas se encuentran alojadas en amígdalas, y consisten en varios tipos de zeolitas y cantidades menores de calcedonia y calcita. La esmectita es abundante en la masa fundamental como producto de la alteración del vidrio. Las zeolitas corresponden a las variedades Ca-Na y Ca-K-Na; en este último tipo, el Ca^{2+} o el K^+ pueden ser el catión predominante.

EN CHILE,
LAS ZEOLITAS SON
UTILIZADAS COMO
FERTILIZANTES,
EN LA NUTRICIÓN
ANIMAL, EN EL MEDIO
AMBIENTE Y EN LECHOS
DE MASCOTAS.

ESPECIFICACIONES TÉCNICAS

Las especificaciones técnicas dependen principalmente de los usos y corresponden a una amplia gama de productos en el mercado. La Sociedad Americana para Materiales y Ensayos (*American Society for Testing and Materials*, ASTM) ha establecido métodos, pruebas y especificaciones estándares para la zeolita en los Estados Unidos. En cambio, las especificaciones y análisis de pruebas en Europa y en Japón se hacen conjuntamente con las compañías productoras.

Las empresas productoras de zeolita dividen en dos formas sus especificaciones: a) especificaciones negociadas con el comprador; b) especificaciones en una línea de producto propia, asignando un nombre de fantasía, o un número con especificaciones físicas y/o químicas correspondientes.



PRINCIPALES USOS

Existen tres productores nacionales de zeolitas en Chile: Minera Formas, Sociedad Legal Minera Serrín Tercera y Mina Trinidad (Zeolita del Maule).

MINERA FORMAS

Es una compañía minera con más de 20 años en el mercado de minerales industriales, esta empresa está en la línea de la extracción, producción, venta y servicios relacionados con los fertilizantes, nutrición animal y medio ambiente.

Los productos elaborados por Minera Formas son los siguientes:

Fertilizantes

- ZeoSuelo[®] Certificado Orgánico BCS
Su uso permite incrementar los rendimientos de cosechas al mejorar la estructura del suelo, reducir la lixiviación y la pérdida de fertilizantes, mejorando ostensiblemente la eficiencia del proceso de fertilización.
- ZeoFos[®]
Potenciador de nutrientes y aportador de fósforo.

Nutrición Animal

- ZeoPlus[®]
Su uso en vacas lecheras, de carne y doble propósito, broiler y ponedoras, pavos y porcinos, permite mejorar la eficiencia alimenticia.
- ZeoFish[®]
Es un producto 100% natural, usado en la producción intensiva de peces.

Medio Ambiente

- ZeoClean[®]
Material filtrante de alta calidad a base de zeolitas naturales, que debido a su alto CIC (Capacidad de Intercambio Catiónico), remueve contaminantes presentes en aguas contaminadas.
- ZeoSmoke[®]
Producto orgánico producido y envasado en Chile, compuesto por aluminosilicatos naturales, que tiene la capacidad de atrapar los olores de los cigarrillos, debido a las propiedades absorbentes de las zeolitas naturales.

Mascotas

- ZeoCat[®]
Es un producto a base de zeolitas naturales, que remueve contaminantes generados por desechos fecales y orinas de gatos, eliminando el mal olor, mediante una combinación de procesos de adsorción e intercambio iónico.
- ZeoClear[®]
Producto natural que remueve y controla el amonio, tóxico para la vida acuática.

SOCIEDAD LEGAL MINERA SERRÍN TERCERA

Es una empresa nacional que produce zeolitas para suplemento no nutritivo en alimentos de aves, y en la metalurgia del cobre.

MINA TRINIDAD (ZEOLITA DEL MAULE)

Es una empresa dedicada a la extracción de piedra toba, ventas al por mayor de materias primas agrícolas, artesanía, decoración en piedra toba, y enfocada principalmente a la comercialización de zeolita natural de tipo clinoptilolita y mordenita con diferentes granulometrías.

PRODUCCIÓN

La única producción de zeolita informada y registrada oficialmente (Sernageomin, 2016), corresponde a la Sociedad Legal Minera Serrín Tercera (tabla 8).

Los precios internacionales de las zeolitas naturales varían según el contenido de zeolita y el método de procesamiento, de modo que deben usarse sólo como una referencia, porque los precios reales dependen de los términos del contrato entre el vendedor y el comprador.

Los precios unitarios obtenidos de la base de datos de los productores nacionales de zeolita que mantiene el Servicio Geológico de los Estados Unidos (United States Geological Survey, USGS), varían entre US\$ 50 y US\$ 140 la tonelada métrica, con un precio promedio vendido entre US\$ 80 y US\$ 140 la tonelada métrica.

Los precios para aplicaciones industriales o agrícolas varían entre US\$ 30 y US \$70 por tonelada para productos granulares bajo 40 mallas, y entre US\$ 50 y US\$ 120 por tonelada para material granular más fino (-40 a +325 mallas).

Para los productos destinados a camas de mascotas, criaderos de peces y control de olor, los precios varían entre US\$ 0,50 y US\$ 4,50 el kilogramo.

Los precios nacionales pueden oscilar entre los \$600 y \$1.000 por kilogramo de zeolita procesada, empleada en la metalurgia del cobre y en camas para animales.

Tabla 8. Producción de zeolitas por regiones (2002-2016) (t).
Fuente Sernageomin (2017): información aportada por las empresas mineras.

TABLA 8. PRODUCCIÓN DE ZEOLITAS POR REGIONES (2002-2016) (T)

Región/Año	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016
Del Maule	-	839	-	203	298	140	280	-	-	94	250	159	92	-	386

ZEOLITAS SINTÉTICAS

La Facultad de Química y el Instituto de Geología Económica Aplicada, GEA, de la Universidad de Concepción, han llevado a cabo la síntesis a escala de laboratorio de zeolitas a partir de diatomita, arcilla, caolinita y pumicita. Se seleccionaron materiales de acuerdo a su adecuada razón de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, su estado amorfo o su fácil convertibilidad a caolinita. La síntesis de la zeolita NaA, a partir de caolinita, resultó exitosa, con la mejor cristalización observada en una arcilla con abundante materia orgánica del sector de la Unión (Décima Región) (figura 18). La pumicita (Machalí, Región de O'Higgins), requiere de una desaluminación previa a la síntesis, y presenta baja cristalización.

El material más adecuado para la síntesis de analcima, mordenita y ZSM-5 es la diatomita, que se obtiene en las regiones de O'Higgins y del Bío Bío. La diatomita del sector de La Estrella (Región de O'Higgins) se caracteriza por presentar una excelente capacidad de cristalización, debido a su razón $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, moderada presencia de otras fases minerales, y su posible función como agente orientador de la misma diatomita durante la síntesis.

Los resultados de los análisis químicos se han expuesto en diversas publicaciones presentadas en variados congresos nacionales e internacionales.



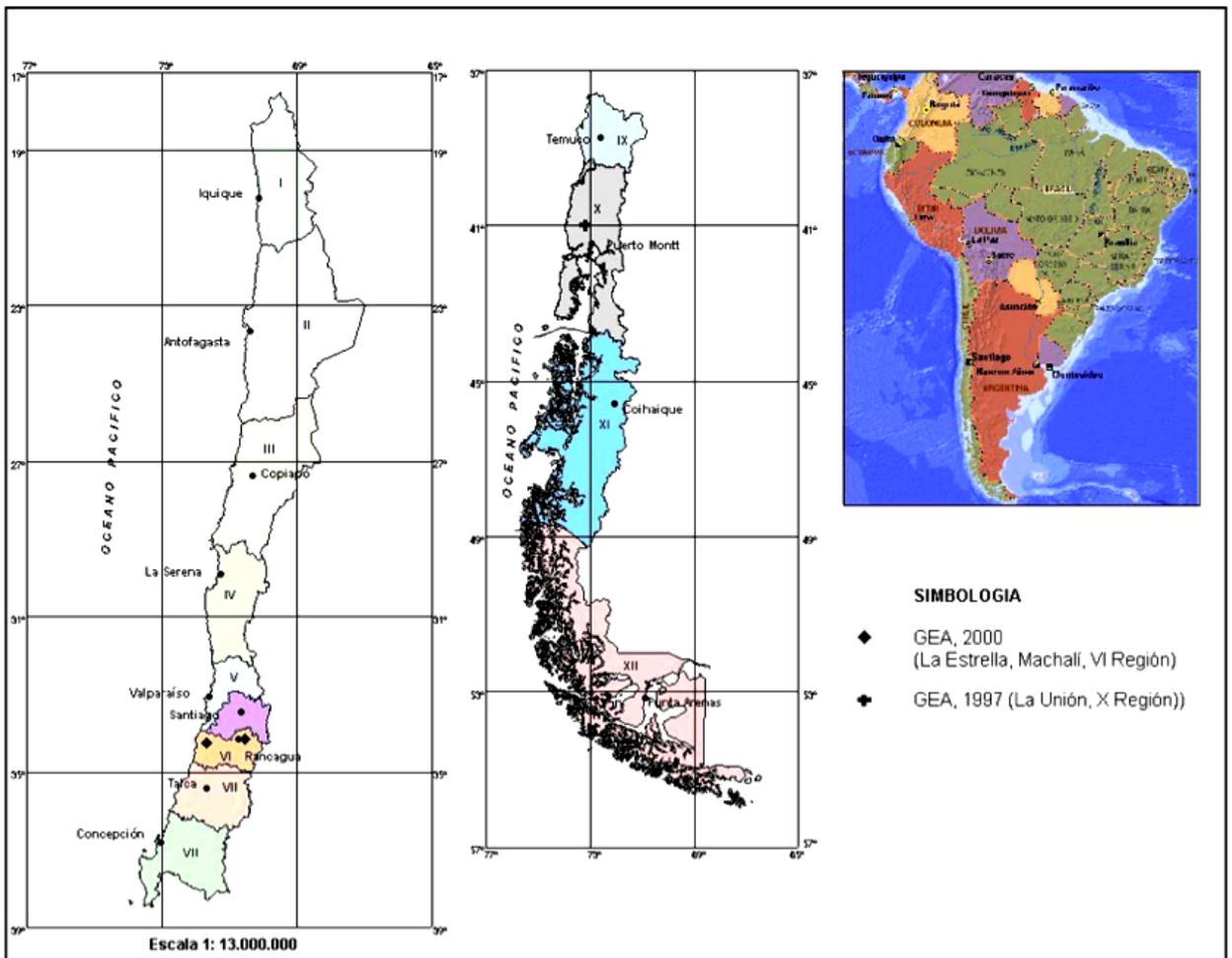
REGIÓN DE O'HIGGINS

Diatomita Sector La Estrella

Este yacimiento se encuentra ubicado al este de Litueche (figura 18). El yacimiento está formado por mantos de diatomitas intercaladas en la *Formación La Cueva* (Cecioni, G., 1978), secuencia sedimentaria asignada al Plioceno Superior, y ubicada en las planicies litorales de esta región.

La diatomita tiene colores blanco, blanco grisáceo y blanco amarillento. Presenta excelentes propiedades como las que se describen en el Sector La Estrella. Es el material más adecuado para la síntesis de la analcima, la mordenita y la ZSM-5.

Figura 19. Mapa de ubicación de materiales para la síntesis de zeolitas en Chile.



Caolín Sector la Estrella

Este yacimiento se encuentra ubicado al norte de Litueche (figura 19). Su origen está relacionado con los procesos de caolinización, bajo favorables condiciones climáticas, litológicas, tectónicas y morfológicas, en el Terciario Superior, de un granito de ortoclasa del Triásico Superior, que forma parte del Batolito de la Costa. La caolinización se produjo hasta una profundidad de 15 metros, dando origen a una cobertera de caolín con buzamiento subhorizontal y de gran distribución areal, que presenta una transición gradual a la roca fresca. Está cubierto por una secuencia de rocas sedimentarias de la *Formación La Cueva*, de edad Plioceno Superior. El caolín es de color blanco amarillento, dependiendo de su contenido de Fe_2O_3 y TiO_2 , y está compuesto principalmente por caolinita y cuarzo.

Pumicita de Machalí

Se encuentra ubicada en la Depresión Intermedia, al este de la ciudad de Rancagua (figura 19). El yacimiento está formado por mantos subhorizontales de ceniza volcánica, relacionados genéticamente con la actividad volcánica explosiva del Cuaternario (Plioceno-Holoceno), ligada a centros volcánicos ubicados en la Cordillera Andina. Para la síntesis de zeolitas, se requiere una desaluminación previa y una baja capacidad de cristalización.

REGIÓN DE LOS LAGOS

Arcilla de la Unión

Corresponde a un manto subhorizontal de arcilla 'tonstein' intercalado en mantos de carbón del Terciario Superior, explotados en la actualidad en la mina de carbón de San Pedro de Catamutún, ubicada cerca de la localidad de la Unión, Región de Los Lagos (figura 19). Esta arcilla posee una calidad idónea que la hace eficaz en los procesos de síntesis de la zeolita NaA.

BIBLIOGRAFÍA

- ACCEFO Ltda. (1991). Estudio y adopción de procesos extractivos para zeolitas chilenas en rocas volcánicas (Inédito), Fondo Nacional de Desarrollo Tecnológico-Corporación de Fomento de la Producción (sin paginar). Santiago.
- ACCEFO Ltda. (1993). Aplicación de zeolitas naturales chilenas en alimentación animal y compuestos agronómicos (Inédito), Fondo Nacional de Desarrollo Tecnológico-Corporación de Fomento de la Producción (sin paginar). Santiago.
- Aguirre, L.; Hervé, F.; Larrondo, P.; Morata, D. (1994). Low-grade metamorphism in Mesozoic-Cenozoic volcanic rocks from Patagonia between latitudes 43° and 46° S. Congreso Geológico Chileno 7, Concepción, Chile. Actas Vol. II, 936-939.
- Aguirre, L.; Robinson, D.; Bevins, R.; Fonseca, E.; Vergara, M.; Carrasco, J.; Morata, D. (1997). Valle Nevado stratified sequence: chemistry and alteration pattern. *Congreso Geológico Chileno 8, Antofagasta, Chile*. 1195-1199.
- Aguirre, L.; Domínguez-Bella, S.; Morata, D.; Wittke, O. (1998). Occurrence of tobermorite in tertiary basalts from Patagonia, Chile the Canadian Mineralogist. 1149-1155.
- Beccar, I.; Vergara, M.; Munizaga, F. (1986). Edades K-Ar de la formación Farellones, en el Cordón del Cerro La Parva, Cordillera de Los Andes de Santiago, Chile. *Revista Geológica de Chile*, 109-113.
- Cabrera, R.; Formas, C.; Fonseca, E.; Cotton, W. (2002). Geología y Mineralogía de las zeolitas del Yacimiento Lloimávida (Inédito). *Convención-Curso Internacional de zeolitas, Guayaquil, Ecuador*.
- Cecioni, G. (1978). Petroleum possibilities of the Darwin's Navidad Formation near Santiago. Museo Nacional de Historia Natural. Santiago, Chile. Publicación Ocasional 25, 29 pp.
- CODESAT (1997). Zeolitas Atacama (Inédito).
- Marfil, R.; La Iglesia, A.; Fernández, S.; Chong, G. (1992). Caracterización mineralógica y geoquímica de las zeolitas asociadas a tobas riolíticas y dacíticas de la región de Antofagasta Norte de Chile. *Boletín de la Real Sociedad Española de Historia Natural, Sección Geología* 87, 1-4. 141-153. Madrid.
- Servicio Nacional de Geología y Minería, Bureau de Recherches Geologiques et Minières (Sernageomin-BRGM). (1994). Carta Metalogénica de las Regiones V/IV Sur, escala 1:250.000. Servicio Nacional de Geología y Minería-Bureau de Recherches Geologiques et Minières, Informe Registrado IR-84-02.
- Servicio Nacional de Geología y Minería (SERNAGEOMIN), (2011). Anuario de la Minería de Chile. Servicio Nacional de Geología y Minería, 208 páginas. Santiago, Chile.
- Thomas, H. (1958). Geología de la Cordillera de la Costa entre el Valle de La Ligua y la Cuesta Barriga. *Instituto de Investigaciones Geológicas Boletín* 2, 86 pp. Santiago.
- U.S. Geological Survey (USGS). (2013). Reporte de producción (versión pdf), consultado el 04 de marzo de 2013, disponible en <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/zeolites/mcs-2013-zeoli.pdf>.



LAS ZEOLITAS NATURALES DE COLOMBIA

INTRODUCCIÓN

JORGE IVÁN TOBÓN
Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Minas
Medellín, Colombia

YENNIFER ÁLVAREZ GUTIÉRREZ
Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Minas
Medellín, Colombia

LUIS ANDRÉS BELLO VÁSQUEZ
Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Minas
Medellín, Colombia

Las zeolitas han sido poco investigadas en Colombia, a pesar de ser empleadas en diversas industrias nacionales, especialmente las que se dedican a la fabricación de fertilizantes, hidrocarburos, cemento y productos químicos.

Son tantos sus campos de aplicación, que para cualquier país con potencial geológico, como Colombia, podría representar un importante recurso, susceptible de ser investigado, explorado y, por ende, explotado para su comercialización.

Desde hace varias décadas, se ha usado la zeolita en la construcción, razón por la cual en la actualidad se ha profundizado en su investigación, con

el fin de aprovechar sus propiedades. Colombia es un país en vías de desarrollo, y sería de gran importancia implementar el uso de este mineral mediante la utilización de alta tecnología y procesos eco-eficientes (Dopico J.J. *et al.* 2009).

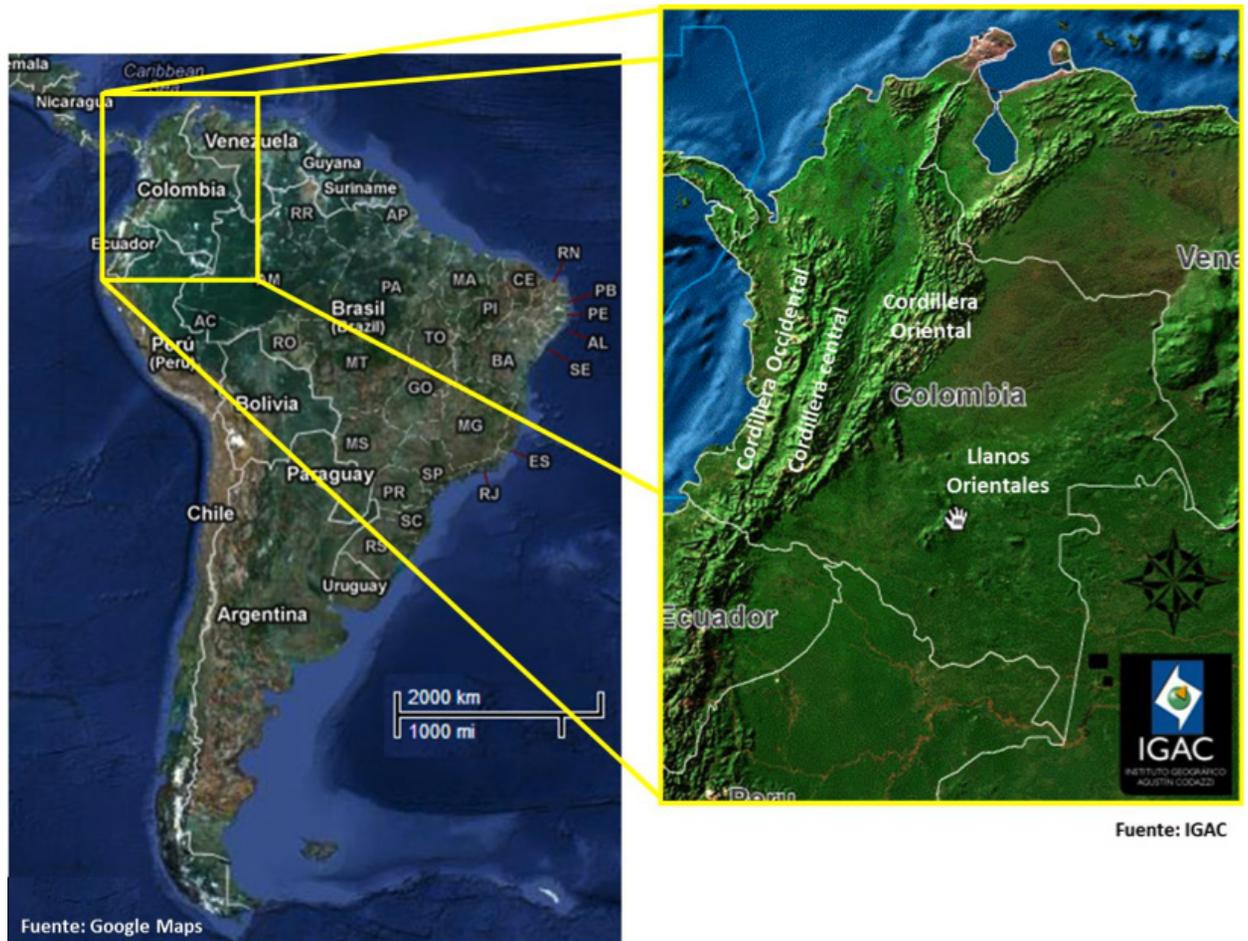
La diversidad de ambientes geológicos en Colombia, el lento desarrollo del sector industrial, y la falta de políticas que estimulen la búsqueda y explotación de recursos minerales diferentes a los procedentes de la minería metálica y energética, hace que materiales como las zeolitas entren a formar parte de los menos favorecidos por los intereses estatales.

UBICACIÓN GEOGRÁFICA Y FISIOGRAFÍA

Colombia se ubica en el extremo noroccidental de América del Sur, está bañada por el Océano Pacífico, en el oeste, y por el Mar Caribe, en el norte. Desde el punto de vista geomorfológico, se caracteriza por presentar una zona de planicie, conformada por los Llanos Orientales y la Selva del Amazonas, así como una zona montañosa compuesta por tres cordilleras (Oriental, Central

y Occidental), que pertenecen al sistema montañoso de Los Andes (figura 20). La última zona citada es de gran actividad geológica, donde se han desarrollado varios ambientes, probablemente propicios para la formación de zeolitas.

Figura 20. Mapa de localización (Google maps; Instituto Geográfico Agustín Codazzi – IGAC).



MARCO GEOLÓGICO

Los posibles yacimientos de zeolitas en Colombia no se conocen con exactitud, pero está establecido que su formación se relaciona con la actividad volcánica, lo cual convierte a las cordilleras central y occidental en regiones de interés geológico (figura 21).

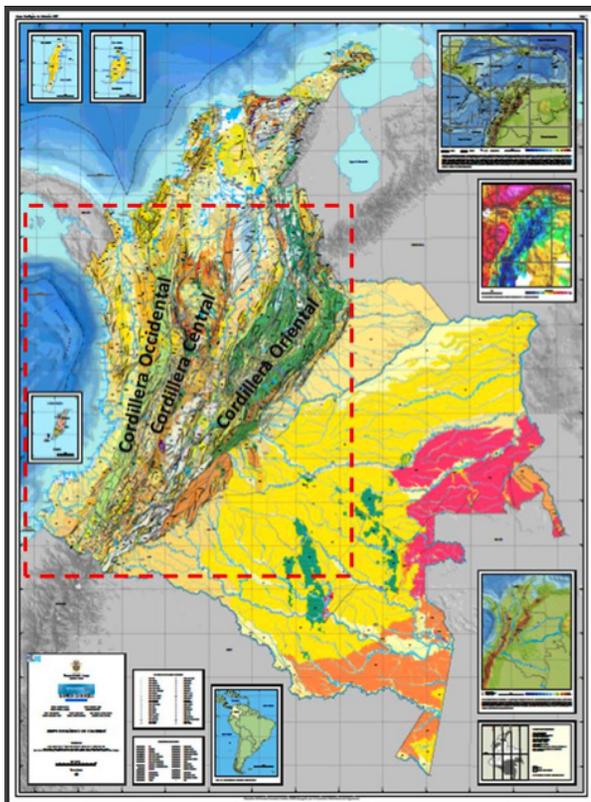
La colisión entre las placas del Pacífico y de Suramérica, tuvo lugar durante el Jurásico y el Cretácico, dando lugar a la formación de grandes sistemas de fallas de dirección NNE – SSW, y movimientos con rumbos dextrales en la placa continental (figura 20). Un arco volcánico emergió en el borde oriental de la paleocordillera central, mientras que hacia occidente se formó una zona de distensión con subducción permanente (Google maps).

El hundimiento de la zona occidental desencadenó la deposición de sedimentos originados a partir de la erosión de la Cordillera Central; simultáneamente, y por acomodación interna de las fuerzas gravitacionales, se produjo una obducción

local y el emplazamiento de cuerpos ultramáficos ofiolíticos, la formación de esquistos azules y, localmente, plagiogranitos. Sobre la placa oceánica se derramó un volumen considerable de lava de composición ultramáfica, causado por una gran pluma. Estos eventos se manifestaron de forma ininterrumpida durante el Cretácico Inferior y el Cretácico Medio (Corporación Autónoma Regional del Cauca, 2003).

A finales del Cretácico y principios del Terciario, la zona de subducción se trasladó al oeste, y se produjo una acreción del arco de islas; este evento forma parte de la Orogenia Calima, en la cual se presenta un proceso metamórfico regional de bajo grado, cuyas facies principales son prehnita - pumpellita y zeolitas, que afectan a los grupos Dagua y Diabásico (Corporación Autónoma Regional del Cauca, 2003).

Figura 21. Mapa geológico de Colombia (generalizado).
(Fuente: INGEOMINAS).



Sistemas de fallas de dirección NNE – SSW
Fuente: INGEOMINAS

ZONAS DE OCURRENCIA

Las zeolitas son tectosilicatos que se forman como resultado de la alteración hidrotermal de materiales volcánicos (lavas, piroclastos o vidrio volcánico); por lo general se encuentran rellenando cavidades y venillas en las rocas volcánicas. En los lagos salinos alcalinos están asociadas con minerales del grupo de las arcillas, mientras que en ambientes desérticos, donde las condiciones de pH tienden a elevarse, se forman a partir de la alteración de vidrios volcánicos. En general, tales condiciones se manifiestan en lugares con actividad volcánica relativamente reciente, o en terrenos volcánicos oceánicos obducidos (Henao, M., 2003).

Estos minerales son indicadores de un proceso de metamorfismo regional de bajo grado, ya que definen las facies metamórficas que corresponden a condiciones de baja presión y temperatura, con un rango de estabilidad de 0 a 5 KBar y 0 a 250°C; lo cual se considera una transición entre los procesos diagenéticos y los metamórficos (facies prehnita – pumpellita). Este tipo de metamorfismo es común en la litosfera oceánica, e indica alteración hidrotermal de dicha corteza, alrededor de los centros de expansión (MOR), donde las rocas más abundantes son los basaltos (Harvey, B. *et al.* 1995).

Por otra parte, las zeolitas de origen sedimentario proceden de la transformación de cenizas volcánicas finas, arrastradas por el viento desde los focos volcánicos y posteriormente depositadas en el suelo, en lagos salinos someros o en costas marinas proximales; las capas de ceniza pura alcanzan espesores que varían desde unos cuantos centímetros hasta cientos de metros.

Las cenizas depositadas en lagos salinos reaccionan con el agua, y mediante mecanismos de disolución – precipitación originan cristales milimétricos de zeolitas, entre el 50 y el 95%. Cuando se depositan en tierra, forman eventualmente una secuencia piroclástica a partir de la cual se generan zeolitas, si el material sufre alteración hidrotermal.

TIPOLOGÍA DE LOS YACIMIENTOS

De acuerdo con la litología asociada y la forma de ocurrencia, a grandes rasgos las zeolitas se pueden manifestar de dos formas:

- Por alteración hidrotermal de rocas volcánicas (basaltos, andesitas, riolitas):

En este caso, las rocas han sufrido metamorfismo de bajo grado y, generalmente, las zeolitas se encuentran relleno de vesículas y venillas, principalmente en los basaltos espilitizados. Por lo general no se forman grandes volúmenes y no constituyen depósitos rentables.

- Por alteración hidrotermal de secuencias piroclásticas:

Estos depósitos suelen ser más grandes y de mayor interés económico. Se asocian a pórfidos o cuerpos plutónicos encajados en secuencias piroclásticas, los cuales inyectan fluidos hidrotermales en los piroclastos, favoreciendo la formación de zeolitas, especialmente en presencia de vidrio volcánico y en condiciones de pH neutro a ligeramente alcalino, en zonas más o menos distales donde la temperatura del fluido oscila entre 150 y 300°C (Universidad de Chile “Alteración hidrotermal”).

- Por deposición de materiales piroclásticos en lagos salinos alcalinos:

En estos depósitos es posible encontrar especies de zeolitas más puras y concentradas, hasta un 95% de una misma especie dentro de las rocas zeolitizadas, como se mencionó en párrafos precedentes.

LA DIVERSIDAD DE AMBIENTES GEOLÓGICOS EN COLOMBIA, EL LENTO DESARROLLO DEL SECTOR INDUSTRIAL, Y LA FALTA DE POLÍTICAS QUE ESTIMULEN LA BÚSQUEDA Y EXPLOTACIÓN DE RECURSOS MINERALES DIFERENTES A LOS PROCEDENTES DE LA MINERÍA METÁLICA Y ENERGÉTICA, HACE QUE MATERIALES COMO LAS ZEOLITAS ENTREN A FORMAR PARTE DE LOS MENOS FAVORECIDOS POR LOS INTERESES ESTATALES.

LOCALIZACIÓN DE LOS YACIMIENTOS E INDICIOS

Aunque existen indicios geológicos de su existencia, las zeolitas no han alcanzado en Colombia la importancia que en los últimos años han adquirido a nivel mundial.

Según se ha dicho ya, la presencia de depósitos volcánicos en Colombia no se reporta en la literatura, sin embargo no se descarta la posible formación de depósitos de zeolitas relacionados con la alteración hidrotermal de rocas ígneas efusivas.

Entre los estudios realizados en Colombia se mencionan los llevados a cabo por Villabona (1994), que menciona el hallazgo de zeolitas como minerales deutéricos en conglomerados formados a partir de diabasa de color verde oscuro, con cristales muy fracturados, agrupados dentro de la *Formación Confines* (definida por Hubach y Alvarado en 1934). Este sector se ubica al suroeste del municipio de Vijes, en el Departamento del Valle del Cauca; sin embargo, este hallazgo no despertó interés económico alguno (Serrano, L. M., 2009).

Se mencionan otros informes de ocurrencias de zeolitas en el departamento del Cauca, vinculadas a basaltos y diabasas del Grupo Diabásico, de edad Cretácico (Serrano, L. M., 2009).

González (1996), indica la existencia de zeolitas en el Departamento de Antioquia, asociadas a las vulcanitas básicas (Kiv).

Las Vulcanitas de Segovia (Kivs) contienen pequeñas vesículas rellenas de zeolitas y sílice amorfa. Los metabasaltos de San Pablo (Kivsp) presentan amígdalas rellenas de clorita y zeolitas, y algunas veces con pequeños núcleos de calcita. Las vulcanitas del Complejo Quebradagrande (Kivqg) no indican la presencia de zeolitas, sin embargo la existencia de lavas, brechas y tobas básicas vítreas amigdalares podrían inferir esa posibilidad.

El conjunto volcánico de la *Formación Barroso* (Ksvb), perteneciente al Grupo Cañas Gordas, estableció la presencia de laumontita en cavidades, al igual que el cuerpo volcánico de Uramita (Ksvu).

Los denominados basaltos olivínicos que yacen en el flanco oeste de la Cordillera Occidental, en el Departamento de Antioquia, contienen vesículas rellenas de zeolitas (*Formación Santa Cecilia* y andesitas de la *Formación La Equis*) (Álvarez, E.; González, H., 1978), (Calle y Salinas, 1986), (Herrera, J. y Riana, J. M) y (Serrano, L. M., 2009).

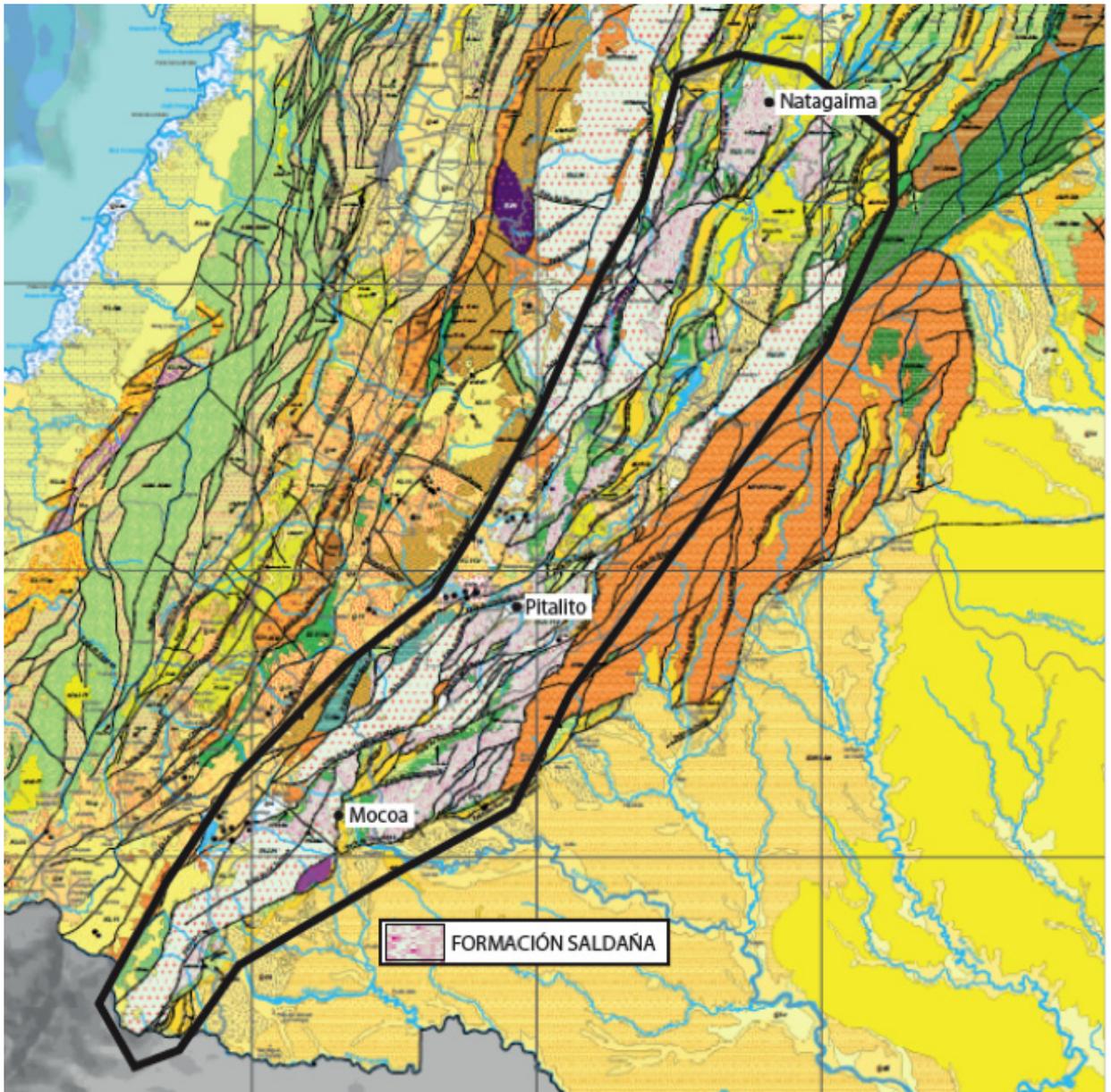
El mapa geológico de Colombia (INGEOMINAS) describe varias unidades de interés para la formación de posibles yacimientos de zeolitas naturales, las cuales se describen brevemente en los siguientes párrafos.

LOS POSIBLES YACIMIENTOS DE ZEOLITAS EN COLOMBIA NO SE CONOCEN CON EXACTITUD, PERO ESTÁ ESTABLECIDO QUE SU FORMACIÓN SE RELACIONA CON LA ACTIVIDAD VOLCÁNICA, LO CUAL CONVIERTE A LAS CORDILLERAS CENTRAL Y OCCIDENTAL EN REGIONES DE INTERÉS GEOLÓGICO.

Formación Saldaña (Triásico – Jurásico)

Corresponde a una secuencia volcanosedimentaria constituida por lavas, piroclastitas y rocas sedimentarias intruídas por cuerpos porfíricos y algunos plutones de composición intermedia de edad Jurásico; éstos podrían ser la fuente de los flúidos hidrotermales que alteraron las rocas piroclásticas y formaron las zeolitas naturales. Esta unidad litológica aflora en la zona del valle superior del Río Magdalena, principalmente en el Departamento del Tolima (Chica, F. J.), (Ministerio de Minas y Energía, 1990) (figura 22).

Figura 22. Ubicación de la zona de afloramientos de la Formación Saldaña. Esta Unidad se encuentra disectada debido a afectación tectónica y se observa principalmente en el Departamento del Tolima y en el sector SW del país (Modificado de INGEOMINAS. Mapa geológico de Colombia).



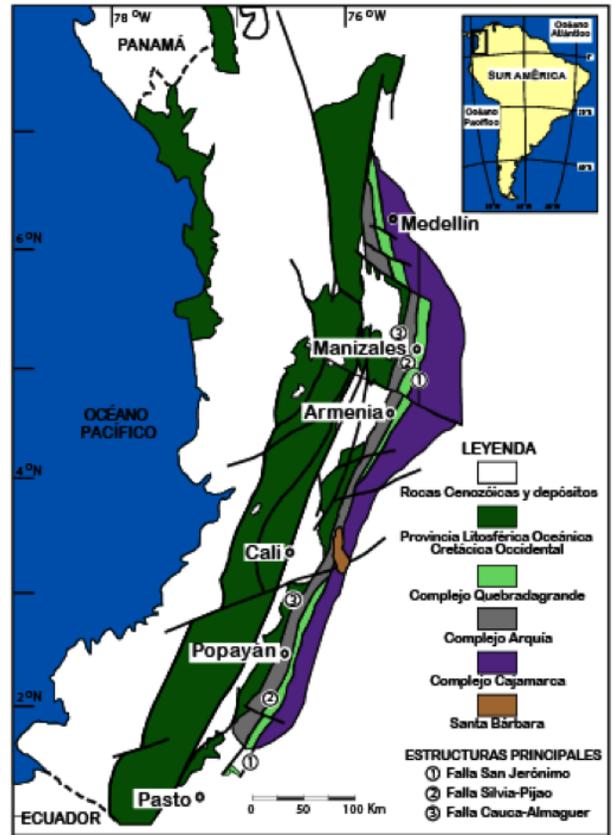
Complejo Quebradagrande – Miembro Volcánico (Cretácico Superior)

Consiste en una secuencia volcanosedimentaria constituida por espilitas, basaltos, diabasas, andesitas, brechas y tobas vítreas que ocasionalmente presentan amígdalas. Esta unidad está intruída por cuerpos plutónicos cenozoicos, y aflora en el flanco oeste de la Cordillera Central, al oeste de la Falla San Jerónimo, y al este de la Falla Silvia – Pijao, hasta el Río Cauca (figura 23) (González, H., 2001).

Grupo Diabásico (Cretácico Superior)

Se conoce también como *Formación Volcánica*, y consiste en una serie de rocas volcánicas básicas que forma parte de la Provincia Litosférica Oceánica Cretácica Occidental (PLOCO); conforma la Cordillera Occidental, al oeste de la Falla Patía (figura 23). Desde el punto de vista petrográfico, se trata de lavas basálticas almohadilladas y columnares, diabasas y gabros intrusivos, afectados por fallamiento intenso y meteorización (INGEOMINAS). Algunos basaltos contienen amígdalas rellenas de calcita y zeolita, y es común observar estructuras fluidales con formación de calcita, debido a los efectos del metamorfismo cataclástico (Corporación Autónoma Regional del Cauca).

Figura 23. Localización de algunas formaciones, provincias y complejos que forman parte de las cordilleras Central y Occidental, según el mapa generalizado (Modificado de Nivia, A. et al. 2006).



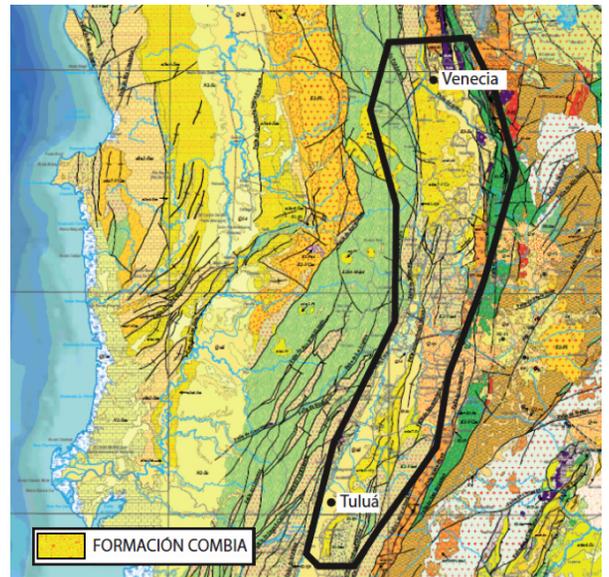
Formación Dagua (Cretácico Superior)

Es una unidad litodémica de rocas sedimentarias afectadas tectónicamente que agrupa lodolitas, arenitas, cherts, tobas, aglomerados y calizas, con un componente de acumulación por procesos volcánicos relacionados con las unidades de rocas volcánicas básicas de yacencia proximal. Al igual que el Grupo Diabásico, esta unidad forma parte de la PLOCO (figura 23). Las tobas, que serían las rocas más interesantes en cuanto a la localización de posibles indicios de zeolitas, son de composición básica, y se encuentran asociadas a basaltos, formando estratos de espesor medio (Nivia, A., 2001).

Formación Combia (Terciario)

Esta formación agrupa dos miembros: uno volcánico y otro sedimentario; este último está constituido por conglomerados y areniscas. El miembro volcánico está formado por basaltos feldespáticos y andesíticos vesiculares, andesitas, aglomerados, brechas volcánicas y tobas (figura 24). Está intruída por cuerpos porfídicos andesíticos, a los cuales se asociaron los fluidos hidrotermales que alteraron toda la secuencia (González, H., 2001). En los alrededores de La Pintada (Antioquia), se han encontrado bloques de rocas piroclásticas de esta unidad litológica con evidencias de alteración hidrotermal y presencia de zeolitas.

Figura 24. Localización de las zonas de afloramiento de la Formación Combia (Mapa geológico de Colombia). (Modificado de INGEOMINAS).



CARACTERIZACIÓN FÍSICA, QUÍMICA Y MINERALÓGICA

La caracterización física, química y mineralógica de las zeolitas usadas en Colombia se realiza por aquellas empresas que distribuyen los productos en el país. Dichos productos se enfocan en cuatro aspectos importantes:

- ZEOFLOC: en las camaroneras
- ZEOANIMAL: en la alimentación animal
- ZEOCAMA: en lechos de animales
- ZEODOR: en la eliminación de malos olores

Todas las zeolitas utilizadas en estos productos son importadas. En este orden de ideas, a continuación se presentan los resultados obtenidos por la empresa ecuatoriana Zeolitas S.A, que ofrece una amplia variedad de productos en Colombia.

Composición química (%):

SiO ₂ :	68.38 - 71.31
K ₂ O:	1.45 - 1.76
Al ₂ O ₃ :	9.59 - 12.37
TiO ₂ :	0.15 - 0.31
Fe ₂ O ₃ :	1.85 - 2.10
H ₂ O:	5.32
CaO:	3.07 - 4.67
PP I:	6.38 - 12.16
Na ₂ O:	1.05 - 1.96
MgO:	2.05 - 5.32
N total:	no contiene
Materia orgánica:	no contiene
CE:	no la incrementa
pH:	7.0 - 8.5
CICT:	110-125 meq/100g

(capacidad intercambio catiónico total)

En Colombia también se han hecho avances en la investigación mineralógica y textural de las zeolitas, al entenderse este proceso como un mecanismo de reconocimiento de las materias primas que se tienen disponibles, y que serán usadas posteriormente en el comercio interior; por esta razón, diversos centros académicos y científicos de este país se dedican al estudio y aplicación de las zeolitas naturales.

De acuerdo con los datos e imágenes tomadas en el Laboratorio de Microscopía Electrónica de Barrido de la Escuela de Ciencias Aplicadas de la Universidad de Wolverhampton (Inglaterra), se hizo un estudio mineralógico de las especies cristalinas en muestras de rocas zeolitizadas para su

Tonos de color:

Verde amarillento a crema verdoso.

integración con los datos de rayos X. Las microfotografías se tomaron en un microscopio electrónico de barrido marca ZEISS EVO50. Simultáneamente, las muestras pulverizadas fueron analizadas con un difractor de polvo marca RIGAKU, modelo D/MAX IIIB. La información obtenida con la colaboración del Grupo de Investigación en Química Estructural de la Escuela de Química de la Universidad Industrial de Santander (Colombia), permitió la identificación de las fases zeolíticas (Herrera, J. F. y Riana, J. M.).

La caracterización mineralógica y textural se llevó a cabo mediante el análisis de secciones delgadas petrográficas de muestras naturales, con el fin de determinar las fases zeolíticas.

Los ensayos permitieron identificar diversas variedades de zeolitas como chabazita, phillipsita, wairakita, analcima, natrolita y laumontita, cuya presencia permitió establecer, de forma adicional, varios ambientes geológicos de formación.

Algunas amígdalas presentan zonalidades con variedades granulares de zeolitas en los bordes y agregados fibrosos hacia el centro; otras variedades aparecen relleno de venas y cavidades, como es el caso de la wairakita. Con la ayuda del microscopio electrónico de barrido se identificaron diferentes especies cristalinas de zeolitas, con hábitos trapezohédricos, pseudocúbicos, alargados y tabulares. (Herrera, J. F. y Riana, J. M.).

Propiedades físicas:

Granulometría:	de 0 - 2, 5 milímetros 0.5 - 3.5 milímetros 3.5 a 8 milímetros
Solubilidad:	muy baja (prácticamente 0) no es atacable por los ácidos
Retención de H ₂ O:	absorción 4.8
Porosidad:	20 - 23.2
Capacidad de adsorción:	8.88 mmol/g o 14.9
Volumen de microporos (w):	0.159 cm ³ /g
Volumen de vacío:	40
Humedad:	10
Peso volumétrico seco:	0.924 g/cm ³
Peso específico real:	2.33 g/cm ³

APLICACIONES DE LAS ZEOLITAS NATURALES DE COLOMBIA

Las aplicaciones de las zeolitas naturales en Colombia están enfocadas al sector agrícola, al piscícola y a la ganadería. De este modo se han obtenido importantes aportaciones en el acondicionamiento físico de los suelos, retención de nutrientes, soporte y medio absorbente, gracias a su capacidad de intercambio catiónico. Representa también un magnífico material retenedor de amonio (NH_4^+) y potasio (K^+) que los aporta paulatinamente a las raíces de las plantas cuando éstas los demandan. Las zeolitas naturales constituyen una fuente de aporte de humedad permanente, al tiempo que pueden utilizarse como soportes para herbicidas, pesticidas o micro-organismos que promueven el crecimiento de plantas (García, H. C.).

Las zeolitas resisten el efecto lixiviador de la irrigación, y actúan como un amortiguador sobre el riego con “agua dura” con altos contenidos de sales. El tamaño de los poros en la estructura cristalina es ideal para el sodio y el potasio; así, durante la fertilización, las zeolitas absorben estos nutrientes en la proporción de 100 a 1, sobre el calcio y el magnesio. Durante la irrigación, los nutrientes son retenidos y gradualmente devueltos a la zona radicular de las plantas. Las zeolitas aplicadas en suelos arenosos con una dosificación del 10%, han dado como resultado un aumento de la producción agrícola en varias regiones colombianas (ECOTERRA).

Las zeolitas ofrecen un beneficio adicional en el control de la contaminación agrícola no puntual. La contaminación desde fuentes “no puntuales” se define como la escorrentía difusa de aguas meteorológicas desde los campos y las calles, más que desde los alcantarillados u otros efluentes que descargan un flujo concentrado. Además de la contaminación por las descargas de aguas residuales industriales y municipales, los ríos y quebradas se están contaminando cada vez más con el nitrógeno de las escorrentías de irrigación, escurrimientos desde los comederos de animales y corrientes con desperdicios de plantas procesadoras de alimentos, procesos en los cuales las zeolitas actúan de manera eficaz (ECOTERRA).

Existen otras industrias que usan zeolitas indirectamente en sus procesos, especialmente la industria química, la farmacéutica y la construcción.

EN COLOMBIA LOS YACIMIENTOS DE ZEOLITAS NO SE REPORTAN EN LA LITERATURA, SIN EMBARGO NO SE DESCARTA LA POSIBLE FORMACIÓN DE ESTOS DEPÓSITOS RELACIONADOS CON LA ALTERACIÓN HIDROTERMAL DE ROCAS ÍGNEAS EFUSIVAS.

EXPORTACIONES E IMPORTACIONES

Colombia no produce zeolitas naturales, y ante la demanda que representa se ha producido un notable incremento en la importación, especialmente de clinoptilolita procedente de Ecuador, Cuba y Estados Unidos; los cuales poseen grandes reservas, con ley que oscila entre el 92 y el 96%, suficientes para satisfacer las demandas de Colombia (Servicio Geológico de los Estados Unidos, USGS; El Tiempo y Unidad de Planeación Minero Energética-UPME).

Minerlita Ltda. es una empresa que se dedica a la comercialización de las zeolitas naturales en Colombia; hoy día es una de las pioneras en este campo, y ha llegado a importar desde Cuba cerca de 10.000 toneladas en los últimos tres años.

ESTUDIOS REALIZADOS
EN COLOMBIA
MENCIONAN EL
HALLAZGO DE ZEOLITAS
COMO MINERALES
DEUTÉRICOS EN
CONGLOMERADOS
FORMADOS A PARTIR
DE DIABASA.

PERSPECTIVAS DEL MERCADO DE LAS ZEOLITAS NATURALES EN COLOMBIA

Las perspectivas del mercado de las zeolitas en Colombia ofrecen amplias garantías de oferta y demanda. Para ello es necesario provocar un despertar en la voluntad de las administraciones y las empresas, con la finalidad de subvencionar proyectos de investigación que contemplen trabajos de reconocimiento geológico, muestreos, campañas de laboratorio, establecimiento de áreas favorables, campañas de sondeos, cubicación de reservas, determinación de la composición sustancial y calidad de las menas, así como los precios del producto y la localización de las necesidades de consumo.

La ganadería y la agricultura son los mercados más importantes de la economía de Colombia; ellos demandan productos de la calidad de las zeolitas en grandes cantidades, razón por la cual urge la localización de yacimientos de carácter industrial en el territorio, no sólo encaminado a paliar esta demanda, sino también a asegurar las reservas y los suministros durante un largo periodo de tiempo.

La empresa colombiana Ecopetrol ha realizado recientemente investigaciones con vistas a emplear zeolitas naturales como catalizadores estables en los procesos de refinación de crudo de petróleo. Como resultado de dichos estudios, se ha demostrado que las zeolitas pueden emplearse en otras industrias, además de la pecuaria y la agropecuaria, lo que aporta una perspectiva interesante desde el punto de vista económico y técnico, sobre todo si el material empleado pudiera explotarse en el propio territorio nacional (ECO-PETROL a y b).

COLOMBIA NO PRODUCE ZEOLITAS NATURALES, Y ANTE LA DEMANDA QUE REPRESENTA SE HA PRODUCIDO UN NOTABLE INCREMENTO EN LA IMPORTACIÓN, ESPECIALMENTE DE CLINOPTILOLITA PROCEDENTE DE ECUADOR, CUBA Y ESTADOS UNIDOS.

BIBLIOGRAFÍA

- Álvarez, E.; González, H. (1978). Geología y geoquímica del Cuadrángulo 1-7 (Urrao). Mapa escala 1:100.000, Ingeominas, Medellín. 1761: 347.
- Chica, F. J. Evaluación de la adición de zeolitas al suelo como factor para mitigar la contaminación producto de la fertilización agrícola. Disponible en: <http://www.lasallista.edu.co/foxcul/media/pdf/RevistaLimpia/Vol3n1/Evaluaci%C3%B3n%20de%20la%20adici%C3%B3n%20de%20zeolitas%20al%20suelo.pdf>.
- Corporación Autónoma Regional del Cauca. Diagnóstico geológico, minero, ambiental, social y económico distrito minero de Fondas. Disponible en: <http://www.crc.gov.co/files/ConocimientoAmbiental/mineria/MINERIA%20TAMBO/Diagnostico%20Distrito%20Minero%20de%20Fondas%20Tambo.pdf>.
- Cosma, D. G. Utilización de una zeolita natural (clinoptilolita) en la alimentación de conejos en fase de engorde. Disponible en: http://www.directorioidigital.com/empresas/agfoliares/En_conejos.pdf.
- Dopico, J. J.; Martirena, J. F.; López, A.; González, R. Efecto de la adición mineral cal – zeolita sobre la resistencia a la compresión y la durabilidad de un hormigón. Disponible en: <http://www.scielo.cl/pdf/ric/v24n2/art05.pdf>.
- ECOPETROL (a). Catalizadores estables y rentables. Disponible en: <http://www.ecopetrol.com.co/especiales/RevistaInnova8ed/capsulas.html>.
- ECOPETROL(b).Ecopetrolencifras.Disponibleen:<http://www.ecopetrol.com.co/contenido.aspx?catID=604&conID=70953>.
- ECOTERRA. Alternativas de eficiencia y tecnología – zeolitas. Disponible en: http://www.unalmed.edu.co/rrodriguez/geologia/economica/ZEOLITA_GMTERRA.pdf.
- El Tiempo. En desarrollo, el uso de la zeolita para la nutrición de cultivos. Disponible en: <http://www.eltiempo.com/archivo/documento/MAM-1628445>.
- García, H. C. La aplicación de la zeolita en la producción avícola: Revisión. Disponible en: http://www.unad.edu.co/riaa/images/documentos/vol_1_num_1_2010/RIAA%20Vol1No1.pdf.
- González, H., 2001. Mapa geológico del Departamento de Antioquia, Escala 1:400.000, Memoria explicativa. INGEOMINAS. Medellín.
- Google maps ©, 2013. <http://maps.google.es/>.
- Harvey, B.; Tracy, R.; Lowens, B. (1995). Petrology: igneous, sedimentary, and metamorphic. ISBN 0-7167-2438-3.
- Henao, M. (2001). Notas de Mineralogía Parte II. Pág. 239
- Herrera, J. F.; Riana, J. M. Caracterización mineralógica y textural de las zeolitas. Disponible en: <http://repositorio.uis.edu.co/jspui/bitstream/123456789/1101/2/133487.pdf>.
- INGEOMINAS. Estudio de microzonificación sísmica de Santiago de Cali. Disponible en: <http://seisan.sgc.gov.co/RSNC/CALI/InformePresentacionGeneral.pdf>.
- INGEOMINAS. Mapa geológico de Colombia, escala 1:1.000.000. Bogotá, D.C, 2007.
- INGEOMINAS. Mapa geológico de Colombia. Disponible en: <http://aplicaciones7.ingegominas.gov.co/MapaGeologicoMGC/default.aspx>.

Instituto Geográfico Agustín Codazzi-IGAC. Mapa físico de Colombia. Disponible en: <http://geoportal.igac.gov.co/ssigl2.0/visor/galeria.req?mapald=22>.

Minerlita Ltda. Finanzas e información zeolitas. Disponible en: <http://www.portafolio.co/empresassectores/empresas/home/empresa.php?ide=3892510>.

Ministerio de Minas y Energía (1990). Formación Saldaña: Nuevos aportes estratigráficos y fosilíferos.

Nivia, A. (2001). Mapa geológico del Departamento del Valle del Cauca, Escala 1:250.000. Memoria explicativa. INGEOMINAS. Cali.

Nivia, A.; Marriner, G.F.; Kerr, A.C.; Tarney, J. (2006). The Quebradagrande Complex: A lower Cretaceous ensialic marginal basin in the Central Cordillera of the Colombian Andes. *Journal of South American Earth Sciences*, Vol. 21, pp. 423 – 436. January, 2006.

Serrano, L. M. (2009). Origen de la isla Gorgona (Colombia). Disponible en: <http://www.geociencias.unam.mx/~bole/boletin/TesisMCLinaSerrano0910.pdf>.

Servicio Geológico de los Estados Unidos (USGS). Mineral Commodity 2012. Disponible en: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/zeolites/mcs-2012-zeoli.pdf>.

Terkim Ltda. Las zeolitas son una nueva alternativa. Disponible en: <http://terkimltda.com/web/quienes-somos>.

Unidad de Planeación Minero Energética – UPME. Mercado de los insumos minerales para la producción de fertilizantes. Disponible en: http://www.simco.gov.co/simco/portals/0/Guia_Inv_2008/fsccommand/mipdf42.pdf.

Universidad de Chile. Alteración hidrotermal. Disponible en: <http://www.cec.uchile.cl/~vmaksaev/ALTERACION.pdf>.

ZEOCAT. Soluciones ecológicas con zeolita natural. Disponible en: <http://www.zeocat.es/spanish/queeszeolita.htm>.

Zeolitas S.A. Caracterización de zeolitas. Disponible en: http://ecuador.acambiode.com/empresa/zeolitas-s-a_454618.

LAS APLICACIONES DE LAS ZEOLITAS NATURALES EN COLOMBIA ESTÁN ENFOCADAS A LOS SECTORES AGRÍCOLA, PISCÍCOLA Y GANADERO. EXISTEN OTRAS INDUSTRIAS QUE USAN ZEOLITAS INDIRECTAMENTE EN SUS PROCESOS, ESPECIALMENTE LA INDUSTRIA QUÍMICA, LA FARMACÉUTICA Y LA CONSTRUCCIÓN.

LAS ZEOLITAS NATURALES DE CUBA

INTRODUCCIÓN

JORGE LUIS COSTAFREDA MUSTELIER

Fundación Gómez Pardo

Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas y Energía

Universidad Politécnica de Madrid

España

DOMINGO ALFONSO MARTÍN SÁNCHEZ

Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas y Energía

Universidad Politécnica de Madrid

España

MERCEDES BELEN ROSELL LAM

Centro Técnico para el Desarrollo de Materiales de Construcción

La Habana, Cuba

JORGE LUIS COSTAFREDA VELÁZQUEZ

Universidad de Holguín

Cuba

Las características geológicas de Cuba hacen de este archipiélago un enclave favorable para el desarrollo de yacimientos de zeolitas naturales, y la prueba de esto puede encontrarse en los hallazgos realizados en casi toda la extensión de la superficie física del territorio, con excepción de unas pocas regiones. Por lo general, los yacimientos están relacionados espacialmente con las formaciones y estructuras geológicas del arco de islas, específicamente con las cuencas de retroarco que se formaron durante el Cretácico, el Paleoceno y el Eoceno (Coutín, D. y Brito, A., 1975).

Los investigadores cubanos coinciden en que la formación de estos yacimientos obedece a un proceso mediante el cual la alteración del vidrio, contenido en las tobas de composición media y ácida, originó fases mineralógicas bien definidas, en las cuales una de ellas formó la paragénesis clinoptilolita-heulandita-mordenita, mientras que en la otra se formaron las esmectitas, cuyo principal mineral es la montmorillonita.

En las cuencas de retroarco, así como en las formaciones vinculadas a la fase final del arco de islas, en Cuba central (zona axial), fueron favorables las condiciones geológicas y geoquímicas para la alteración masiva del vidrio volcánico. Los yacimientos más productivos se ubican en las partes superiores de los ciclos de sedimentación, asociados a las tobas vitroclásticas.

Sin embargo, el descubrimiento de las tobas zeolitizadas en Cuba es un evento relativamente reciente. Fue en la década de los años setenta cuando se estableció el carácter industrial del primer yacimiento de zeolitas, que precedió las importantes publicaciones de los geólogos del Instituto de Geología y Paleontología (Coutín, D. y Brito, A., 1975), donde se revelaron por primera vez los resultados de sus investigaciones, quedando demostrada la existencia de varios miembros de la familia de las zeolitas, a saber: clinoptilolita, mordenita, heulandita, analcima, estilbita, thomsonita y laumontita.

Durante los años ochenta proliferaron las investigaciones relacionadas con este mineral, profundizándose no sólo en su caracterización, sino también en su normalización y posibilidades tecnológicas al más alto nivel, con la consecuente aplicación en sectores específicos de la economía cubana.

Brito, A. y Coutín, D. (2017) ofrecen en su reciente monografía titulada “Las zeolitas de Cuba: recuento de 45 años dedicados a su estudio” una amplia documentación sobre los resultados obtenidos en sus diversas investigaciones previas sobre la mineralo-

gía, la composición química y el comportamiento tecnológico de estos minerales, que han servido de punto de partida para su amplia aplicación en la actualidad (tablas 9 y 10). Su trabajo contempla también un nuevo modelo genético de los yacimientos de zeolitas de la República de Cuba.

Tabla 9. Composición mineralógica de algunas especies de zeolitas comunes en los yacimientos de la República de Cuba (Brito, A. y Coutín, D., 2017).

TABLA 9. COMPOSICIÓN MINERALÓGICA DE ALGUNAS ESPECIES DE ZEOLITAS COMUNES EN LOS YACIMIENTOS DE LA REPÚBLICA DE CUBA				
Parámetros más importantes	CLINOPTILOLITA	HEULANDITA	MODERNITA	ANALOMA
Singonia	Monoclínica	Monoclínica	Rómbica	Cúbica
Forma de los cristales	Láminas tabulares	Tablillas	Fibras, varillas, varras	Isométrica indeterminada
Celda Elemental	a=17,62 Å; b=15,62 Å; c=7,36 Å; β= 91° 30'	No hay datos de los autores	a=17,89 Å; b=20,20 Å; c=7,44 Å	No hay datos de los autores
Reflejos difractométricos característicos (Å)	9,0; 7,94; 3,96; 2,97; 2,79	8,89; 3,95; 2,97	13,5; 9,1; 3,97; 3,48; 3,38; 3,22	5,60; 3,42; 2,92
Fórmula estructural	$(Ca_{1,43} Mg_{0,91})_{2,34} (K_{1,92} Na_{0,41})_{2,06} Si_{29,33} Al_{5,77} Fe^{+3}_{0,90} O_{72} + 10H_2O$	$(Ca_{3,55} Mg_{0,5} Sr_{0,1} Ba_{0,4}) Na_{0,36} K_{0,44} Si_{26,06} Al_{8,40} O_{72} + 24 H_2O$	$(Ca_{1,04} Mg_{0,57} Fe^{+2}_{0,08})_{1,69} (K_{0,81} Na_{0,73})_{1,54} [Si_{31,05} Al_{4,58} Fe^{+3}_{0,36}]_{36} O_{72} + 16,32 H_2O$	No hay datos de los autores
Efectos térmicos (°C)	Pico endotérmico: 130-260	Picos endotérmicos: 240 (ancho), 360 y 760	Pico endotérmico: 130-260	Picos endotérmicos: 300-350 y 560
Bandas de absorción (cm ⁻¹)	1012 y 610	No hay datos de los autores	1020 y 630	No hay datos de los autores
Índice de refracción	1,479 - 1,480	1,500 - 1,502	1,482 - 1,485	1,486 (promedio)
Peso específico, (g/cm ³)	2,13 - 2,16	2,14	2,10 - 2,12	2,52 - 2,61

Vale destacar el papel que cumplieron las zeolitas cubanas en el llamado “Período especial revolucionario”, durante el cual fueron empleadas de forma intensiva como sustratos en los zeopónicos, iconos de la agricultura urbana de entonces, que en tan dramáticos momentos favoreció enormemente el abastecimiento de verduras y hortalizas a la población cubana.

Tabla 10. Composición química de algunas especies de zeolitas comunes en los yacimientos de la república de Cuba (Brito, A. y Coutín, D., 2017).

TABLA 10. COMPOSICIÓN QUÍMICA DE ALGUNAS ESPECIES DE ZEOLITAS COMUNES EN LOS YACIMIENTOS DE LA REPÚBLICA DE CUBA										
Depósitos	Castilla - Lapita	Piojillo - Tasajera	Siguaney	Carolina	El Chorrillo	Las Margaritas	Gualcanimar	San Andrés	Palmarillo de Cauto	
Zeolita predominante	Clinop	Clinop	Mord	Clinop	Clinop-Mord	Analc	Heul	Clinop	Mord	
Clinop=Clinoptilolita; Mord=Mordenita; Analc=Analcima; Heul=Heulandita										
Parámetros										
Óxidos (% en peso)	SiO ₂	56,99	63,03	62,02	59,92	60,78	63,41	52,36	64,94	61,12
	Al ₂ O ₃	13,30	12,62	12,96	11,65	12,36	12,12	14,53	10,95	11,30
	Fe ₂ O ₃	3,66	1,85	1,97	3,92	3,69	2,53	4,53	1,19	3,20
	FeO	1,79	1,03	1,03	0,94		0,54	0,13	0,79	1,60
	MgO	2,31	0,64	1,75	1,44	1,45	1,32	1,70	1,08	1,90
	CaO	5,02	3,58	3,59	6,59	5,63	4,63	6,71	3,04	4,01
	Na ₂ O	2,15	0,87	2,36	0,97	1,79	4,38	0,66	2,54	2,20
	K ₂ O	1,51	1,23	0,84	1,27	0,51	1,01	1,35	1,29	1,30
	H ₂ O	12,73	14,55	13,06	12,37	12,21	5,67	8,46	14,04	12,88
Capacidad de intercambio catiónico (meq/100g)	Total	116,21	135,16		114,32	97,14			138,48	129,55
	Ca	53,14	53,27		65,01	43,74			39,22	57,82
	Mg	3,89	2,07		6,29	2,84			4,56	2,10
	Na	31,98	48,31		32,83	34,45			53,81	50,18
	K	2,63	4,63		8,62	1,81			6,36	2,44
Calor de inmersión (°C)	Δt	10,3	12,2		11,9	9,7	4,3		10,9	12,8
Actividad puzolánica (mg de CaO absorbidos)			156	168	160	90	75		150	126

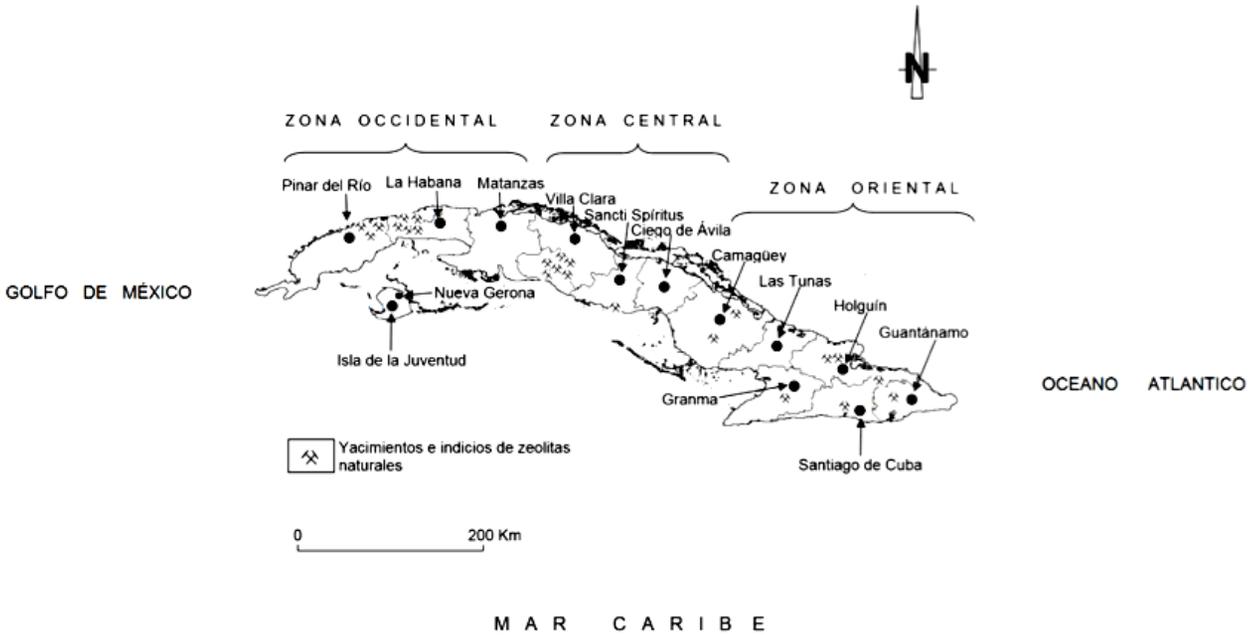
CONTEXTO GEOLÓGICO DE LOS YACIMIENTOS DE ZEOLITAS NATURALES DE CUBA

Como ya se ha comentado, la inmensa mayoría de los investigadores cubanos mencionan yacimientos e indicios de zeolitas en prácticamente todo el archipiélago (figura 25), vinculados a las formaciones volcánicas típicas del Cretácico y del Paleoceno-Eoceno, donde el desarrollo del arco de islas cubano tuvo su plena formación. De este modo, los estudios realizados por Iturralde-Vinent, M. (1996) y Orozco, G. y Rizo, R. (1998), permiten describir el contexto geológico de las zeolitas por regiones, como se hace en los párrafos que siguen.

YACIMIENTOS DE LA ZONA OCCIDENTAL

Las rocas zeolitizadas de la zona occidental de Cuba se relacionan con las secuencias volcánosedimentarias de la cuenca de retroarco, que afloran como una estrecha franja desde *Bahía Honda* hasta *Matanzas* (figura 25).

Figura 25. Ubicación de los principales yacimientos de zeolitas naturales por regiones (Orozco, G. y Rizo, R., 1998; Costafreda, J.L., 2012).



En el extremo occidental, en la provincia de *Pinar del Río*, los yacimientos de zeolitas están localizados en las regiones de *Bahía Honda* y *El Mariel*, insertos en la *Formación Orozco*, cuya edad se ha determinado como Cretácico Superior (Cenomaniense-Campaniense) (tabla 11).

Tabla 11. Localización de los principales yacimientos de tobas zeolitizadas por zonas y regiones (Modificado de Orozco, G. y Rizo, R.,1998).

Los principales litotipos estudiados en esta formación están representados por tobas ácidas dacíticas, de granos finos a gruesos, y tufitas; aunque se han estudiado facies de tobas más básicas, de composición basáltica, que llegan a alcanzar en su conjunto los trescientos metros de potencia, y presentan contenidos anómalos de clinoptilolita. Yacimientos como *La Mulata*, *Blanca Arena* y *Orozco* (tabla 11) son, por mencionar algunos ejemplos, los más conocidos en esta región.

TABLA 11. LOCALIZACIÓN DE LOS PRINCIPALES YACIMIENTOS DE TOBAS ZEOLITIZADAS POR ZONAS Y REGIONES

Zona occidental	Zona central (Villa Clara)	Zona oriental
La Mulata (<i>Bahía Honda</i>)	<i>Piojillo</i>	San José del Chorrillo (<i>Camagüey</i>)
Blanca Arena (<i>Bahía Honda</i>)	<i>Tasajeras</i>	San Cayetano (<i>Camagüey</i>)
Orozco (<i>Bahía Honda</i>)	<i>Chucho Rojas</i>	San Andrés (<i>Holguín</i>)
La Victoria (<i>El Mariel</i>)	<i>La Conductora</i>	Sagua de Tánamo (<i>Holguín</i>)
San Ignacio (<i>El Mariel</i>)	<i>La Joaquina</i>	Bueycito (<i>Granma</i>)
Peñas Altas (<i>El Mariel</i>)	<i>Carolina</i>	Palmarito de Cauto (<i>Santiago de Cuba</i>)
Tumba Cuatro (<i>El Mariel</i>)	<i>Siguaney</i>	Palenque de Yateras (<i>Guantánamo</i>)
Castilla (<i>El Mariel</i>)		Caimanes (<i>Sagua de Tánamo, Holguín</i>)

Tabla 12. Composición química obtenida del estudio de muestras de zeolitas procedentes de algunos yacimientos de la provincia de Pinar del Río (Coutín, D. y Brito, A., 1975).

En la antigua provincia Habana, actualmente dividida en Artemisa y La Habana, colindante con Pinar del Río, se ha establecido la existencia de

yacimientos de zeolitas, específicamente en las localidades de *Campo Florido* y *Canasí*, vinculadas con las formaciones *Chirino*, *La Trampa* y *Orozco* (Iturralde-Vinent, M. *et al.* 1996) (tabla 11). Los análisis de fases han demostrado la gran pureza de la clinoptilolita y la mordenita detectadas en los yacimientos e indicios de *La Victoria*, *San Ignacio*, *Peñas Altas*, *Tumba Cuatro* y *Castilla* (Coutín, D., Brito, A., 1975) (tablas 11 y 12).

TABLA 12. COMPOSICIÓN QUÍMICA OBTENIDA DEL ESTUDIO DE MUESTRAS DE ZEOLITAS PROCEDENTES DE ALGUNOS YACIMIENTOS DE LA PROVINCIA DE PINAR DEL RÍO

MUESTRA	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	TiO ₂	H ₂ O ⁻	H ₂ O ⁺	P.P.C.	Total
Peñas Altas (Clinoptilolita)	65,96	11,44	1,08	0,07	3,23	0,30	1,00	1,35	0,33	6,35	9,44	-	100,55
La Victoria (Clinoptilolita)	62,83	13,18	0,51	0,06	3,83	0,57	0,61	1,47	0,34	6,35	10,73	-	100,55
La Mulata (Mordenita)	66,80	13,21	1,95	0,25	2,04	7,01	0,87	0,40	0,62	-	-	7,60	100,80
Blanca arena (Clinoptilolita)	63,63	13,21	2,04	0,86	3,34	1,37	1,32	1,73	0,41	-	-	11,58	99,99
Orozco (Clinoptilolita)	66,65	11,42	4,09	0,39	2,98	1,55	2,51	0,80	0,48	-	-	8,46	99,83

LAS CARACTERÍSTICAS GEOLÓGICAS DE CUBA HACEN DE ESTE ARCHIPIÉLAGO UN ENCLAVE FAVORABLE PARA EL DESARROLLO DE YACIMIENTOS DE ZEOLITAS NATURALES, Y LA PRUEBA DE ESTO PUEDE ENCONTRARSE EN LOS HALLAZGOS REALIZADOS EN CASI TODA LA EXTENSIÓN DE LA SUPERFICIE FÍSICA DEL TERRITORIO, CON EXCEPCIÓN DE UNAS POCAS REGIONES.

YACIMIENTOS DE LA ZONA CENTRAL

Los principales yacimientos e indicios de zeolitas de la zona central de Cuba se ubican en una extensa franja que supera los veinte kilómetros de longitud, con ancho de hasta cinco kilómetros, a poca distancia de Santa Clara, la capital provincial. Los yacimientos más estudiados y con categoría industrial son los conocidos como *Piojillo* y *Tasajeras*; siendo este último uno de los mayores de Cuba. Los restantes indicios son *Chucho Rojas*, *La Conductora*, *La Joaquina* y algunas manifestaciones detectadas en las cercanías de Cienfuegos, que completan el catálogo de yacimientos de esta región (tabla 11).

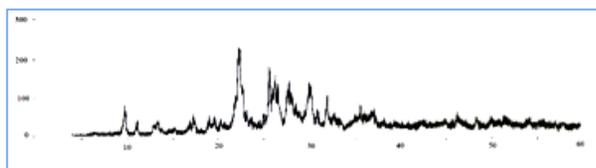


Figura 26. Difractograma de una toba zeolitizada rica en clinoptilolita procedente del yacimiento Tasajeras, en Villa Clara (Costafreda, J.L., 2008).

Piojillo y *Tasajeras*, ubicados a once kilómetros aproximadamente al suroeste de la ciudad de Santa Clara, y a tres kilómetros al noreste de la localidad *San Juan de los Yeros*, son los primeros yacimientos estudiados en Cuba (figuras 25 y 26).

La mineralización zeolítica se vincula directamente a la *Formación Hilario*, constituida por tobas vitrocrystaloclasticas de color blanco verdoso, ligeras y/o compactas (Coutín, D., Brito, A., 1975) de edad Cretácico Superior (Campaniense). Estas

tobas se encuentran alteradas a zeolitas, y presentan interestratificaciones de aleurolitas tobáceas y tufitas (García, M., 1988).

Las tobas zeolitizadas tienen contenidos entre el 50 y el 90 por ciento de clinoptilolita, que constituye la fase principal, y mordenita (tabla 13).

El yacimiento de tobas zeolitizadas de *Siguaney* se encuentra en la provincia de Sancti Spiritus, a 2,5 kilómetros al norte-noroeste del poblado de Siguaney (González, I., 1987) (tabla 11). Estas litologías pertenecen a la *Formación Bijabo*, de edad Eoceno Inferior-Medio, y están compuestas por areniscas, gravelitas, calcarenitas, margas, conglomerados, calizas fragmentarias y arcillas derivadas del flysch. Las tobas zeolitizadas son de color verde claro a blanco verdoso y de grano fino, y ocupan la parte inferior de la secuencia. Generalmente, tienen texturas vitroclásticas y en ellas se han detectado clinoptilolita, mordenita y analcima.

Las tobas zeolitizadas del yacimiento *Siguaney* se han empleado en la producción de cementos, motivado por sus excelentes propiedades puzolánicas.

Por último, se menciona el yacimiento *Carolina*, cuyo enclave se localiza a siete kilómetros de la ciudad de *Cienfuegos* (tabla 11). La mineralización zeolítica está asociada a formaciones de tobas vitrocrystaloclasticas de composición media, que pertenecen a la unidad geológica del Maestrichtiense, conocida como Miembro *Carolina*. Las principales variedades de zeolitas son clinoptilolita y mordenita, y sus contenidos alcanzan el 60 por ciento (Pérez, O., 1991).

TABLA 13. COMPOSICIÓN QUÍMICA DE MUESTRAS DE TOBAS ZEOLITIZADAS DE ALGUNOS YACIMIENTOS DE LA ZONA CENTRAL DE CUBA

MUESTRA	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	Total
El Piojillo	65,11	10,73	1,87	3,58	0,94	1,49	0,95	0,22	99,50
Chucho Rojas	65,83	11,00	1,16	4,14	0,79	1,06	1,06	0,25	99,63
Conductora	64,82	11,50	1,19	3,40	1,02	0,58	0,58	0,35	99,66
Tasajeras)	66,55	11,75	1,430	2,824	0,947	1,677	1,376	0,278	99,98

Tabla 13. Composición química de muestras de tobas zeolitizadas de algunos yacimientos de la zona central de Cuba. Análisis por FRX+A. Atómica (Sodio). Instituto Geológico y Minero de España (Coutín, D., Brito, A., 1975), (Costafreda, J.L., 2008).

YACIMIENTOS DE LA ZONA ORIENTAL

Las primeras investigaciones sobre zeolitas en la *zona oriental* tuvieron lugar en la provincia de Camagüey con el hallazgo de heulandita al sur de la ciudad del mismo nombre, y analcima en las cercanías de Nuevitas, en las formaciones volcano-sedimentarias del Cretácico Superior (Coutín, D., Brito, A., 1975). Las zeolitas, específicamente las descubiertas en Nuevitas, se vinculan con tobas vitroclásticas visiblemente alteradas, en las cuales los cristales no superan los 0,05 milímetros de diámetro; suelen estar acompañados de una fase secundaria compuesta por cuarzo, oligoclasa y arcillas (Coutín, D., Brito, A., 1975), (Iturralde-Vinent, M. *et al.* 1996).

El yacimiento conocido como *San José del Chorri-llo* es el más importante y más meridional de la provincia de Camagüey (Torres, J., 1987) (tabla 11). Las rocas portadoras de la mineralización zeolí-

tica forman parte del Miembro *Vialla*, *Formación Contramaestre*, datada como Cretácico Superior (Santoniense-Campaniense), donde predominan tobas cineríticas, silicíticas, tufitas de grano fino y calizas biomicríticas que se depositaron en medios abisales, lejos de los focos volcánicos, como lo atestiguan las silicíticas con radiolarios y la ausencia de rocas efusivas (Iturralde-Vinent, M. *et al.* 1996). La fase principal está representada por clinoptilolita y mordenita, mientras que la fase secundaria está compuesta por calcita, cuarzo y montmorillonita en las tobas cineríticas.

El yacimiento de zeolitas *San Cayetano* se localiza a unos treinta kilómetros al sur de la ciudad de Camagüey (Álvarez, T., 1990) (tabla 11), y está constituido por litologías de la *Formación Vertientes*, datada con edad Paleógeno (Eoceno Inferior-Eoceno Medio). Desde el punto de vista estratigráfico, la formación se compone de espesores más o menos potentes de areniscas calcáreas que engloban clastos de origen volcánico con tamaño de grano de medio a grueso; de igual modo se encuentran tobas, areniscas calcáreas de grano medio a fino y cemento arcilloso-calcáreo, margas blancas, calizas arenosas, gravelitas y conglomerados polimícticos.

Las tobas zeolitizadas son principalmente vitroclásticas, de color verde claro, predominando en ellas la mordenita y la clinoptilolita, ésta última en menor proporción. El contenido de zeolitas en las rocas varía entre el 50 y el 80 por ciento.

Coutín, D. y Brito, A. (1975) mencionaron la presencia de un yacimiento de tobas zeolitizadas en la localidad de San Andrés, provincia de Holguín (tabla 11), ubicado a diecisiete kilómetros al noroeste de la capital provincial. Según sus informes, estas zeolitas, cuyas fases mineralógicas principales están constituidas por clinoptilolita-mordenita, son de buena calidad, y con contenidos anómalos que varían desde el 85 al 90 por ciento, aportando perspectiva minera a esta región.

Figura 27. Vista parcial de un frente de explotación activo en el yacimiento de zeolitas de *Loma Blanca*, San Andrés, provincia Holguín (Fotografía: Costafreda, J.L.; Martín, D.A. y Costafreda, J.L. (Jr.), 2011).

Los trabajos de Földessy, J. (1988) confirmaron la existencia del yacimiento, y permitieron ampliar las zonas de interés allende los límites iniciales, creándose así los sectores conocidos como *Loma Blanca* y *La Mula* (figura 27).

Posteriormente, Costafreda, J.L. (2008) dio un paso más en las investigaciones del yacimiento Loma Blanca (San Andrés), demostrando que la composición química y mineralógica de las menas (tabla 14 y figura 28) son las causas de sus magníficas propiedades puzolánicas, obteniendo resultados alentadores en la fabricación de cementos, morteros y hormigones.



TABLA 14. COMPOSICIÓN QUÍMICA DE ALGUNAS MUESTRAS DE ZEOLITA DEL YACIMIENTO LOMA BLANCA, SAN ANDRÉS, PROVINCIA HOLGUÍN, EN LA REGIÓN ORIENTAL DE CUBA

MUESTRA	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P.P.C.
San Andrés 1	65,41	13,15	1,9	4,32	0,36	2,23	0,48	12,56
San Andrés 2	65,55	11,75	1,430	2,824	0,947	1,677	1,376	14,15

Tabla 14: Composición química de algunas muestras de zeolita del yacimiento *Loma Blanca*, San Andrés, provincia Holguín, en la región oriental de Cuba (análisis por FRX+A. atómica-sodio) (Costafreda, J.L., 2008).

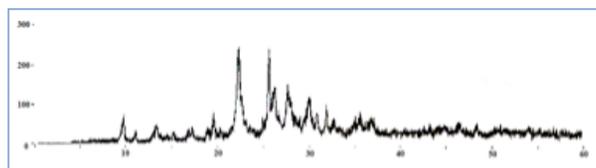


Figura 28. Diffractograma de una toba zeolitizada compuesta por clinoptilolita-mordenita tomada en el yacimiento *Loma Blanca*, San Andrés, provincia Holguín (Costafreda, J.L., 2008).

Actualmente las tobas zeolitizadas se encuentran en plena explotación bajo la dirección de la Unidad Geológica de San Andrés, subsidiaria de la Empresa Geominera de Oriente, que ostenta los derechos de la concesión minera (Figura 29).

Figura 29. Vista panorámica de la planta de procesamiento de zeolitas emplazada en el flanco norte del yacimiento *Loma Blanca*, San Andrés, provincia Holguín. (Fotografía: Costafreda, J.L.; Martín, D.A. y Costafreda, J.L. (Jr.), 2011).



Sin embargo, los afloramientos de rocas zeolitizadas en la región de Holguín son prácticamente ubicuos, ya que se localizan también en *Tacajó*, *Santa Lucía* y *Cabo Lucrecia* (Pentelényi, L. y Garcés, E., 1988).

Todas las manifestaciones importantes de zeolitas estudiadas en la región se vinculan a la *Formación Loma Blanca*, de edad Cretácico Inferior-Superior (Aptiano-Campaniano); mientras que las menos importantes yacen dentro de las formaciones *Haticos* y *Vigía*, datadas como Paleoceno Inferior-Medio (Pentelényi, L. y Garcés, E., 1988).

Las tobas zeolitizadas forman capas de hasta quince metros de espesor, donde alternan con distintos litotipos de tobas (vitroclástica, litoclástica y cristaloclástica). La mineralización zeolítica se enmarca en una posición estratigráfica donde el quimismo suele ser más ácido, con predominio de tobas de tipo riódacítico (Pentelényi, L. y Garcés, E., 1988).

En la región *Mayarí-Baracoa* afloran sobre una gran extensión los materiales de la *Formación Santo Domingo*, la cual está constituida por una secuencia bien estratificada de tobas vitrocrystaloclasticas de composición andesítica y tufitas con radiolarios. Las rocas son de color verde, verde violáceo, gris verdoso y carmelita. Se asume para esta Formación una edad Cretácico Superior (Turoniense) o, incluso, más reciente. Esta secuencia se depositó en una cuenca yuxtapuesta al eje del arco volcánico del Cretácico, probablemente en aguas profundas (Iturralde-Vinent, M. *et al.* 1996).

Con las investigaciones de Freyre, F. (1984) sobre un área ubicada al sur del municipio *Sagua de Tánamo* (tabla 11), quedó establecida la presencia de mineralización zeolítica en forma de clinoptilolita-mordenita vinculada a tufitas y tobas de composición andesítica.

En la región de la *Sierra Maestra*, en la parte sur oriental de Cuba, se menciona el yacimiento de zeolitas *Bueycito* (figura 25 y tabla 11), a pocos kilómetros al sur de la ciudad de Bayamo, capital de la provincia Granma. Las secuencias volcánicas y sedimentarias se incluyen en la *Formación El Cobre*, de edad Paleoceno-Eoceno Medio, que posee una potencia de más de seis mil metros, y en ella se insertan también las formaciones *Pilón* y *Caney*, siendo esta última una estrecha faja que yace al norte de la Sierra Maestra, compuesta por tobas cineríticas, tufitas, tobas calcáreas y calizas tobáceas bien estratificadas.

Vale destacar que estos depósitos se vinculan tanto a la *cuenca de retroarco* como a la zona axial del arco paleógeno cubano en su posición original, según los testimonios de Iturralde-Vinent, M. (1996); a estas grandes unidades pertenecen también algunos litotipos estudiados en las provincias de Santiago de Cuba, Guantánamo, Holguín y Granma, propiamente dicho. La repetición de los rasgos geológicos que define la indiscutible relación existente entre la mayoría de los yacimientos de zeolitas y las grandes unidades efusivo-sedimentarias presentes en casi la totalidad del archipiélago cubano, hacen de éste el enclave geológico más importante a la hora de considerar los principales índices directos de prospección de yacimientos de zeolitas.

La Sierra Maestra (figura 30), que representa, junto a otros iconos de Cuba como el Río Cauto (figura 31), el símbolo de la guerra que libró a los cubanos en 1959 de las vicisitudes impuestas por el régimen imperialista de Fulgencio Batista, es el escenario geológico donde se verificó el mayor desarrollo del arco volcánico en el Paleógeno, y constituye su *zona axial*. Este macizo forma una cadena orogénica bien definida, con dirección este-oeste, extendiéndose a lo largo de doscientos cincuenta kilómetros, aproximadamente, desde la bahía de Guantánamo, al este, hasta Cabo Cruz, al oeste.

Figura 30. Vista del poblado *El Cobre*, en primer plano, que representa la *Localidad Tipo* que aporta la toponimia a la formación del mismo nombre. Véase a continuación, en la parte central, las escombreras generadas por la extracción de menas cupríferas. Al fondo puede apreciarse parte de las estribaciones más meridionales de la Sierra Maestra (Fotografía: Costafreda, J.L. (Jr.), 2011).



Figura 31. Vista parcial del *Río Cauto* a su paso por el poblado de *Palmarito de Cauto*, en la provincia de Santiago de Cuba. Nótese los espesores de los afloramientos que flanquean la ribera norte del río, constituidos por tobas fuertemente alteradas por los procesos de zeolitización con concentración anómala de mordenita, superior al 70 por ciento (Fotografía: Costafreda, J.L.; Martín, D.A. y Costafreda, J.L. (Jr.), 2011).



CUBA ES SIN LUGAR A DUDAS UNO DE LOS PAÍSES PIONEROS EN ASIGNAR EL MAYOR NÚMERO DE APLICACIONES A SUS RESERVAS DE ZEOLITAS NATURALES, Y ESTA INICIATIVA ES CONSECUENCIA DE UNA NECESIDAD QUE TIENE SU ORIGEN EN EL BLOQUEO ECONÓMICO IMPUESTO POR ESTADOS UNIDOS DESDE LOS COMIENZOS DE LA DÉCADA DE LOS SESENTA. EL GRAN ABANICO DE USOS SE HA VISTO BENEFICIADO, AL MISMO TIEMPO, POR LA INNEGABLE CALIDAD DE ESTOS RECURSOS.

En esta zona descuellan algunos rasgos orogénicos importantes, como el *Pico Turquino*, que se eleva hasta unos mil novecientos setenta y cuatro metros sobre el nivel del mar, y constituye el punto de máxima cota de la República de Cuba. La altura media calculada para el enclave orogénico de la Sierra Maestra varía desde los trescientos a los mil quinientos metros, si se tiene en cuenta la altura de los picos *Cuba* y *Suecia*, los cuales se elevan por encima de los mil ochocientos y mil setecientos treinta y cuatro metros, respectivamente, sobre el nivel del mar.

La zeolita estudiada en el yacimiento *Bueycito* (tabla 11) es de tipo mordenita, con una abundancia modal del 50 por ciento, y está vinculada genéticamente con minerales del grupo de las esmectitas, principalmente montmorillonita. Las rocas encajantes de la mineralización consisten en tobas vitroclásticas masivas de composición media, que acusan diferentes grados de zeolitización (Bolívar, G., 1989).

Sin embargo, otras rocas zeolitizadas afloran más hacia el norte y el este, y forman una franja discontinua desde *Palmarito de Cauto* hasta *Palenque de Yateras*, incluidas en las formaciones *Sabaneta*, *El*

Cobre y *Miranda*. Las rocas de caja son tobas vitro-cristalolitoclásticas, entre las cuales se intercalan tufitas calcáreas, areniscas tobáceas, conglomerados volcanomícticos y cuerpos relictos de basaltos que indican actividades efusivas tardías. Todos estos terrenos están incluidos dentro de la mencionada *Formación Sabaneta*, cuya edad se ha fijado en el Paleoceno Inferior (Daniense) - Eoceno Medio.

El yacimiento *Palmarito de Cauto* (tabla 11 y figura 31) está ubicado en la provincia de Santiago de Cuba, en la localidad que lleva el mismo nombre, y colinda con los municipios Julio Antonio Mella y Palma Soriano. Las variedades mineralógicas de zeolitas estudiadas en este yacimiento consisten en mordenita, que constituye la fase predominante con un contenido que sobrepasa el 70 por ciento, y clinoptilolita, con una abundancia subordinada del 10 por ciento (figura 32 y tabla 15) (Coutín, D. y Brito, A., 1975).

Figura 32. Difractograma de una toba zeolitizada con fase predominante de mordenita y mordenita-heulandita procedente del yacimiento *Palmarito de Cauto*, en la provincia de Santiago de Cuba (Costafreda, J.L. y Martín, D., 2015).

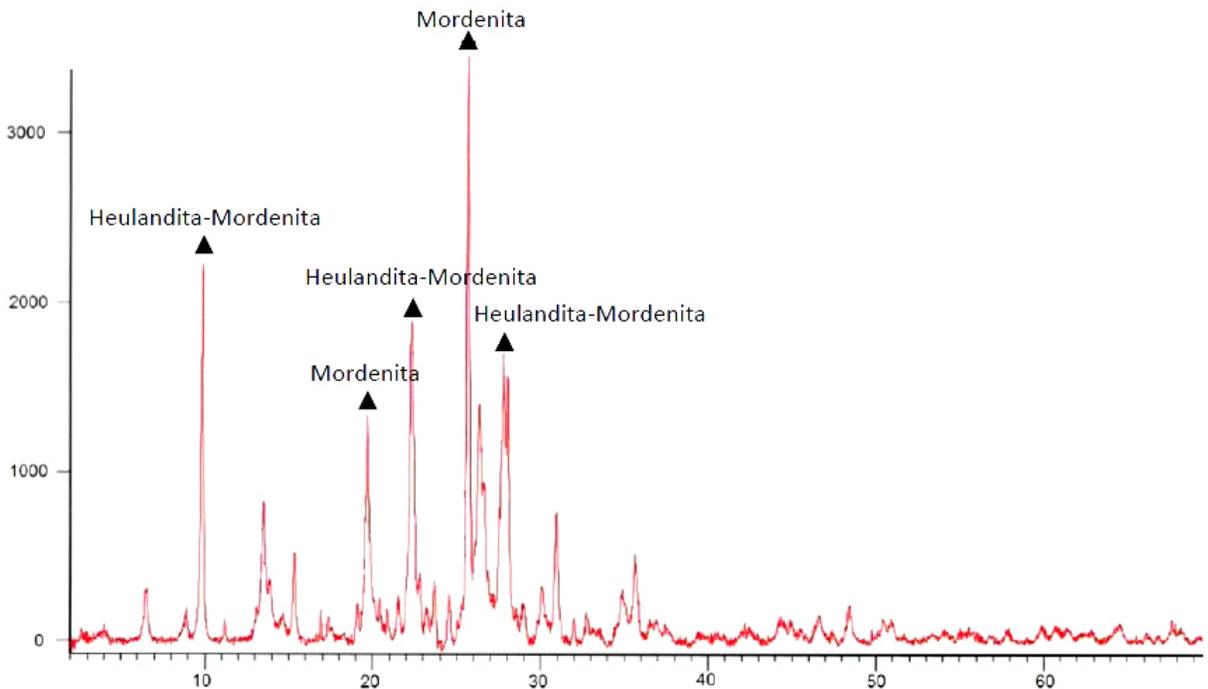


TABLA 15. COMPOSICIÓN QUÍMICA PROMEDIO DE LAS TOBAS ZEOLITIZADAS DEL YACIMIENTO PALMARITO DE CAUTO, CON CONTENIDO DE MORDENITA QUE SUPERA EL 70%

MUESTRA	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P.P.C.
<i>Palmarito de Cauto</i>	61,93	13,42	2,53	4,93	1,14	1,92	2,33	8,8

Tabla 15. Composición química promedio de las tobas zeolitizadas del yacimiento *Palmarito de Cauto*, con contenido de mordenita que supera el 70 por ciento (Orozco, G. y Rizo, R., 1998).

La mineralización se vincula directamente con tobas cristalolitoclásticas, muy alteradas a zeolitas, que se encuentran sobreyacidas por tufitas calcáreas, calizas tobáceas y calizas, e infrayacidas por conglomerados poli-oligomícticos. Los horizontes mineralizados, claramente policíclicos, tienen potencias variables entre diez y quince centímetros.

En la región más oriental de Cuba, en Guantánamo, se localiza el yacimiento *Palenque de Yateras* (tabla 11), muy próximo a una localidad de la que toma este nombre. Las principales variedades de zeolitas son la clinoptilolita y la mordenita, cuyos contenidos pueden llegar al 80 por ciento (tabla 16). Sus rocas encajantes son litologías tobáceas vitroclásticas de la extensa *Formación Sabaneta*, ya mencionada anteriormente, que han sido divididas en dos miembros principales, uno inferior y otro superior.

Tabla 16. Composición química en % en peso de tobas alteradas a zeolitas (1) y a montmorillonita (2) en *Palenque, Yateras* (Orozco, G., 1987).

TABLA 16. COMPOSICIÓN QUÍMICA EN % EN PESO DE TOBAS ALTERADAS A ZEOLITAS (1) Y A MONTMORILLONITA (2) EN PALENQUE, YATERAS

MUESTRA	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	P.P.C.
<i>Palenque de Yateras 1</i>	66,91	11,61	1,51	1,24	3,81	0,98	1,41	1,76	0,27	9,62
<i>Palenque de Yateras 2</i>	58,93	14,91	4,21	4,40	1,43	1,59	3,54	0,49	2,16	7,93

En el primer miembro ha predominado un proceso aloquímico de alteración del vidrio volcánico por cuenta de las aguas meteóricas y son, posiblemente, las responsables de la formación de montmorillonita, cuya abundancia puede alcanzar el 50 por ciento (Orozco, G., 1987).

En el segundo, en cambio, se ha producido un enriquecimiento anómalo en clinoptilolita y mordenita, según los datos ofrecidos por las investigaciones de Orozco, G. (1987), que establecen una relación pseudomórfica entre el vidrio preexistente y la zeolita neoformada a cuenta de su alteración. La formación de las variedades zeolíticas y los minerales arcillosos, como la montmorillonita, puede ser el resultado de la disociación natural de iones de magnesio y sodio, abundantes tras la

lixiviación del vidrio, en cuyo proceso el exceso en ión Mg^{2+} favorece la formación de montmorillonita, mientras que el Na^+ origina mordenita y clinoptilolita (Costafreda, J.L., 2008).

El yacimiento *Caimanes* se ubica en el extremo nororiental de Cuba (tabla 11), muy cerca de los municipios *Moa* y *Sagua de Tánamo* (figura 33).

Figura 33. Vista parcial del yacimiento *Caimanes*, en las inmediaciones de los municipios *Moa* y *Sagua de Tánamo*, en la provincia Holguín. En primer plano, detalles de las operaciones de desmuestra en uno de los frentes de explotación minera llevadas a cabo por profesores de la Universidad de Moa y de la Universidad Politécnica de Madrid (Fotografía: Costafreda, J.L.; Martín, D.A. y Costafreda, J.L. (Jr.), 2016).



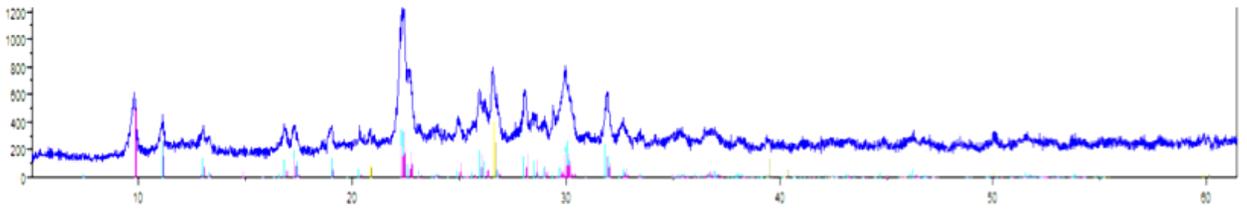


Figura 34. Diffractograma de una toba zeolitizada procedente del yacimiento *Caimanes* (Frazao-Ndumba, M. *et al.* 2007).

La mineralización de zeolita se vincula con los terrenos de las formaciones *Mícara* y *Sabaneta* (Orozco, G., 1996), y está representada mayoritariamente por clinoptilolita y heulandita cálcicas, ligeramente potásicas, con contenidos que varían entre el 80 y el 85 por ciento (figura 34).

Existe, al parecer, una fase minoritaria compuesta por mordenita, cuya abundancia no sobrepasa el 15 por ciento (Orozco, G., 1996), (Frazao-Ndumba, M. *et al.* 2007). Otras fases acompañantes, e igualmente subordinadas, son las que están compuestas por cuarzo (calcedonia), montmorillonita (13 y 14 por ciento) y vidrio volcánico.

Los criterios de los investigadores señalan que la clinoptilolita ha sustituido al vidrio volcánico al tiempo que es sustituida por mordenita (figura 35); aunque parte de este mineral pudo haberse formado a partir de procesos hidrotermales, como lo indica el hábito de los cristales y su tendencia a ubicarse en planos de grietas y anfractuosidades desarrolladas en la secuencia tobácea (figura 36) (Orozco, G., 1996), (Frazao-Ndumba, M. *et al.* 2007).

La composición química promedio de las tobas portadoras de zeolita, según Orozco, G. (1996) y Frazao-Ndumba, M. *et al.* (2007), es semejante a la calculada para las andesitas, aunque aquéllas poseen mayores contenidos en SiO_2 (tabla 17), al tiempo que son cálcicas, como ocurre con la mayoría de las rocas zeolitizadas cubanas.

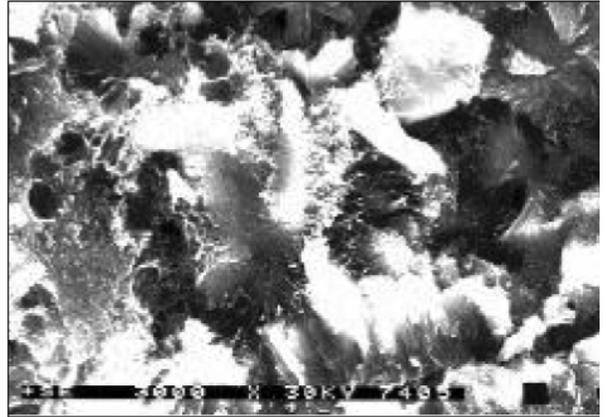


Figura 35. Microfotografía obtenida por microscopía electrónica de barrido, mediante la cual es posible observar cómo los especímenes aciculares de mordenita crecen a expensas de la clinoptilolita. La clinoptilolita se encuentra a su vez sustituyendo al vidrio volcánico (Orozco, G., 1996) (Frazao-Ndumba, M. *et al.* 2007).

Figura 36. Microfotografía que muestra la profusión de cristales fibrosos de mordenita desarrollados en pequeñas grietas formadas en la muestra de toba zeolitizada del yacimiento *Caimanes*. 1 cm = 120 micras (Orozco, G., 1996) (Frazao-Ndumba, M. *et al.* 2007).

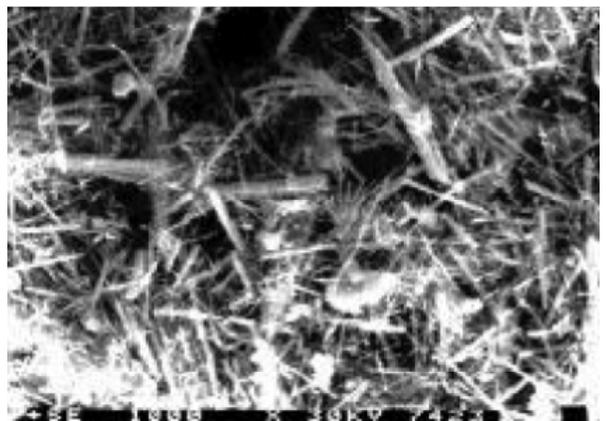


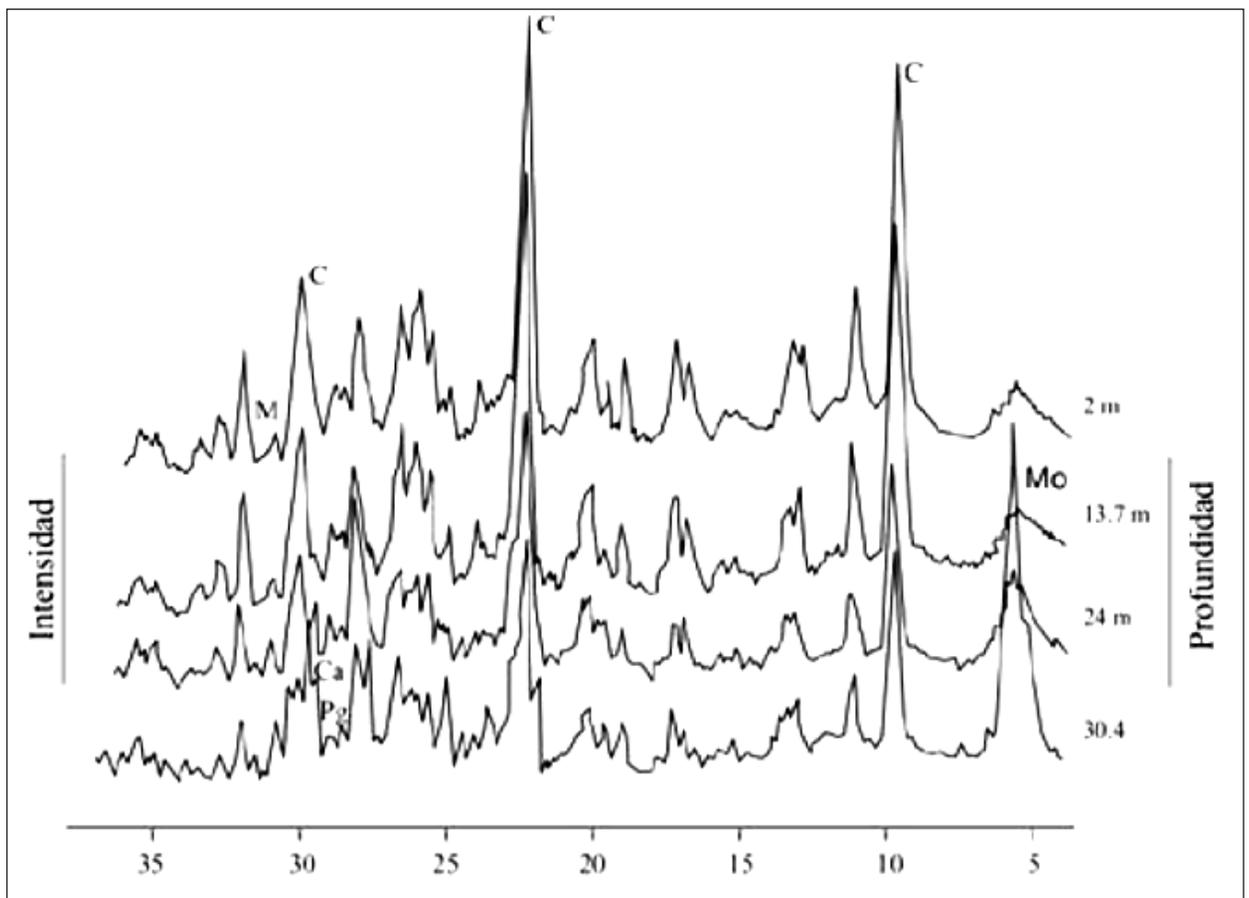
TABLA 17. COMPOSICIÓN QUÍMICA PROMEDIO DE LAS TOBAS ZEOLITIZADAS DEL YACIMIENTO CAIMANES

MUESTRA	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P.P.C.
<i>Caimanes</i>	59,87	13,41	2,91	0,97	6,32	1,48	1,45	1,42	11,07

Tabla 17. Composición química promedio de las tobas zeolitizadas del yacimiento *Caimanes*, según Orozco, G. (1996) y Frazao-Ndumba, M. et al. (2007).

Figura 37. Evolución de la mineralización en la medida que se profundiza en la columna estratigráfica del yacimiento *Caimanes*, donde C: clinoptilolita; Mo: montmorillonita; Ca: calcita; Pg: plagioclasa; M: mordenita (Orozco, G., 1996) (Frazao-Ndumba, M. et al. 2007).

Orozco, G. (1996) (figura 37) estableció que durante el proceso de alteración de las tobas, desde su estadio inicial donde aparecen los mayores contenidos de vidrio volcánico y álcalis hasta que devienen en rocas zeolitizadas, se produjo una disminución de los álcalis y un aumento de la sílice.



APLICACIONES DE LAS ZEOLITAS NATURALES DE CUBA

Cuba es sin lugar a dudas uno de los países pioneros en asignar el mayor número de aplicaciones a sus reservas de zeolitas naturales, y esta iniciativa es consecuencia de una necesidad que tiene su origen en el bloqueo económico impuesto por Estados Unidos desde los comienzos de la década de los sesenta. El gran abanico de usos se ha visto beneficiado, al mismo tiempo, por la innegable calidad de estos recursos.

Sin embargo, el empleo de las zeolitas en Cuba no es un hecho tan reciente; la crónica asegura que fueron utilizadas como materiales de construcción durante la época colonial, específicamente en la edificación de los antiguos edificios del Vedado (Casals, C., 1988). Según los registros históricos, fueron empleadas masivamente durante la crisis energética que se desencadenó durante la Segunda Guerra Mundial (Casals, C., 1988).

Fue en los comienzos de la década de los setenta cuando el gobierno cubano financió un proyecto de carácter técnico-económico, con el objetivo de desarrollar trabajos de prospección de detalle y explotación de los yacimientos de tobas zeolitizadas de la provincia de Villa Clara, a pesar de la inexistencia de normas mundiales para el desarrollo correcto de los trabajos de caracterización, normalización y usos. Con la emisión del primer informe, que aglutinó de forma magistral los resultados de los trabajos efectuados, quedó establecido por primera vez el estado de las reservas y los recursos de zeolitas naturales de Cuba, y la metodología adoptada para la prospección y explotación de estos minerales se convirtió en una guía de buenas prácticas, muy apreciada no sólo en Latinoamérica, sino también en Europa del Este y otras partes del mundo.

FUE EN LOS COMIENZOS DE LA DÉCADA DE LOS SETENTA CUANDO EL GOBIERNO CUBANO FINANCIÓ UN PROYECTO DE CARÁCTER TÉCNICO-ECONÓMICO, CON EL OBJETIVO DE DESARROLLAR TRABAJOS DE PROSPECCIÓN DE DETALLE Y EXPLOTACIÓN DE LOS YACIMIENTOS DE TOBAS ZEOLITIZADAS DE LA PROVINCIA DE VILLA CLARA.

La naturaleza geológica de Cuba, según se ha dicho en los párrafos precedentes, ha permitido la formación de yacimientos de zeolitas naturales en toda su geografía, y este hecho en sí, unido a la calidad tecnológica de estos minerales, representa un eslabón de máxima importancia que garantiza la explotación en puntos proximales a las plantas de procesamiento y los centros de consumo, con el consiguiente ahorro energético que esto representa.

En este capítulo se describen unos cuantos ejemplos de aplicaciones de las zeolitas naturales cubanas.

Velázquez, M. *et al.* (2007), junto a otros colaboradores del *Centro de Investigaciones para la Industria Minero-Metalúrgica* (CIPIMM) de La Habana, lograron la comercialización de productos adsorbentes especiales a base de zeolitas naturales, mediante modificaciones físico-químicas de sus aluminatos, con el consecuente incremento de sus propiedades fisisorbentes, de intercambio iónico y de estabilidad química frente a sustancias con pH muy bajo. Su descubrimiento ha sido de especial utilidad en la remoción de Mn^{2+} , Fe^{3+} , Pb^{4+} y Cd^{2+} en proporciones superiores al 95 por ciento.

Estos productos, comercializados bajo las nomenclaturas *Lithosand* y *Lithopool*, son empleados activamente en la actualidad en el tratamiento de agua,

de los parámetros establecidos por las autoridades sanitarias cubanas, al tiempo que se produjo un incremento positivo de los nutrientes y una rápida biodegradación de la materia orgánica.

La aplicación de este compost al cultivo de patatas, por citar un ejemplo, incrementó la producción en un 72%, en comparación con las estadísticas tradicionales, e intensificó el ahorro de urea en una tonelada por cada hectárea de terreno cultivable.

Las innovaciones de los citados investigadores se extendieron también al uso de zeolitas en el tratamiento de residuos urbanos, con importantes reducciones de los niveles de contaminación producidos por el alto contenido en metales pesados

LOS INVESTIGADORES CUBANOS HAN LOGRADO COMERCIALIZAR PRODUCTOS ADSORBENTES ESPECIALES A BASE DE ZEOLITAS NATURALES MEDIANTE MODIFICACIONES FÍSICO-QUÍMICAS DE SUS ALUMINATOS.

propiciando un gran ahorro de energía y una notable minimización de los costes generados por el mantenimiento y compra de productos químicos, otrora usados en el control de la dureza, la turbidez y la alcalinidad. Tampoco se requiere el empleo de floculantes, alguicidas ni supercolorantes.

Febles, J., *et al.* (2007) han empleado zeolitas en el tratamiento de residuos orgánicos, mediante su introducción sistemática en un compost fabricado a base de estiércol vacuno, para su uso como abono ecológico. La incorporación de zeolita en el compost incidió favorablemente en el comportamiento

y de bacterias patógenas, y con mayor eficacia en la desodorización y desinsectación. El producto obtenido de la fase final de biodegradación del compost, devino más rico desde el punto de vista nutricional, y es empleado con éxito en la reforestación a gran escala y en la jardinería, sin riesgo para la salud y el medio ambiente.

Rosell, M. (2007) convirtió en una buena práctica el uso de zeolita natural como aditivo en la producción de fibrocemento, mediante lo cual pudo valorar su eficacia como puzolana en la fabricación de asbesto-cemento.

Jordán, R. *et al.* (2007) emplearon zeolita de la variedad clinoptilolita-heulandita del yacimiento *Tasajeras, Villa Clara*, en la fabricación de vidrios sódico-cálcicos adecuados para la fabricación de botellas, valiéndose para ello de un tratamiento térmico que les permitió estudiar las principales variaciones físicas y químicas de la mezcla vitrificable hasta convertirse en vidrio. Tras un estudio comparativo de las curvas de viscosidad de la mezcla con una muestra patrón constituida por feldespatos, establecieron las ventajas del empleo de esta zeolita en la fabricación de vidrios de nueva generación.

Costafreda, J.L. (2008) empleó zeolitas naturales procedentes del yacimiento *Loma Blanca, San Andrés* (Holguín), en la fabricación de morteros, introduciendo en el proyecto de dosificación de las mezclas sustituciones de cemento pórtland por zeolita entre un 25 y un 30 por ciento, respectivamente. Los resultados de los ensayos físicos y mecánicos revelaron resistencias normales a compresión superiores a los 50 megapascales, en tan sólo 28 días de fraguado.

La Empresa Geominera de Oriente, ubicada en Santiago de Cuba, está aplicando un novedoso sistema en el tratamiento de aguas (Pla, O., 2009), mediante el uso de zeolitas naturales como floculante. En este sistema ha logrado sustituir el sulfato de alúmina por zeolita, logrando una reducción del consumo de este compuesto entre el 20 y el 30 por ciento, que les reporta un ahorro de alrededor de 115.000 dólares anuales. El control de los parámetros de turbidez se lleva a cabo con similar eficacia que en los procesos tradicionales.

En la industria azucarera cubana, la zeolita natural sódica ha encontrado importantes aplicaciones en los procesos de clarificación de jugos, con la consiguiente disminución del color y de la turbidez, y con un aumento de la velocidad de sedimentación y concentración del jugo de caña (Gómez, L. *et al.* 2011). La filtración de la meladura cruda en un lecho de zeolita permitió a estos investigadores introducir variaciones en el color, la turbidez y en los contenidos de los *no-azúcares* hasta niveles superiores a los tradicionales, y con un apreciable beneficio económico.

La empresa porcina ha introducido en su línea de producción el módulo de crianza no convencional de cerdos, basado básicamente en el empleo de zeolita natural con gran éxito (Pérez, O., 2011). El uso de zeolitas naturales en su variedad comercial *Zoad*, al 5 por ciento, y mezclada con el 95 por ciento del alimento concentrado, ha permitido controlar con eficacia los procesos diarreicos y enteropatías en cerdos no amamantados. Este producto fue mezclado a su vez con el alimento alternativo (melazas, productos lácteos, viandas, restos vegetales y desperdicios de alimentos) en dosificaciones del 10 y el 20 por ciento, acelerando su homogeneización y maduración en tiempo récord, y preservó la masa alimenticia de organismos patógenos, responsables de los brotes de diarrea. El empleo del producto comercial a base de zeolita conocido como *Fertisol*, sustituyó completamente la tradicional fibra de caña de azúcar (*bagazo*) y del serrín de madera en los lechos de porcinos, con la consiguiente erradicación de los malos olores y el control de moscas, larvas y gusanos.

La zeolita cubana se emplea ampliamente como adición mineral en los hormigones, teniendo en cuenta su influencia en la formación de aluminatos cálcicos (Rosell, M., 2009). La utilización de zeolitas como puzolanas naturales en la industria del cemento, hormigones y morteros ha permitido incrementar el rendimiento y la vida útil de las cementeras cubanas, con el concomitante ahorro económico y la mejora medioambiental que esto supone. Tanto las patentes aprobadas como las nuevas innovaciones, demuestran que el uso de zeolita molida hasta fracciones inferiores a los 0,8 milímetros garantiza una excelente durabilidad de los hormigones, traducido en una mejor compactación y en el incremento de fases mineralógicas física y químicamente más resistentes que la portlandita. Con este criterio, Pérez, O. *et al.* (2013) han logrado reducir el uso de cemento pórtland entre el 12 y el 20 por ciento, mante-

niendo inalterable su calidad. De este modo, ya se fabrican hormigones armados y losas huecas a escala industrial, con una mayor coherencia, un mejor acabado y un correcto recubrimiento del acero para su protección contra la corrosión, preferentemente en vías férreas.

Almenares, R. *et al.* (2013) emplearon tobas vítreas y zeolitizadas en mezclas de morteros dosificadas en un 15 y un 30 por ciento en peso. Como resultado de estas operaciones, obtuvieron morteros con resistencias mecánicas adecuadas en períodos cercanos y superiores a los 28 días. Los índices de actividad resistente superaron en todos los casos el 75% establecido por la norma. Actualmente se comercializa esta patente en los proyectos de fabricación de viviendas de bajo coste en los municipios más orientales de la provincia Holguín.

UNA BUENA PRÁCTICA EN CUBA ES EL USO DE ZEOLITA NATURAL COMO ADITIVO EN LA PRODUCCIÓN DE FIBROCEMENTO, SIENDO UNA PUZOLANA IDÓNEA PARA LA FABRICACIÓN DE ASBESTO-CEMENTO. ADEMÁS, SE EMPLEAN EN LA FABRICACIÓN DE VIDRIOS SÓDICO-CÁLCICOS ADECUADOS PARA LA FABRICACIÓN DE BOTELLAS.

Los científicos cubanos han empleado la zeolita natural, en su variedad clinoptilolita purificada y modificada, en el tratamiento de las patologías de pacientes diabéticos con enfermedades vasculares periféricas, tras establecer su magnífica propiedad como antihiper glucemiante. El tratamiento se realiza mediante un fármaco de nueva generación conocido como *Fe₂-Clinoptilolita*, o simplemente FZ, que cumple con las prescripciones de las normas médicas cubanas (Fleitas, A. y Rodríguez, G., 2007). Este fármaco tiene la propiedad de disminuir selectivamente la concentración de glucosa en disolución, frente a otros carbohidratos como la sacarosa y la fructosa.

Buenaño, X. *et al.* (2016) llevaron a cabo con éxito trabajos de investigación consistentes en el empleo de muestras de zeolitas del yacimiento *Tasajeras (Villa Clara, Cuba)* para el tratamiento de aguas ácidas procedentes de la actividad minera en los alrededores de Guayaquil, en Ecuador. Los cationes eliminados fueron el Mn^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} y el Al^{3+} .

Martín, D. *et al.* (2017) han sometido varias muestras de zeolitas procedentes de los yacimientos *Palmarito de Cauto* y *Tasajeras* a procesos de modificación ácida, con el propósito de aumentar su capacidad de adsorción para su empleo en la mejora del medio ambiente. Los resultados alcanzados indican un incremento de esta capacidad desde el 14,40 y el 14,28 por ciento al 73,86 y al 86,82 por ciento para ambos yacimientos, que representa el 59,46 y el 72,54 por ciento, respectivamente.

Desde el año 2015, la Escuela de Minas y Energía de Madrid (Martín, D.A. *et al.* 2015; Martín, D.A. *et al.* 2016), conjuntamente con el Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa, Cuba, está desarrollando trabajos de investigación para la caracterización de materiales puzolánicos en la región de Holguín y su aplicación en la elaboración de cementos para la fabricación de viviendas de bajo coste. Estas investigaciones comprenden una amplia variedad de recursos naturales entre los que, además de zeolitas, pueden mencionarse las perlititas, las arcillas caoliníferas, las tobas vítreas, las tobas riolíticas y el vidrio volcánico.

Los resultados obtenidos hasta el momento establecen el marcado carácter puzolánico de los recursos mencionados, específicamente de las tobas zeolitizadas de los yacimientos *Caimanes (Sagua de Tanamo)* y *Loma Blanca (San Andrés, Holguín)*. Asimismo, han demostrado que los cementos puzolánicos elaborados a partir de estos materiales cumplen con los principales requisitos exigidos por las normas, principalmente en lo concerniente al índice de actividad resistente, densidad, coeficiente de absorción, contenidos en óxido de magnesio, residuos insolubles, sílice total y reactiva, entre otros importantes parámetros normalizados (Costafreda, J.L. *et al.* 2017).

Además de estas líneas de investigación, las zeolitas naturales de los yacimientos más conocidos de la región oriental de Cuba se están empleando como intercambiadores catiónicos en la captación de metales de tierras raras (Cháves, S. *et al.* 2017).

LAS ZEOLITAS NATURALES PROCEDENTES DEL YACIMIENTO LOMA BLANCA, SAN ANDRÉS (HOLGUÍN), SE HAN EMPLEADO CON ÉXITO EN LA FABRICACIÓN DE CEMENTOS, MORTEROS Y HORMIGONES CON RESISTENCIAS NORMALES A COMPRESIÓN SUPERIORES A LOS 50 MEGAPASCALES, EN TAN SÓLO 28 DÍAS DE FRAGUADO.

BIBLIOGRAFÍA

- Almenares, R. y Leyva, C. (2013). Evaluación de las tobas vítreas y zeolitizadas de la provincia de Holguín para su utilización como puzolana natural. V Congreso cubano de Minería (Minería '2013). V Convención Cubana de Ciencias de la Tierra, Geociencias '2013. La Habana, Cuba. Del 1 al 5 de abril de 2013. ISSN 2307-499X.
- Álvarez, T. (1990). Informe final sobre la búsqueda, exploración orientativa y detallada del yacimiento San Cayetano, Municipio Jimaguayú, provincia Camagüey. Trabajo de Diploma. ISMM, Moa, 52 pp.
- Brito, A. y Coutín, D. (2017). Panorámica del estudio de las zeolititas de Cuba, desde los inicios hasta la actualidad. XII Congreso de Geología. VII Convención de Ciencias de la Tierra. Geociencias 2017. La Habana, Cuba. Págs. 821-838.
- Bolívar, G. (1989). Informe preliminar sobre los trabajos de exploración orientativa y detallada en el yacimiento de zeolitas Bueycito, provincia Granma. Trabajo de Diploma, ISMM, Moa, 34 pp.
- Buenaño, X., Canoira, L., Martín, D. y Costafreda, J.L. (2016). Zeolitic tuffs for acide mine drainage (AMD) treatment in Ecuador: Break through curves for Mn^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} and Al^{3+} . Environmental Science and Pollution Research. 11 pp.
- Casals, C. (1988). Las zeolitas. Mineral del siglo XX. Usos y aplicaciones. Centro Nacional de Producción de Animales de Laboratorio (CENPALAB). Holguín, Cuba. Ediciones Publicigraf. 24 pp.
- Cháves, S.; Canoira, L.; Martín, D.A.; Costafreda, J.L. y Del Barrio, S. (2017). Cation exchange tests of natural zeolites with rare earth elements. XII Congreso Nacional de Geoquímica. XI Congreso Ibérico de Geoquímica. Del 26 al 28 de septiembre de 2017. Linares, Jaén (España).
- Costafreda, J.L.; Presa, L.; Martín, D.A.; Leyva, C. y Costafreda, J.L. (Jr.) (2017). Características de las rocas zeolitizadas de la región oriental de Cuba, y sus aplicaciones en la elaboración de cementos. XII Congreso Nacional de Geoquímica. XI Congreso Ibérico de Geoquímica. Del 26 al 28 de septiembre de 2017. Linares, Jaén (España).
- Costafreda, J.L. (2008). Geología, caracterización y aplicaciones de las rocas zeolíticas del complejo volcánico de Cabo de Gata (Almería). Tesis Doctoral. E.T.S.I. Minas. Universidad Politécnica de Madrid (España). 515 p.
- Coutín, D., Brito, A. (1975). Características de la zeolitización en rocas sedimentarias de origen volcánico en Cuba oriental.
- Febles, J., Escobar, L. y Carreau, J. (2007). Empleo de la zeolita natural en el tratamiento de residuales orgánicos. II Congreso de minería (minería '2007) / Minimetall III Taller de zeolitas naturales, usos y aplicaciones. La Habana, Cuba. 8 pp.
- Fleitas, A., Rodríguez, G. (2007). Zeolitas naturales de utilidad en la práctica médica. Monografía del Instituto Nacional de Angiología y Cirugía Vasculat. La Habana, Cuba / Instituto Ciencia y Tecnología de Materiales. Universidad de La Habana. Cuba. 17 pp.

- Földessy, J. (1988). Prospección detallada de los sectores Loma Blanca y La Mula, escala 1:10.000. Polígono IV CAME-Holguín. Ministerio de Industria Básica. 20 págs.
- Frazao-Ndumba, M., Orozco, G., Coello-Velázquez, A. y Aguado Menéndez, J.M. (2007). Caracterización mineralógica de tobas zeolitizadas del yacimiento Caimanes para su beneficio por molienda diferencial. *Minería y Geología*, vol. 23, núm. 4, octubre-diciembre, 2007, pp. 1-18. Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa 'Dr. Antonio Núñez Jiménez' Cuba.
- Freyre, F. (1984). Estudio de las vulcanitas Pre-Maestrichtiano de las montañas del Este de Holguín. Trabajo de Diploma, ISMM, Moa, 65 pp.
- García, M. (1988). Nuevos datos sobre los trabajos de prospección geológica en el yacimiento Zeolitas Tasajeras. Trabajo de Diploma, ISMM, Moa. 38 pp.
- Gómez, L., Fuentes, R. y Navarro, B. (2011). Influencia de la zeolita natural en la intensificación de la tecnología para la obtención de azúcar de caña. *IV Congreso cubano de minería (Minería '2011) / V Taller de zeolitas naturales, usos y aplicaciones. Cuarta Convención Cubana de Ciencias de la Tierra, Geociencias '2011. La Habana, Cuba*. ISBN 978-959-7117-30-8.
- González, I. (1987). Exploración orientativa y detallada del Sector I, yacimiento Tobas Siguaney. Trabajo de Diploma, ISMM, Moa. 52 pp.
- Iturrealde-Vinent, M. (1996). Introduction to Cuban Geology and tectonics. In M. Iturrealde-Vinent (ed.). *Ofiolitas y arcos volcánicos de Cuba*, Miami, 3-35.
- Iturrealde-Vinent, M. (1996). Cuba: el archipiélago volcánico Paleoceno-Eoceno Medio. In M. Iturrealde-Vinent (ed.). *Ofiolitas y arcos volcánicos de Cuba*, Miami, 231-246.
- Iturrealde-Vinent, M., Millán, G. y Kozák, M. (1996). Estratigrafía del Arco Volcánico Cretácico en Cuba. In M. Iturrealde-Vinent (ed.). *Ofiolitas y arcos volcánicos de Cuba*, Miami, 190-230.
- Jordán, R., Rodríguez-Fuentes, G. y Rodríguez, Y. (2007). Aportes de la zeolita (clinoptilolita-heulandita) del yacimiento "Tasajeras" a la química de los vidrios sódico-cálcicos. *II Congreso de minería (minería '2007) / Minimetall III Taller de zeolitas naturales, usos y aplicaciones. La Habana, Cuba*.
- Martin, D.A., Costafreda, J.L., Leyva, C. y Costafreda, J.L. (Jr) (2015). Proyecto de Investigación y Desarrollo para la caracterización de materiales puzolánicos de la región de Holguín y su aplicación en la elaboración de cementos para la fabricación de viviendas de bajo coste. Universidad Politécnica de Madrid. Resolución rectoral de 11 noviembre de 2014.
- Martin, D.A., Costafreda, J.L., Leyva, C. y Costafreda, J.L. (Jr) (2016). Proyecto de Investigación y Desarrollo para la continuación de los trabajos de caracterización de materiales puzolánicos de la región de Holguín y su aplicación en la elaboración de cementos para la fabricación de viviendas de bajo coste. Universidad Politécnica de Madrid. Resolución rectoral de 28 de octubre de 2015.
- Martín, D.; Velázquez, M.; Huertemendía, M.; Hidalgo, E.; Casanova, A. y Jorrín, S. (2017). Modificación ácida de las zeolitas naturales para el mejoramiento de su capacidad

de adsorción. *XII Congreso de Geología. VII Convención de Ciencias de la Tierra. Geociencias 2017. La Habana, Cuba.* Págs. 839-851.

Orozco, G. (1996). Caracterización geólogo-mineralógica del yacimiento de tobas zeolitizadas Caimanes, Moa, Holguín. *Minería y Geología*, 13(3), 27-35.

Orozco, G. y Rizo, R. (1998). Depósitos de zeolitas naturales de Cuba. *Acta Geológica Hispánica*, V. 33 (1998), N° 1-4. pp. 335-349.

Pentelényi, L., Garcés, E. (1988). Informe del Levantamiento Geológico Complejo de la Región Noroeste de la provincia Holguín, Cuba. Polígono IV CAME-Holguín. Ministerio de Industria Básica. 550 págs.

Pérez, O. (1991). Características generales de los yacimientos de zeolitas Carolina I y II. Libro de resúmenes. *3ª Conferencia Internacional sobre la presencia, propiedades y utilización de zeolitas naturales, Habana, Cuba.*

Pérez, O. (2011). Utilización de productos de zeolitas en la cría no convencional de cerdos. *IV Congreso cubano de minería (Minería '2011) / V Taller de zeolitas naturales, usos y aplicaciones. Cuarta Convención Cubana de Ciencias de la Tierra, Geociencias '2011. La Habana, Cuba.* ISBN 978-959-7117-30-8.

Pérez, O., Carballo, D. y Ruiz, S. (2013). Generalización de la utilización de zeolita menor de 0.8 mm en la elaboración de hormigones. *V Congreso cubano de Minería (Minería '2013). V Convención Cubana de Ciencias de la Tierra, Geociencias '2013. La Habana, Cuba.* Del 1 al 5 de abril de 2013. ISSN 2307-499X.

Pla, O. (2009). La utilización de la zeolita y/o el vidrio volcánico como agente floculante en las plantas de tratamiento de agua. *III Congreso de minería (Minería '2007) / IV Taller de zeolitas naturales, usos y aplicaciones. La Habana, Cuba.*

Rosell, M. (2007). Influencia del tamaño de partícula de zeolita en su actividad puzolánica. *II Congreso de minería (minería '2007) / Minimetall III Taller de zeolitas naturales, usos y aplicaciones. La Habana, Cuba.* 9 pp.

Rosell, M. (2009). Zeolita como adición mineral activa en la producción de fibrocemento. *III Congreso de Minería (MINERÍA '2007) / IV Taller de zeolitas naturales, usos y aplicaciones. Tercera Convención Cubana de Ciencias de La Tierra, Geociencias '2009. La Habana, Cuba.* ISBN 978-959-7117-19-3.

Torres, J. (1987). Evaluación geológica y algunos resultados tecnológicos de las zeolitas en Camagüey. Trabajo de Diploma, ISMM, Moa, 76 pp.

Velázquez, M., Rodríguez, T., Alonso, J.A., Montejo, E., Febles, J., Villavicencio, B., Marzán, A. y Berto, J. (2007). Aplicaciones de los productos adsorbentes especiales a partir de las zeolitas naturales en la protección del medio ambiente. *II Congreso de minería (minería '2007) / Minimetall III Taller de zeolitas naturales, usos y aplicaciones. La Habana, Cuba.* 9 pp.

LAS ZEOLITAS NATURALES DE ECUADOR

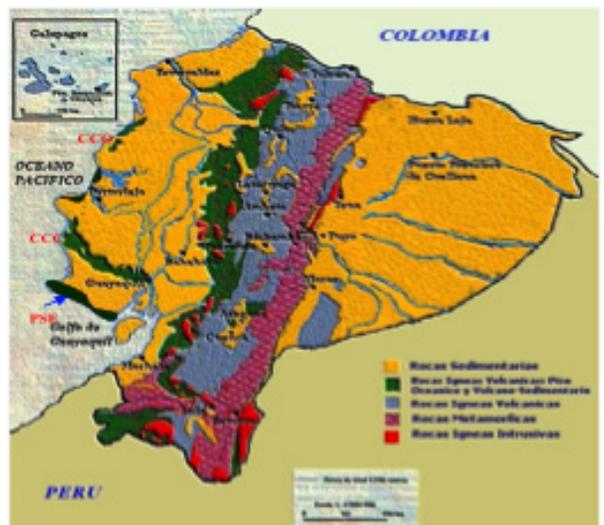
INTRODUCCIÓN

FERNANDO MORANTE CARBALLO
Escuela Superior Politécnica del Litoral
Guayaquil. Ecuador

Los yacimientos de zeolitas de Ecuador son recursos de significativo valor. Según los actuales requerimientos de la comunidad investigativa del área tecnológico-científica, las investigaciones realizadas en Ecuador están orientadas principalmente a impulsar el desarrollo del sector agrícola, debido a la importancia económica que reviste para el país. Actualmente, los sectores pecuario y avícola, así como las actividades relacionadas con la descontaminación de aguas afectadas por metales pesados y amonio, son los principales campos de aplicación de las zeolitas naturales.

Según Morante, F. (2004), los depósitos de zeolitas de Ecuador provienen en su mayoría de procesos volcanosedimentarios, siendo la heulandita y la clinoptilolita los minerales que más se manifiestan, además de mordenita, laumontita y, en menor proporción, estilbita, erionita y faujasita. Los depósitos están localizados en la *Formación Cayo*, en la Cordillera *Chongón-Colonche* (figura 38).

Figura 38. Dominio morfotectónico de la costa ecuatoriana (Fuente: Dirección Nacional de Geología del Ecuador).



Si bien la primera variedad de zeolita natural se descubrió hace ya más de 200 años y su aplicación industrial se inició en los años 50 del siglo pasado, en Ecuador se realizaron las primeras investigaciones a finales de los años noventa. Sin embargo, las aplicaciones masivas comenzaron a inicios del año 2000.

A mediados de la década de los noventa se estableció un convenio de colaboración científica entre Cuba y Ecuador, mediante el cual se desarrollaron trabajos de reconocimiento geológico, muestreo y caracterización de los yacimientos e indicios de zeolitas que afloran en la *Formación Cayo* (Morante, F., 2004).

El principal rasgo de la geología ecuatoriana es la Cordillera de *Los Andes*, que atraviesa varios países de América del Sur. Este complejo orogénico divide a Ecuador en tres regiones principales: la *Región Costa* o *Litoral*, la *Región Sierra*, constituida por dos cordilleras, la Occidental y la Oriental, y la *Región Oriental*, que forma parte de la vasta llanura amazónica (Benítez, S., 1995).

En la figura 39 se muestra la producción de zeolitas en Ecuador, y en ella se observa el marcado incremento productivo de los últimos años.

Figura 39. Evolución de la producción de zeolitas naturales en Ecuador (Fuente: Velasco, J., 2003).



Desde hace varios años, la Escuela Superior Politécnica del Litoral (ESPOL) ha desarrollado varios proyectos de investigación conjuntamente con la Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas y Energía (Universidad Politécnica de Madrid) y la Universidad Católica de Lovaina, en Bélgica (Laboratorio de Mineralogía y Mineralogía Aplicada).

LOS YACIMIENTOS DE ZEOLITAS DE ECUADOR SON RECURSOS DE SIGNIFICATIVO VALOR. ESTÁN ORIENTADAS PRINCIPALMENTE A IMPULSAR EL DESARROLLO DEL SECTOR AGRÍCOLA, ASÍ COMO A LAS ACTIVIDADES RELACIONADAS CON LA DESCONTAMINACIÓN DE AGUAS AFECTADAS POR METALES PESADOS Y AMONIO.

MARCO GEOLÓGICO REGIONAL

La geología de Ecuador es propicia para inferir la existencia de numerosas áreas de interés para la prospección de yacimientos de zeolitas. Algunas de ellas poseen en la actualidad un grado de estudio detallado de sus reservas, sin embargo otras regiones no han sido aún estudiadas, clasificándose sólo como indicios y manifestaciones.

Ecuador está atravesado por la Línea Equinoccial o Ecuatorial lo cual sitúa su territorio en los dos hemisferios terrestres. Tiene una extensión aproximada de 283.561 km². Está constituido por el Ecuador Continental, al noroeste de Sudamérica, y por el Archipiélago de Galápagos, a 1.000 kilómetros del litoral ecuatoriano. Limita al norte con Colombia, por el sur y por el este con Perú, y al oeste con el Océano Pacífico.

Según Núñez del Arco, E. (2003), el territorio continental de Ecuador está dividido en tres regiones naturales, claramente definidas entre sí por su topografía, clima, vegetación y población. Estas tres regiones son: *Costa*, *Sierra* y *Oriente*.

La *Región Litoral* o *Costa* se extiende desde el Océano Pacífico, al oeste, hasta las estribaciones de la cordillera occidental de *Los Andes*, al este. La geomorfología de la Región Litoral consiste en relieves generalmente bajos, con pequeñas elevaciones que no sobrepasan los 800 metros de altura sobre el nivel del mar.

El principal sistema montañoso de la región lo constituye la *Cordillera Costera*, conocida también como *Chongón-Colonche*, que la divide en dos subregiones denominadas: *Costa Externa* y *Costa Interna* (Morante, F., 2011).

La *Región Interandina* o *Sierra* está atravesada por la Cordillera de *Los Andes*, que la recorre de norte a sur. Se divide en dos sistemas paralelos: cordilleras *Oriental* y *Occidental*, separados por una llanura con rumbo longitudinal dividida en varios valles y nudos transversales. En la Sierra, las altitudes varían desde los 1.200 hasta los 6.000 metros.

La *Región Amazónica* u *Oriental* se extiende desde las zonas orientales de la Cordillera Central de *Los Andes* hasta los límites con Perú, al este, y desde las proximidades con Colombia hasta las inmediaciones con Perú, al sur. En el oriente existen llanuras no exploradas. Sus condiciones naturales son semejantes a todas las regiones tropicales del mundo (Morante, F., 2011).

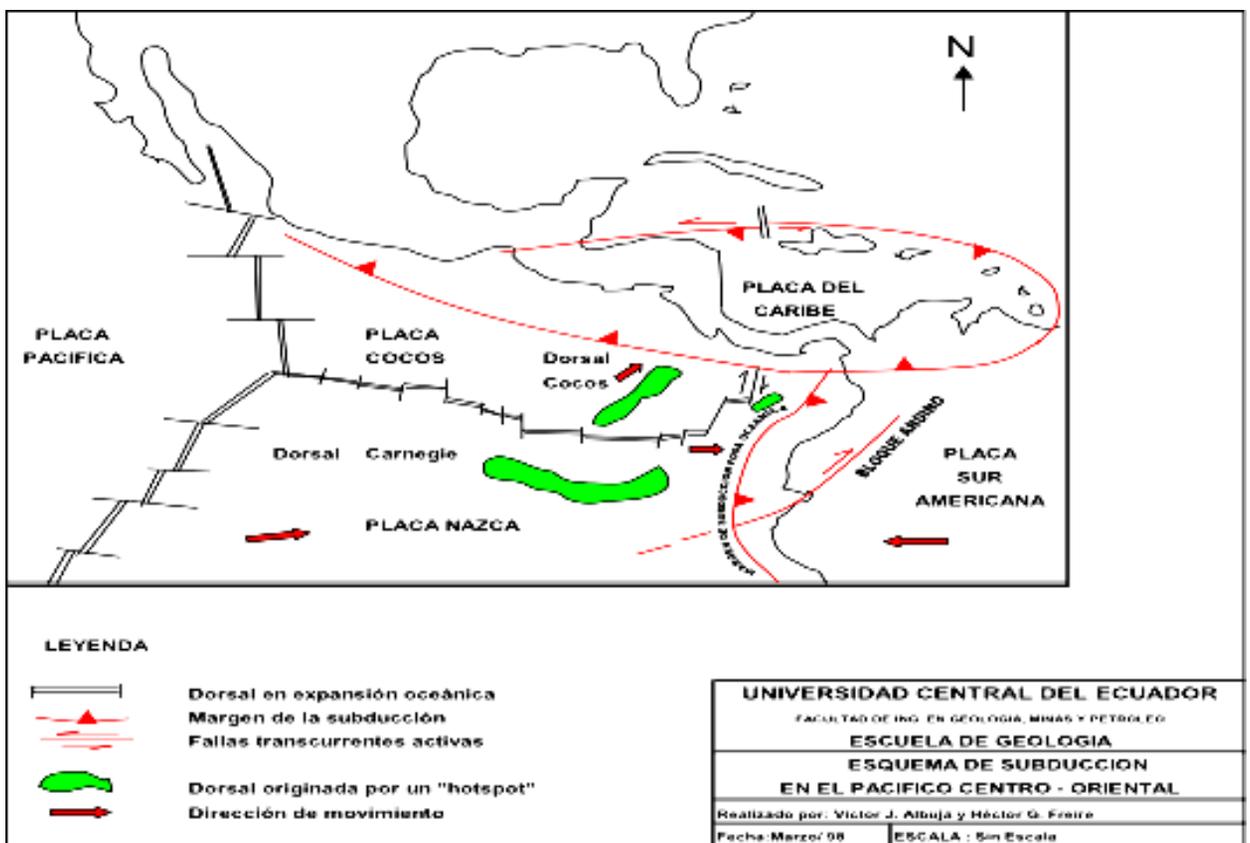
El rasgo fisiográfico más representativo de Ecuador continental es la Cordillera de *Los Andes*, en cuyo sector norte se ubica la República de Ecuador; allí la *Placa de Nazca* se sumerge a 35° en dirección este. Sin embargo, un análisis más detallado de los diversos perfiles de sismicidad demuestra un comportamiento más complejo de la placa (figura 40), dado que el sistema de subducción ecuatoriano aparece fuertemente controlado por el de la *Dorsal de Carnegie*, y por los rasgos litosféricos dentro de la *Placa de Nazca* (Morante, F., 2004).

La *Cordillera Costanera* (CCO) es el relieve geográfico predominante de la Región Litoral que se extiende de norte a sur, atravesando las provincias costeras de Ecuador (*Esmeraldas, Manabí, Santa Elena y Guayas*), y tomando diferentes nombres según la ubicación geográfica en la que se encuentre. La CCO presenta altitudes máximas de 800 metros, que disminuyen hacia el norte del territorio ecuatoriano.

La mayor parte de los estudios orientados a las investigaciones de yacimientos zeolíticos han sido realizados en la *Región Litoral* de Ecuador, siendo el *Grupo Chongón* (formaciones *Guayaquil, Cayo y Calentura*, integradas en la CCO) el área que presenta mayor potencial de yacimientos de zeolitas naturales.

Entre el reborde montañoso costero y la cordillera andina se desarrollan cuencas hidrográficas, cuya máxima expresión actual es la *Cuenca del Guayas*. Dicho río drena las dos terceras partes de la superficie costera y provoca una abundante sedimentación, tanto en su parte continental como en su desembocadura en el *Golfo de Guayaquil*, donde se desarrolla un complejo estuario-deltaico que llega hasta muy cerca del borde de la plataforma continental, rellenando el área subsidente del *Graben Jambelí* (Benítez, S., 1995).

Figura 40. Esquema de subducción en el Pacífico Centro - Oriental (Fuente: Albuja, V. et al. 1998).



MARCO GEOLÓGICO LOCAL

Los estudios geológicos realizados en Ecuador para la investigación de yacimientos de zeolitas se han centrado principalmente en el *Grupo Chongón*, específicamente en la *Formación Cayo* s.s., debido a que su génesis proviene de la deposición de sedimentos marinos y volcanoclásticos, y agrupa una variedad apreciable de menas cualitativa, cuantitativa y económicamente rentables.

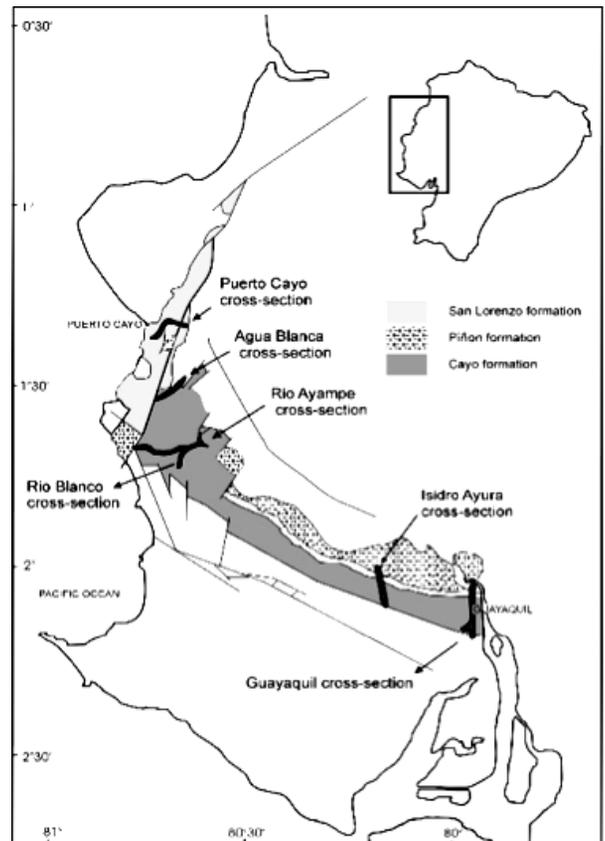
Las principales especies litológicas están representadas por lapilli, tobas de grano fino, brechas volcánicas, ignimbritas, areniscas de grano fino, lutitas y lutitas muy silicificadas. Además de las formaciones rocosas se han descrito suelos coluviales muy heterogéneos y aluviales arcillosos (Morante, F., 2011).

Se conoce como *Cordillera Chongón-Colonche* (CCC) al orógeno de dirección NNO-SSE, que se desarrolla desde Guayaquil hasta el *Sector de Olón - Pedro Pablo Gómez*. La *Cordillera Costera* (CCO) representa el sector adyacente que se extiende con una dirección aproximada N-S. La CCC está limitada hacia el sur por la *Falla Colonche*, de dirección N110° (Benítez, S., 1995).

Según Benítez, S. (1995), el *Grupo Chongón* fue planteado de manera que en su estructura se agrupan las formaciones *Calentura*, *Cayo* y *Guayaquil*; sus bases se encuentran afianzadas sobre un basamento magmático basáltico denominado *Formación Piñón*, el cual limita con la *Formación Calentura* por su parte superior. El *Grupo Chongón* subyace a la *Formación San Lorenzo*, compuesta por rocas sedimentarias, en su mayoría calizas.

Figura 41. Geología de la Cordillera Chongón-Colonche (Fuente: Machiels, L. *et al.* 2006).

El techo geológico del *Grupo Chongón* es la *Formación Guayaquil*, que se encuentra situada al sur de la ciudad del mismo nombre, y está compuesta por arcillas muy silicificadas. Descendiendo estratigráficamente se encuentra la *Formación Cayo*, formada por material piroclástico de origen volcanosedimentario, finalizando con la *Formación Calentura*, constituida por tobas, lutitas y areniscas. Esta formación constituye el piso de la agrupación geológica. Este conjunto de estructuras litoestratigráficas representa las formaciones encajantes del yacimiento de rocas zeolitizadas más importante de Ecuador, compuesto por una amplia variedad de especies zeolíticas.



Para un mejor conocimiento de la geología y mineralización de la CCC se realizaron 5 cortes geólogo-estructurales: *Guayaquil, Isidro Ayora, Ayampe, Agua Blanca y Puerto Cayo* (figura 41). En estos cortes también se tomaron muestras para posteriores análisis petrográficos y mineralógicos.

La información geológica recolectada en la *Cordillera Chongón-Colonche*, posterior a Benítez, S. (1995), se debe a los múltiples proyectos de investigación, proyectos semilla, tesis doctorales, maestrías y pregrados, financiados por la ESPOL y el *Consejo Nacional de Educación Superior* (CONESUP). Estas investigaciones permitieron concluir que en el área de *Guayaquil*, en la parte noroeste, existen numerosos centros volcánicos, cuya actividad afectó estructuralmente la parte inferior de la *Formación Cayo*, con visibles alteraciones metasomáticas.

Más al sur, en la región de la ESPOL y la Vía Perimetral, se hicieron las primeras investigaciones sobre zeolitas naturales a cargo de investigadores ecuatorianos y europeos. Más tarde ampliaron sus pesquisas al resto de la cordillera, desde *Guayaquil* a *Montecristi*, realizando varios cortes geológicos con muestreos para detectar posibles yacimientos potenciales (Morante, F., 2011).

Según Morante, F. (2004), las características geológicas de Ecuador, en las que descuellan las rocas volcánicas y volcanosedimentarias de diferentes edades, permiten inferir la presencia de zeolitas a partir de la alteración del vidrio volcánico. En 1994 un grupo de investigadores cubanos llevó a cabo una intensa campaña de muestreo en los siguientes puntos:

- Corte de la carretera que une Quito con Gra-ben, en dirección norte.
- Corte de la carretera que conduce a Manta.
- Serie Macuchi, de la Cordillera Occidental, y en el Grupo Darle, Miembro *Borbón*.
- En los cortes de la carretera hacia Cuenca, en la *Formación Tarqui*, Serie Saraguro.
- En los afloramientos de Loja.
- En los afloramientos de las series Celica y Saraguro, ubicados en el *Sinclinorio Catamayo*.

Una parte significativa de los resultados de los ensayos realizados sobre las muestras fue positiva, sobre todo los de la *Serie Saraguro*, que aflora en las cercanías del poblado de *Oña*, entre las ciudades de Cuenca y Loja. Una gran cantidad de información fue recopilada durante esta campaña, aumentando el grado de conocimiento de la *Formación Cayo*, en las proximidades de la ciudad de Guayaquil.

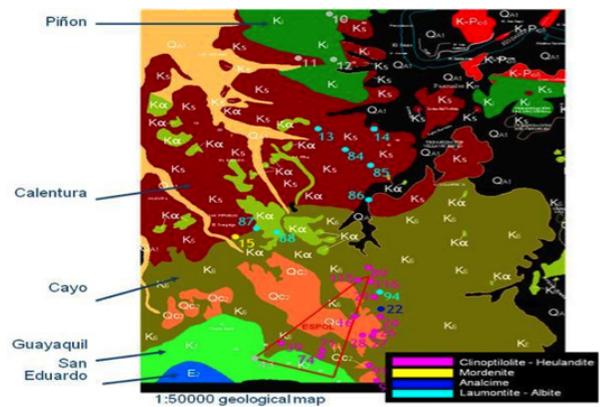
El principal enclave geológico con concentración de yacimientos de rocas zeolitizadas de Ecuador es la *Cordillera Chongón-Colonche*. Las ocurrencias de zeolitas están muy concentradas en la *Formación Cayo* (figura 42). Hacia el techo de esta formación aparece con mayor frecuencia mineralización de clinoptilolita-heulandita. Desde el centro de la formación hasta su base se presentan en menor proporción mordenita y laumontita; esta última aflora, incluso, en el techo de la *Formación Calentura*. La presencia de analcima, según los muestreos realizados, es muy escasa, localizándose puntualmente en la *Formación Cayo*, en las proximidades de la ESPOL.

Para obtener un mejor conocimiento de la distribución mineralógica en la CCC, específicamente en la *Formación Cayo*, se realizaron diversos cortes y se estudiaron algunos depósitos, varios de los cuales se explotan actualmente. Entre los más importantes y con mayor nivel de estudios se encuentran los yacimientos de la *ESPOL BTEZ*, *Policía*, *P119*, *Isidro Ayora* y los del sur del río *Guaraguau*.

El río *Guaraguau* ha sido de gran importancia en los avances investigativos sobre yacimientos de zeolitas naturales, ya que discurre de forma

perpendicular a las estructuras y afloramientos (S-N), situación que favorece la observación y el muestreo directo de los puntos de interés.

Figura 42. Áreas de ocurrencia de los yacimientos de rocas zeolitizadas en la ciudad de Guayaquil (Fuente: Machiels, L. et al. 2006).



YACIMIENTOS E INDICIOS DE ZEOLITAS EN ECUADOR

YACIMIENTO DE CHUCURÍN

(Azogues – provincia de Cañar)

En la zona austral de la Cordillera de *Los Andes* se han encontrado indicios de zeolitas, esto se pudo evidenciar mediante la investigación y análisis de un compósito de muestras en la parte explotable del yacimiento *Chucurín*, en la zona de *Azogues*, provincia del *Cañar* (Morante, F., 2011).

El yacimiento *Chucurín* se ha formado a partir de la alteración de un sill emplazado en una falla de dirección NNE – SSO, a lo largo de la *Formación Mangán*, de edad Mioceno Superior, y está compuesta por lutitas, arenisca y limolitas. La roca que compone el sill es de color blanco y altera al encajante transformándolo en bentonita, que adquiere un característico color rosado. La zona mineralizada tiene una potencia promedio de 50 centímetros, y hasta donde se ha observado en el campo tiene una longitud aproximada de 2 kilómetros y una profundidad de hasta 30 metros (figuras 43 y 44).

Los ensayos realizados sobre algunas muestras tomadas en este yacimiento arrojaron los siguientes resultados:

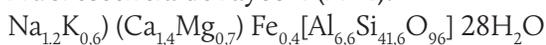
Difracción de rayos X (DRX):

Cristobalita / mordenita / trazas de clinoptilolita - heulandita.

Capacidad de intercambio catiónico (CIC):

- CIC NH₄⁺: 149,75 meq/100g
- CIC Ca²⁺: 74,75 meq/100g
- CIC Mg²⁺: 1,84 meq/100g
- CIC Na⁺: 81,07 meq/100g
- CIC K⁺: 9,71 meq/100g
- CIC Total: 167,4 meq/100g

Fluorescencia de rayos X (FRX):



La fórmula de la mordenita, según Passaglia, E. y Sheppard, R.A. (2001), es:



Figura 43. Ubicación de los puntos de muestreo en el yacimiento *Chucurín* sobre el mapa geológico de Azogues (Fuente: Morante, F., 2011).

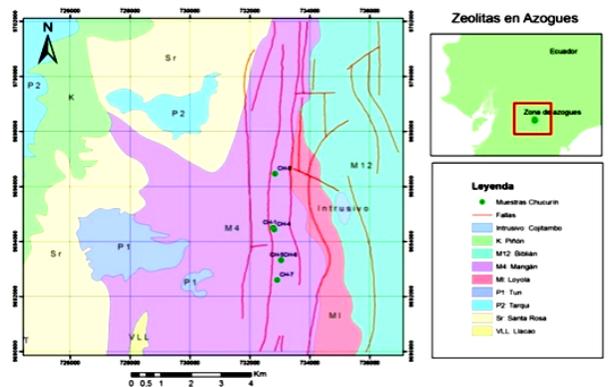


Figura 44. Vista parcial de un sill intensamente alterado por procesos de zeolitización en la *Formación Mangán*, en el yacimiento *Chucurín* (Fuente: Morante, F., 2011).

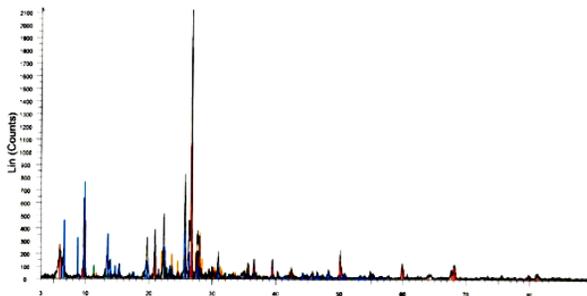


YACIMIENTO DE PALTAS (Loja – provincia de Loja)

Según Morante, F. (2011), muy poco se conoce de este depósito, del cual sólo se tienen indicios de zeolitización en un pequeño enclave donde afloran materiales volcanoclásticos de color crema, poco consolidados en algunos casos.

El análisis de una muestra mediante difracción de rayos X (figura 45) detectó fases mineralógicas compuestas por estilbita cálcica, mordenita y clinoptilolita sódica, acompañadas de cuarzo, anortita, escolecita y vermiculita. Las partes más consolidadas dentro del yacimiento consisten en tobas de color blanco, con fracturas locales y fallas subhorizontales.

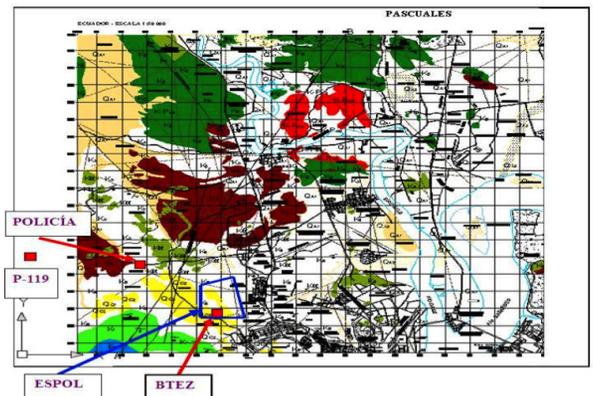
Figura 45. Difractograma de una muestra del yacimiento de Paltas – Loja (Fuente: Díaz, M., 2004).



YACIMIENTO DE LA ESPOL (BTEZ), Policía y P119.

En el año 2002 se llevó a cabo el primer proyecto de investigación de zeolitas denominado: “Proyecto geomínero de las zeolitas naturales en el Campus Gustavo Galindo”, el cual tuvo como objetivo la estimación de los recursos de la zona, sentándose así las bases para las futuras investigaciones. En la tesis doctoral “Las Zeolitas de la Costa del Ecuador (Guayaquil): Geología, Caracterización y Aplicaciones” (Morante, F., 2004), se caracterizaron los recursos zeolíticos del yacimiento ESPOL (BTEZ) y dos depósitos cercanos: Policía y P119. En la figura 46 se muestra el mapa de ubicación de estos depósitos.

Figura 46. Mapa Geológico con la ubicación de los depósitos BTEZ, Policía y P119. Hoja Topográfica Pascuales. Escala 1:50.000 (Fuente: Proyecto ESPOL-ORSTO, 1990).



Las fases mineralógicas mayoritarias y minoritarias se determinaron a partir de la interpretación de los difractogramas correspondientes. El porcentaje de zeolitas se calculó mediante una muestra patrón del yacimiento *Tasajeras* (Cuba central), que presenta una única fase de clinoptilolita-heulandita (Cli-Heu). Se calcularon las cuentas de todas las muestras y se compararon con la patrón, con la referencia de los picos principales de clinoptilolita-heulandita (8,98 Å y 3,97 Å), obteniéndose así el porcentaje de las especies puras (Morante, F., 2004).

Según Morante, F. (2004), el análisis por DRX indica una estructura muy similar, que corresponde a los tipos heulandita y clinoptilolita. El cuarzo y el feldespato (albita) son las fases mayoritarias, mientras que las arcillas y la calcita representan las fases minoritarias.

El ensayo de las muestras mediante tratamiento térmico a 450°C durante 12 horas, con el consiguiente análisis de fases (DRX), permitió diferenciar la paragénesis clinoptilolita-heulandita (tabla 18). La muestra *P119* tiene una única fase de heulandita (100%); *BTEZ* contiene entre el 80 y el

100% de heulandita, con muy poca clinoptilolita (0-20%). Por su parte, la muestra *Policía* tiene una fase mayoritaria de clinoptilolita (80-100%) (Morante, F., 2004).

El análisis por fluorescencia de rayos X permitió conocer la composición química de las muestras de zeolitas en forma de óxidos y elemental. Con estos datos se dedujo la fórmula referida al O₇₂.

Las fórmulas químicas obtenidas difieren en parte de las de la heulandita y la clinoptilolita (tabla 19), pues su análisis se realizó directamente sobre las muestras en estado natural, que contienen otros minerales genéticamente asociados (Morante, F., 2004).

Las mayores concentraciones de zeolitas están en el sur del área de estudio y hacia el techo de la columna litológica; estos valores van disminuyendo hacia el piso, en dirección norte.

Tabla 18. Comparación de las cuentas obtenidas por DRX a partir de las muestras procedentes del campus de la ESPOL (Fuente: Morante, F., 2004).

TABLA 18. COMPARACIÓN DE LAS CUENTAS OBTENIDAS POR DRX A PARTIR DE LAS MUESTRAS PROCEDENTES DEL CAMPUS DE LA ESPOL

Zeolita	Cuentas sin tratamiento térmico d= 3,97 ⊕	Cuentas con tratamiento térmico d= 3,97 ⊕	Cuentas sin tratamiento térmico d= 8,98 ⊕	Cuentas con tratamiento térmico d= 8,98 ⊕	% Cli por DRX	% Heu por DRX
P119	129		92			
P119 450° C		0		0	0	100
POLICÍA	170		156			
POLICÍA 450° C		158		158	80- 100	0-20
BTEZ	134		102			
BTEZ 450° C		27		0	0-20	80-100

TABLA 19. RESULTADOS OBTENIDOS POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X

MUESTRA	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	Na ₂ O (%)	MgO (%)	K ₂ O (%)	Si/Al	PPC (%)
P119	66.54	12.77	4.27	2.45	1.71	1.40	0.39	4.60	9.19
BTEZ-1	58.15	14.12	6.57	3.68	1.54	1.99	1.28	3.61	11.80
BTEZ-2	63.18	11.28	5.47	3.44	1.19	1.63	1.09	4.92	11.83
POLICÍA	66.00	11.49	2.69	3.42	1.98	0.77	0.34	5.05	12.80

Tabla 19. Resultados obtenidos por fluorescencia de rayos X (Fuente: Morante, F., 2004).

Los análisis de superficie BET, volumen y tamaño de poros (tabla 20) permitieron establecer que la muestra *Policía* posee mejores propiedades en relación a las muestras *P119* y *BTEZ*, ya que tiene menor diámetro de poros y una mayor superficie BET; estas propiedades la convierten en la más selectiva. Su mayor superficie libre facilita el alojamiento de una mayor cantidad de cationes de intercambio (tabla 21).

La diferencia entre la CIC_{bases} y la CIC_{amonio} puede ser debido a la presencia de iones intercambiables, tales como Fe^{3+} , no analizados en las aguas de intercambio.

Tabla 20. Resultados de los análisis de superficie BET, volumen y diámetro de poro (Fuente: Morante, F., 2004).

TABLA 20. RESULTADOS DE LOS ANÁLISIS DE SUPERFICIE BET, VOLUMEN Y DIÁMETRO DE PORO

ZEOLITA	Volumen de poro (cm ³ /g)	Diámetro de poro (Å)	Superficie BET(m ² /g)
BTEZ	0,000067	112,4	14,30
P119	0,0021	80,12	13,52
POLICÍA	0,0350	31,54	76,84

EN 2010 CIENTÍFICOS ECUATORIANOS PROPUSIERON Y DESARROLLARON UN PROYECTO PARA LA DEPURACIÓN DE AGUAS RESIDUALES DE DESCARGA EN EL ESTERO SALADO DE GUAYAQUIL, APLICANDO ZEOLITAS NATURALES DE LA FORMACIÓN CAYO.

TABLA 21. CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO DE BASES Y AMONIO

MUESTRA	CIC (meq/100g)				
	K+	Na+	Mg2+	Ca2+	NH4+
BTEZ	0,9	3,5	16,1	16,1	49,8
P119	0,80	0,91	12,40	3,45	32,1
POLICÍA	0,83	63,56	10,53	22,10	151,5

Tabla 21. Capacidad de intercambio catiónico de bases y amonio (Fuente: Morante, F., 2004).

YACIMIENTO DEL RÍO GUARAGUAU

El río *Guaraguau* se encuentra en la provincia del *Guayas*, y su curso alto está localizado a unos 35 kilómetros al noroeste de Guayaquil. Su cauce discurre de sur a norte, cruzando las formaciones *Guayaquil*, *Cayo*, *Calentura* y *Piñón* (figura 47).

La zona es accesible desde el norte por *Isidro Ayora*, en la provincia del *Guayas*, y por el sur desde el caserío de *Casas Viejas*, en el kilómetro 22 de la vía que conduce a la costa. El rumbo promedio de las capas volcanosedimentarias es NO-SE, y el buzamiento está dirigido ligeramente hacia el sur. La zona apenas se encuentra afectada por la tectónica. De septiembre a noviembre es de fácil acceso, gracias a la escasez de lluvia y a la poca vegetación (Garcés, D., 2013).

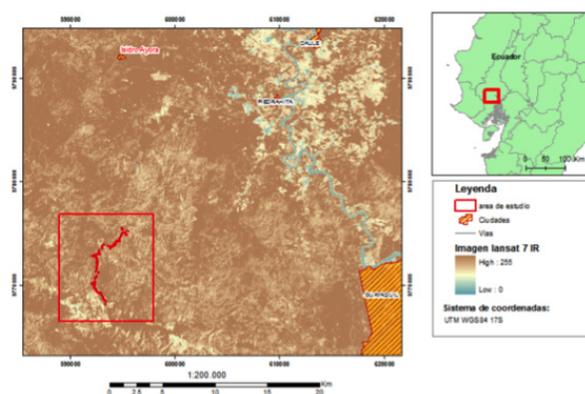


Figura 47. Sección del río *Guaraguau* (Fuente: Garcés, D., 2013).

Para una mejor comprensión de las características mineralógicas de la *Formación Cayo*, se ha dividido en dos secciones: *Formación Cayo Superior* y *Formación Cayo Inferior*. La figura 48 permite observar esta distribución.

Según las investigaciones realizadas por Garcés, D. (2013), los principales tipos de zeolitas presentes en esta zona son: heulandita-clinoptilolita, laumontita y mordenita (figura 49).

La zona central-sur del río *Guaraguau* (*Formación Cayo Superior*) es la de mayor ocurrencia de heulandita y clinoptilolita, variando entre el 40% y el 50%; sin embargo, en el resto de las zonas, especialmente en la parte norte, la presencia de estos minerales es pobre (figura 49a).

La laumontita se presenta en dos franjas al norte de la sección del río *Guaraguau* (*Formación Cayo Inferior*), con concentraciones anómalas entre el 40 y el 50%. Hacia el centro y el sur (*Formación Cayo Superior*), los contenidos son bajos e insignificantes (figura 49b).

A pesar de que el contenido de mordenita no es abundante (20-35%), se encuentran franjas de concentraciones importantes, principalmente en el techo de la *Formación Cayo Inferior*, es decir, en la zona central del río. Al sur del río (*Formación Cayo Superior*) es muy pobre su concentración (figura 49c).

Figura 48. Caracterización mineralógica de la *Formación Cayo* (Fuente: Garcés, D., 2013).

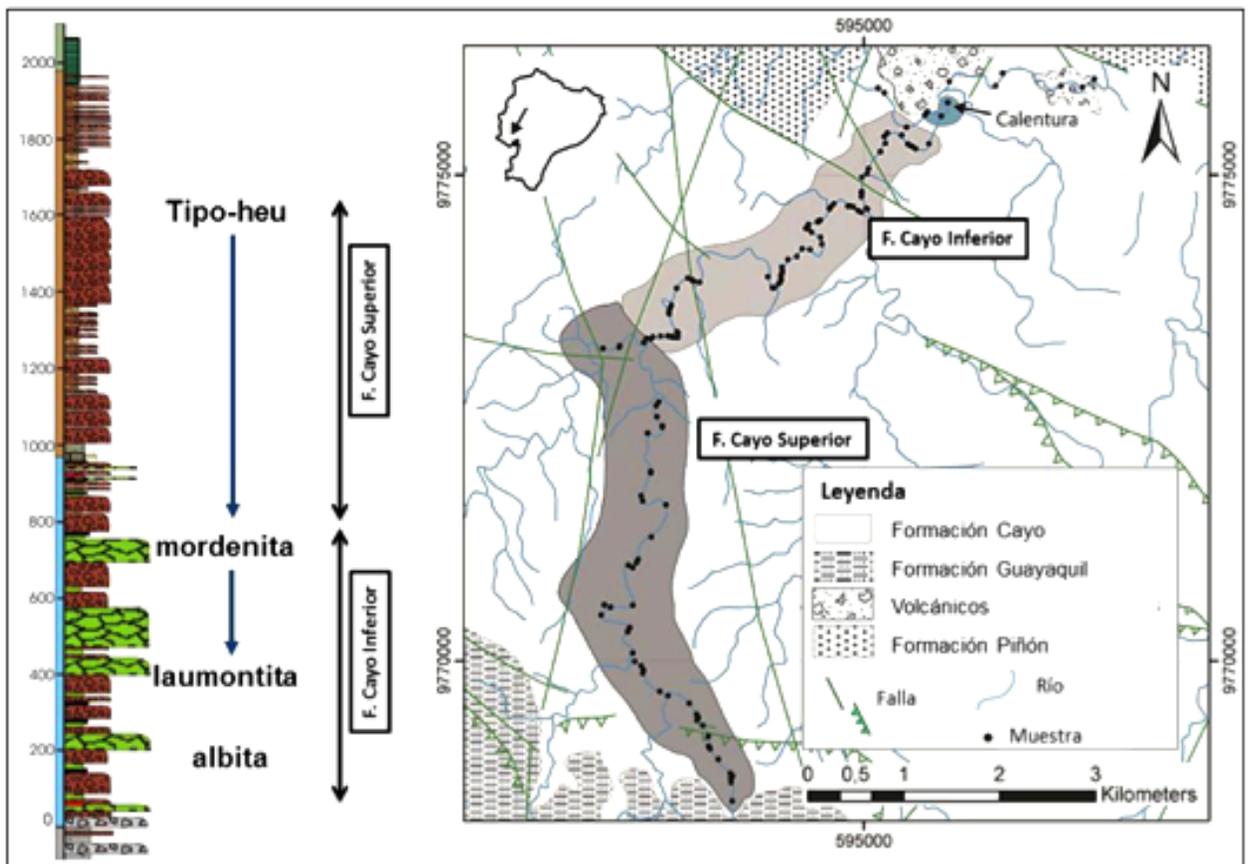


Figura 49. Mapas de cuantificación de minerales de zeolitas en la sección del río Guaraguau (Fuente: Garcés, D., 2013).

El contenido de estilbita no supera el 20%, según el análisis efectuado con muestras procedentes de afloramientos de la zona central del río (figura 49 d). En cambio hay un alto contenido de cuarzo superior al 60% en la región noreste del río.

El feldespato albita se encuentra en concentraciones inferiores al 20%, sin embargo se tiene una clara sectorización hacia el norte del río *Guaraguau* (Formación *Cayo Inferior*).

Las arcillas están presentes en toda la zona, en concentraciones que varían entre el 5 y el 40% (Garcés, D., 2013).

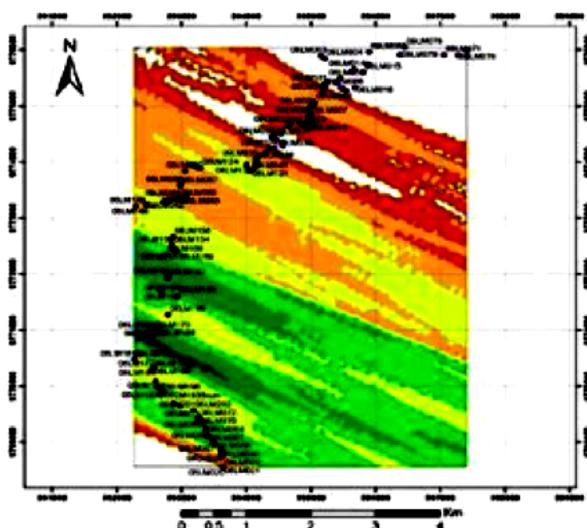


Figura 49a. Mapa de cuantificación de zeolitas tipo Heulandita en la sección del río Guaraguau. Fuente: Garcés, D. 2013.

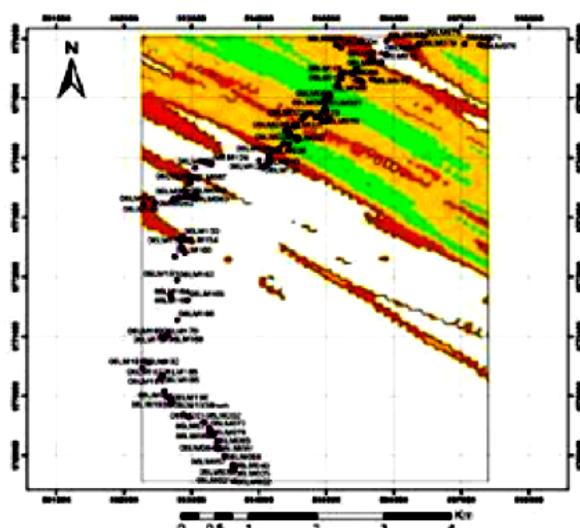


Figura 49b. Mapa de cuantificación de zeolitas tipo Laumontita en la sección del río Guaraguau. Fuente: Garcés, D. 2013.

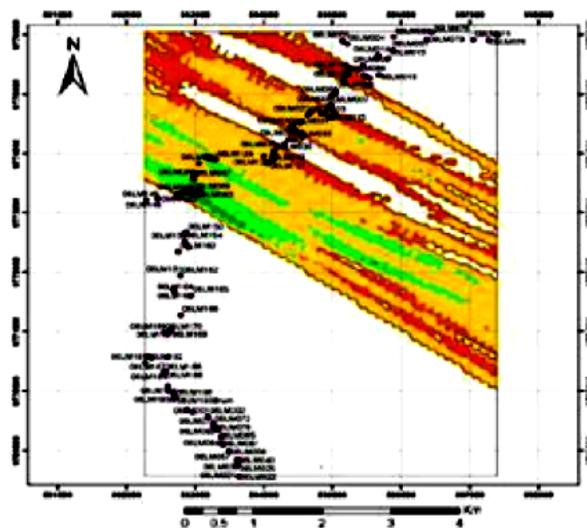


Figura 49c. Mapa de cuantificación de zeolitas tipo Mordenita en la sección del río Guaraguau. Fuente: Garcés, D. 2013.

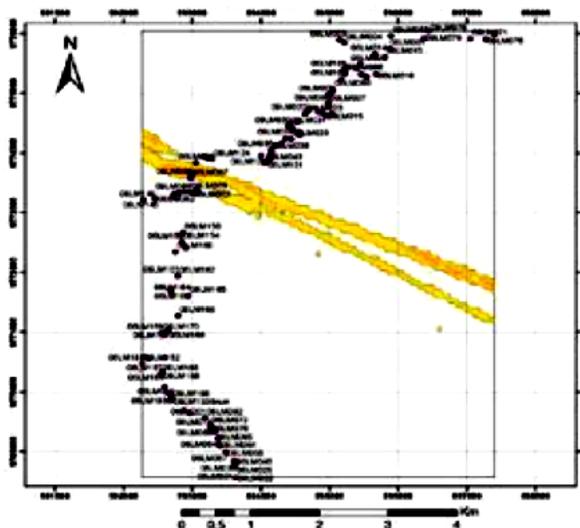
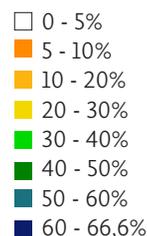


Figura 49d. Mapa de cuantificación de zeolitas tipo Estilbita en la sección del río Guaraguau. Fuente: Garcés, D. 2013.



APLICACIONES DE LAS ZEOLITAS NATURALES DE ECUADOR

El Centro de Investigaciones Científicas y Tecnológicas (CICYT) de la ESPOL contribuyó en el estudio de las zeolitas por medio de la Red XIII - C (Rocas y Minerales Industriales) del Programa CYTED, y patrocinó un Seminario Internacional en Guayaquil, en abril de 2001. En este evento participaron expertos de Cuba, Chile, Ecuador, Brasil y El Salvador, que introdujeron el conocimiento de las propiedades y aplicaciones de estos materiales.

El sector agrícola, como se ha puntualizado antes, representa uno de los principales eslabones de la economía de este país. Por ello, las investigaciones destinadas a las aplicaciones de las zeolitas están dirigidas en esa dirección. Se ha trabajado en proyectos para el desarrollo avícola, pecuario y camaronero. La depuración y descontaminación de aguas, aplicando las propiedades de las zeolitas naturales como intercambiadores iónicos y materiales adsorbentes, se está llevando a cabo en la actualidad.

APLICACIONES AGRÍCOLAS

Los primeros pasos dados en este sentido han sido posibles gracias al proyecto denominado “Efecto de las zeolitas naturales en el crecimiento y desarrollo del cultivo de frijol (*phaseolus vulgaris l*) en condiciones de vivero” (Morante, F., 2004). Las leguminosas (frijol, lenteja, soja y maní) han sido la fuente de alimentación del hombre durante milenios, debido a varios factores como la diversidad de especies y el alto grado de concentración de proteínas y minerales; junto con las gramíneas son las plantas que más se cultivan en el mundo. El frijol es la especie más conocida de la familia de las leguminosas, y es originaria de América.

En general, el frijol se cultiva en climas fríos y cálidos, cubriendo un área de 84.000 hectáreas, de las cuales el 45% se comparte con otros cultivos, como el maíz y la yuca (Ordeñana, O., 1994). Gracias a su gran adaptabilidad, la FAO lo ubica en el octavo lugar de la escala de consumo a nivel mundial, por su contenido de nutrientes proteicos y calóricos necesarios para la alimentación del ser humano. Sus costes de producción son bajos, si se comparan con los alimentos de origen animal.

LOS ESTUDIOS GEOLÓGICOS REALIZADOS EN ECUADOR PARA LA INVESTIGACIÓN DE YACIMIENTOS DE ZEOLITAS SE HAN CENTRADO PRINCIPALMENTE EN EL GRUPO CHONGÓN, ESPECÍFICAMENTE EN LA FORMACIÓN CAYO S.S., DEBIDO A QUE SU GÉNESIS PROVIENE DE LA DEPOSICIÓN DE SEDIMENTOS MARINOS Y VOLCANOCLÁSTICOS, Y AGRUPA UNA VARIEDAD APRECIABLE DE MENAS CUALITATIVA, CUANTITATIVA Y ECONÓMICAMENTE RENTABLES.

En Ecuador, según los datos del III Censo Agropecuario del año 2000, se cultivaron unas 105.127 hectáreas de esta leguminosa en grano seco, y otras 16.464 hectáreas en grano tierno, que produjeron 18.050 y 8.448 toneladas métricas, respectivamente, destinadas al consumo directo y a las conservas (SICA, 2000).

Las exigencias de su cultivo son de vital importancia en el proceso de producción, dado que en la fase de fertilización se deben proveer los nutrientes necesarios para asegurar una cosecha óptima. El Instituto Nacional de Investigaciones Agropecuarias (INIAP, 1987) recomienda aplicar entre 150 y 200 kilogramos de urea por hectárea (46% de N/ha).

Con los nuevos paradigmas en la agricultura se pretende disminuir, incluso eliminar, el uso de los fertilizantes de síntesis química. En este panorama, las zeolitas aparecen como minerales fundamentales en el proceso de transición hacia el uso de fertilizantes orgánicos e inoocuos, ya que pueden ser utilizadas junto con los productos tradicionales para reducir la toxicidad y disminuir los efectos negativos sobre el medio ambiente (CENAIC, 2002).

Entre noviembre 2003 y enero de 2004, se realizaron experimentos en el Campo Experimental de Enseñanza Agropecuaria (CENAE) (Programa de Ingeniería Agropecuaria de la Escuela Superior Politécnica del Litoral). La investigación fue desarrollada mediante un diseño aleatorio, a través del cual se evaluaron 8 tratamientos:

- 1) Zeo1: zeolita, 50 g/planta (g/p).
- 2) H: humus de lombriz, 200 g/p.

- 3) H+Zeo: humus de lombriz, 80 g/p + zeolita, 20 g/p.
- 4) Zeo2: zeolita, 40 g/p.
- 5) U: urea, 2g/p.
- 6) U + Zeo: urea, 1,6 g/p + zeolita, 0,4 g/p.
- 7) Zeo3: zeolita, 0,4 g/p.
- 8) T: testigo absoluto.

La zeolita natural empleada en el ensayo se extrajo del *Bloque Tecnológico Zeolita (BTEZ)* (heulandita + clinoptilolita) de la ESPOL, la cual fue molida y tamizada en el laboratorio hasta obtener una granulometría de 1 a 3 milímetros. Posteriormente fue pesada y mezclada conjuntamente con los fertilizantes, en dosis previamente determinadas. Se hizo una selección de las mejores semillas para el cultivo, desechando las que presentaron síntomas o daños por ataque de hongos y otras plagas. El esquema de manejo del cultivo se basó en las recomendaciones y prácticas culturales comunes que desarrollan los agricultores ecuatorianos.

La siembra se realizó manualmente bajo condiciones de humedad y temperatura adecuadas. Las semillas germinaron entre los 4 y los 5 días posteriores. Las variables que se tomaron en cuenta fueron la altura de la planta, el diámetro del tallo, el peso seco del follaje, el número de vainas y de semillas por vaina, así como el peso de semillas por vaina. Las evaluaciones se hicieron a los 15, 30 y 45 días siguientes. Todas las plantas fueron consideradas en las evaluaciones; y se realizó el análisis de varianza y separación de medias mediante el método Tukey al 0,05%, con la ayuda del software estadístico SAS, versión 6. Se realizaron 6 repeticiones por cada tratamiento.

FIGURA 50a. ALTURA DE PLANTA A LOS 45 dds (en cm)

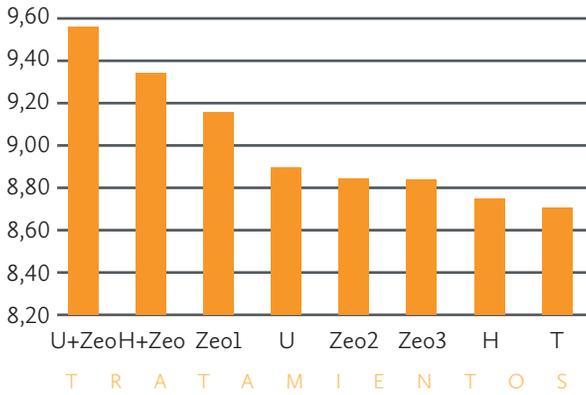


FIGURA 50b. DIÁMETRO DE TALLO A LOS 45 dds (en cm)

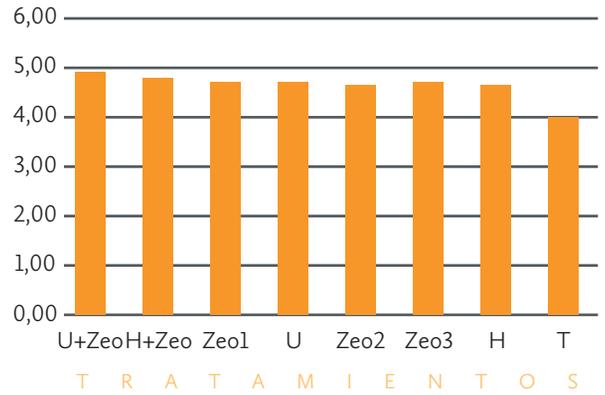


FIGURA 50c. PESO SECO DE FOLLAJE (en gramos)

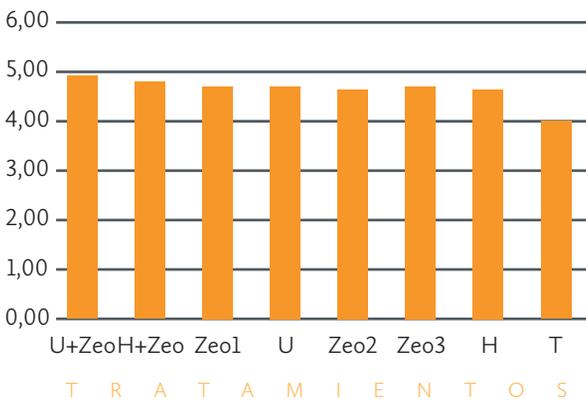


FIGURA 50d. NÚMERO DE VAINAS POR PLANTA

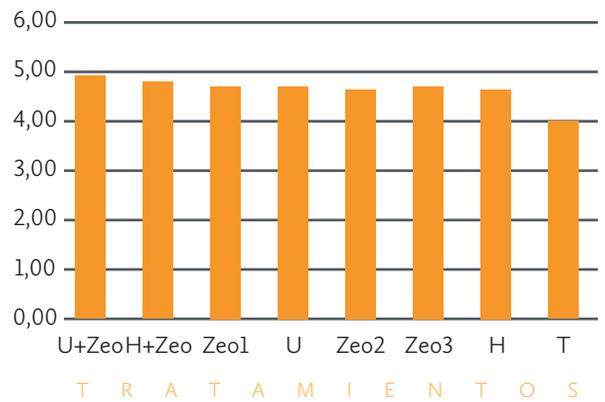


Figura 50. Representación estadística de los resultados obtenidos en la aplicación de zeolitas naturales como fertilizantes (Fuente: Morante, F., 2004).

Los resultados indicaron que las mezclas con contenido de zeolita aportaron los valores más elevados, en relación con aquéllas que incluían solamente urea y humus. Evidentemente, la explicación hay que hallarla en la alta selectividad de la zeolita por el amonio, lo cual mejora la acción del nitrógeno en el suelo mediante una lenta liberación de este compuesto.

En las figuras 50a y 50b se aprecia la eficiencia del tratamiento U+ zeolita en la altura de la planta y en el diámetro del tallo, efecto provocado por el nitrógeno como elemento esencial en la formación del follaje y el crecimiento de la planta. Las figuras 50c y 50d, respectivamente, representan los pesos secos del follaje y el número de vainas, siendo los mejores resultados los arrojados por las mezclas de humus con zeolitas, para el primer caso, y de Zeo3, para el segundo.

La variable que representa la materia seca del follaje presentó los mejores resultados con el tratamiento H+Z. La figura 50 indica que los valores numéricos más altos se encuentran en el número de semillas por vaina, aunque no se apreciaron diferencias significativas con relación a los otros tratamientos. Probablemente esto se debe al alto contenido de nitrógeno y a la presencia de fósforo, potasio, calcio y magnesio, que contribuyen a un mejor aprovechamiento de los nutrientes por parte de la planta.

La aplicación de zeolitas en estos experimentos provoca un ligero efecto sobre las variables conocidas como diámetro del tallo, peso seco del follaje y el número de vainas, en comparación con los resultados obtenidos con el tratamiento patrón. Un leve aumento en el crecimiento de las plantas, siguiendo este tratamiento, puede considerarse una consecuencia directa de la acción de las zeolitas en la restauración de las propiedades físicas del suelo, con el aumento de su porosidad y, por ende, de su capacidad de aireación e infiltración de aguas.

APLICACIONES PECUARIAS

En el cantón de *La Libertad*, la ESPOL, a través del Programa de Desarrollo de la Península de Santa Elena y en coordinación con el Gobierno Municipal, desarrolló un proyecto llamado “*Mejoramiento de las condiciones actuales de faenamiento del ganado mayor y menor en la Península de Santa Elena*”; propuesto dentro de un marco legal, técnico y científico para la construcción del Matadero Regional de la Península de Santa Elena, que sería administrado en el futuro por el Municipio de *La Libertad*.

El proyecto contó con el apoyo del CICYT-ESPOL. Los argumentos que sustentaron estos estudios se basaron en la capacidad de intercambio catiónico de las zeolitas naturales, que permitió suministrar los nutrientes necesarios para el mejor desarrollo de las plantas.

El proyecto denominado “*Aprovechamiento racional de los desechos sólidos y líquidos animales originados en el camal municipal del cantón La Libertad, Península de Santa Elena*” (Morante, F., 2007), fue creado y subvencionado para solucionar los problemas que generan los desechos sólidos y líquidos de origen animal.

El plan de acción consistió en revalorizar los desechos orgánicos para su utilización en la remediación de suelos de labranza, o como agentes enriquecedores a base de zeolitas para elaborar compostajes, bioles, humus y té de estiércol. Posteriormente, fueron utilizados en otros proyectos del municipio que incluían la venta a los productores agrícolas.

TABLA 22. COMPOST 1

Ingredientes	Cantidad	Unidad
Estiércol fresco de vaca	200	Kg.
Vainas de algarrobo	40	Kg.
Zeolita natural	6	Kg.
Melaza de caña (diluida en agua)	2	Kg.
Tierra arcillosa	152	Kg.
Agua	20	L

Tabla 22. Compost 1 (Fuente: Morante, F., 2007).

Para el desarrollo del proyecto, se hizo un inventario de la cantidad de desechos sólidos producidos en el camal, determinándose un promedio de 42 reses faenadas por día que generan 38.5 kilogramos de estiércol por cabeza, para un total de 1.700,7 kilogramos diarios de estiércol. Con estos datos, se diseñaron las metodologías apropiadas para la elaboración de abonos orgánicos, tanto líquidos como sólidos, y en base a la revisión de fuentes bibliográficas y a las experiencias de campo, se probaron varios ingredientes de la zona, distribuidos en 5 tipos de compostajes y 5 clases de bioles. Las tablas 22 y 23 describen el proceso de elaboración del compost 1 y del biol 1, respectivamente, con las cantidades de ingredientes suministrados.

TABLA 23. BIOL 1

Ingredientes	Cantidad	Unidad
Estiércol fresco de vaca	45	Kg.
Ceniza vegetal	1	Kg.
Melaza de caña (diluida en agua)	4	L
Leche de vaca	4	L
Agua	180	L

Tabla 23. Biol 1 (Fuente: Morante, F., 2007).

LA GEOLOGÍA DE ECUADOR ES PROPICIA PARA INFERIR LA EXISTENCIA DE NUMEROSAS ÁREAS DE INTERÉS PARA LA PROSPECCIÓN DE YACIMIENTOS DE ZEOLITAS. ALGUNAS DE ELLAS POSEEN EN LA ACTUALIDAD UN GRADO DE ESTUDIO DETALLADO DE SUS RESERVAS.

TRATAMIENTOS Y DISEÑO EXPERIMENTAL PARA LOS COMPOSTAJES

Experimento 1: bioensayo

Los tratamientos fueron aplicados a las cinco muestras de compostajes, asegurándose cuatro réplicas y la aplicación de un diseño completamente aleatorio. Los datos para la evaluación del bioensayo se relacionan en los siguientes items:

- Altura de la planta a los 10, 20 y 30 días, después del trasplante.
- Diámetro polar del bulbo.
- Diámetro ecuatorial del bulbo.
- Peso del bulbo.
- Volumen del bulbo.
- Número de raíces.
- Rendimiento.

Experimento 2: campo abierto

En este ensayo se emplearon los tres mejores compostajes, determinados por varios parámetros químicos y biológicos, como el *pH*, contenido de materia orgánica, nitrógeno, fósforo, potasio y zinc. Adicionalmente, se incorporaron al ensayo tres tratamientos que corresponden al denominado testigo absoluto, un compost comercial y un tratamiento de manejo convencional (fertilización química). La figura 51 indica los resultados del bioensayo y la distribución de los tratamientos.

TRATAMIENTOS Y DISEÑO EXPERIMENTAL PARA LOS BIOLES

Experimento 1: bioensayo

Los tratamientos se realizaron a partir de bioles con cuatro réplicas, con diseño aleatorio. Los datos evaluados fueron los mismos que se emplearon en los compostajes.



Figura 51. Cultivos de pimienta y cebolla en condiciones de campo abierto (Fuente: Morante, F., 2007).

Experimento 2: campo abierto

Para la implementación del ensayo de campo, se evaluaron los tres mejores bioles determinados por los parámetros químicos y biológicos, como el *pH*, contenido de materia orgánica, el nitrógeno, el fósforo, el potasio y el zinc. Adicionalmente, se incorporaron al ensayo en el modo en que se describió en los párrafos anteriores.

Las conclusiones de estas investigaciones indican que los desechos sólidos y líquidos del camal de *La Libertad* pueden ser usados como abonos orgánicos, mediante las metodologías de dosificación propuestas. En la actualidad se emplean por los comuneros, lo cual favorece la conservación de los suelos gracias a la reducción del consumo de fertilizantes químicos, con la correspondiente minimización de la contaminación ambiental.

El manejo adecuado del cultivo permitió controlar eficazmente las enfermedades y las plagas, al tiempo que no se sobrepasó el presupuesto inicial. Las cantidades producidas para cada biol fueron de 200 litros, y el tiempo de fermentación anaeróbica de 30 a 50 días, de acuerdo a cada biol elaborado.

La calidad del compost quedó determinada por varios factores como la calidad de los materiales empleados, la temperatura y la humedad predominante en el momento de su elaboración.

APLICACIONES AVÍCOLAS

El proyecto titulado “*Cama de zeolita en la crianza de pollos de ceba*” (Romero, J. y Morante F., 2001) puso en marcha un procedimiento mediante el cual se sustituyeron por zeolitas naturales los productos tradicionales, como la cáscara de arroz y el serrín, en la fabricación de camas o lechos en las granjas avícolas. Las principales desventajas que presentan los elementos tradicionales son su mala disponibilidad geográfica, la competencia con otros mercados y el tiempo de vida útil.

Este proyecto fue desarrollado en las instalaciones avícolas del CENAE, en la ESPOL, y consistió en un estudio con aves de ambos sexos, mediante el cual se compararon las camas de serrín de madera y las de zeolitas naturales.

Se emplearon 1.000 pollos de ambos sexos, con edades entre 1 y 49 días, alojados en sendos galpones provistos de dos tipos de camas, una a base de zeolita del BTEZ (clinoptilolita -heulandita), con granulometría de 3 a 10 milímetros, y otra con serrín de madera (control). La altura de ambas camas fue de 5 centímetros, con una población de 7 pollos por metro cuadrado. Los pollos fueron separados en 500 machos y 500 hembras, y luego se ubicaron separadamente 250 machos y 250 hembras para la cama con zeolita e igual proporción para la de serrín. La figura 52 muestra parte del proceso de preparación de un galpón para cama de pollos.

Figura 52. Preparación de un galpón para cama de pollos a base de zeolitas del yacimiento BTEZ (Fuente: Morante, F., 2001).



El muestreo contempló la medición de indicadores como el *pH*, la humedad y el contenido de amonio, en intervalos de 0, 15, 30 y 49 días. Se contabilizó semanalmente el consumo de alimento y el peso de los animales, mientras que la mortalidad se monitorizó diariamente. El objetivo de este riguroso chequeo era detectar las variaciones en el comportamiento de las aves en las condiciones del experimento.

La tabla 24 muestra el comportamiento de las aves, y en ella se observan variaciones en los indicadores influenciados por el uso de zeolitas naturales.

Las conclusiones del experimento establecieron que el *pH* y la humedad de las camas de zeolitas naturales disminuyeron significativamente, al tiempo que experimentaron un sensible aumento en los contenidos de amonio debido a su mayor capacidad de absorción. Estos resultados se atribuyen a las marcadas propiedades sorcivas de las zeolitas naturales, siendo excelentes para su utilización en el sector avícola.

En el examen visual de las mollejas no se detectaron alteraciones en la superficie de la mucosa, aunque sí se visualizaron restos de partículas de zeolita, estableciéndose así el carácter inocuo de estos minerales.

Tabla 24. Comportamiento productivo de pollos de ceba en camas de zeolitas y serrín (Fuente: Romero, J. et al. 2001).

TABLA 24. COMPORTAMIENTO PRODUCTIVO DE POLLOS DE CEBa EN CAMADAS DE ZEOLITAS Y SERRÍN		
Determinaciones	Camada de zeolita	Camada de serrín
Peso vivo machos (Kg)	2,58	2,54
Peso vivo hembras (Kg)	2,36	2,27
Mortalidad machos (%)	6,8	8,8
Mortalidad hembras (%)	9,2	9,6

APLICACIONES COMO PUZOLANAS

El proyecto “*Caracterización básica de las zeolitas (Formación Cayo) para su aplicación como material puzolánico*” (Morante, F. *et al.* 2005) fue realizado durante el año 2005; su financiación corrió a cargo del Centro de Investigaciones Científicas y Tecnológicas (CICYT) de la ESPOL, con la colaboración técnica del Centro Técnico del Hormigón (CTH) de la Empresa Cemento Nacional, actualmente HOLCIM–Guayaquil. También contó con la colaboración del Laboratorio Centralizado de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas y Energía (ETSIME) de la Universidad Politécnica de Madrid (UPM), del Centro de Investigaciones Geológicas de Petroproducción de Guayaquil y del Laboratorio de Mineralurgia de la Facultad de Ingeniería en Ciencias de la Tierra (FICT), de la ESPOL.

El principal objetivo de esta investigación fue utilizar las zeolitas como puzolanas en las mezclas de cementos puzolánicos, hormigones y morteros (tabla 25 y figura 53). Los minerales silicatados de neoformación, como la tobermorita, garantizan la estabilidad química y física de morteros y hormigones, a diferencia de la portlandita, que garantiza sólo resistencias físicas, al tiempo que es propensa a reaccionar con los sulfatos (Costafreda, J.L., 2008).

Otros minerales pueden ser utilizados en la producción de cementos puzolánicos, como las tobas parcialmente zeolitizadas, las cuales ocupan un lugar destacado por su gran aporte a las propiedades hidráulicas del cemento ordinario (Costafreda, J. L., 2008), (Colella, C. *et al.* 2001).

Tabla 25. Dosificación para la elaboración de morteros (Fuente: Morante, F. *et al.* 2005).

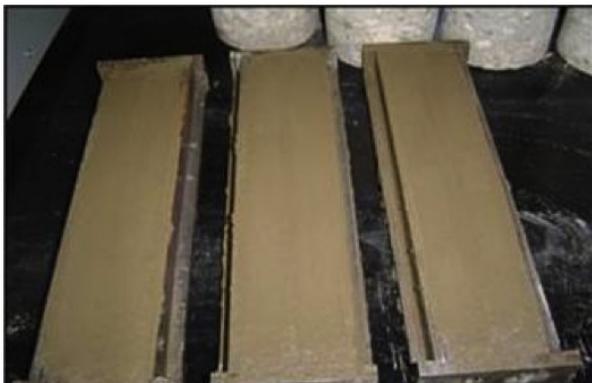
TABLA 25. DOSIFICACIÓN PARA LA ELABORACIÓN DE MORTEROS

SUSTITUCIÓN %	ZEOLITA gr	CEMENTO gr	ARENA gr	AGUA gr	RELACIÓN a/c	ESPECIMEN
20	100	400	1375	245	0,49	6 cubos
	148	592	2035	362,6		6 barras
35	175	325	1375	250	0,50	6 cubos
	259	481	2035	370		6 barras
50	250	250	1375	256	0,51	6 cubos
	370	370	2035	378,86		6 barras
Patrón		500	1375	245	0,49	6 cubos
						6 barras

Los análisis físicos realizados se ajustaron fielmente a la norma ASTM 311-02. En las siguientes líneas se expone una detallada relación de estos ensayos.

- Densidad.
- Finura.
- Requerimiento de agua.
- Efectividad para controlar la reacción álcalis – agregado.
- Resistencia al ataque de los sulfatos.
- Activación puzolánica.
- Aire atrapado.
- Retracción por secado.

Figura 53. Elaboración de prismas de morteros para su ensayo (Fuente: Morante, F. *et al.* 2005).



EN 2002 SE LLEVÓ A CABO EL PRIMER PROYECTO DE INVESTIGACIÓN DE ZEOLITAS DENOMINADO: “PROYECTO GEOMINERO DE LAS ZEOLITAS NATURALES EN EL CAMPUS GUSTAVO GALINDO”, EL CUAL TUVO COMO OBJETIVO LA ESTIMACIÓN DE LOS RECURSOS DE LA ZONA, SENTÁNDOSE ASÍ LAS BASES PARA LAS FUTURAS INVESTIGACIONES.

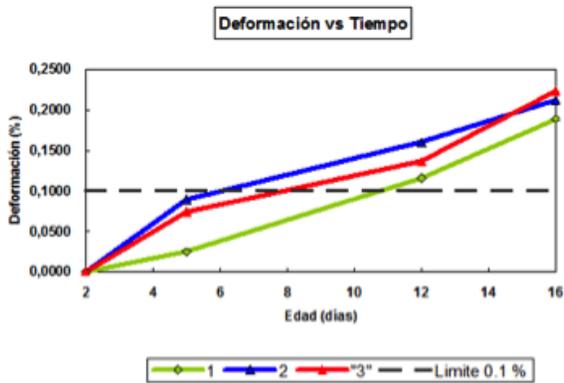


Figura 54a. Deformación vs tiempo en la muestra patrón. (Fuente: Morante, F. 2005).

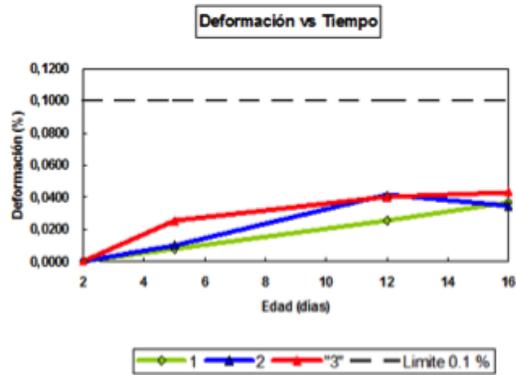


Figura 54b. Deformación vs tiempo en la muestra zeolita 20%. (Fuente: Morante, F. 2005).

El comportamiento de la muestra patrón y la zeolita 20% pueden ser comparadas en las figuras 54a y 54b, donde se comprueba que la barra compuesta por zeolita presenta menor deformación.

En la determinación de la resistencia al ataque de los sulfatos se utilizó la norma ASTM C 1012-02 *Standard Test Method por Length of Hydraulic-Cement Mortars Exposed to a Sulfate Solution*, la cual describe el cambio de longitud de los prismas de morteros almacenados en una solución de sulfato de sodio al 5%. Los especímenes se curaron hasta obtener resistencias a compresión de 20 Mpa. La figura 55 permite observar la deformación de los prismas de morteros por el ataque de los sulfatos, apreciándose en la probeta patrón una deformación más pronunciada que en las muestras con adición de zeolitas.

Las mezclas a base de zeolitas fueron las más eficientes, ya que aumentaron la resistencia a compresión.

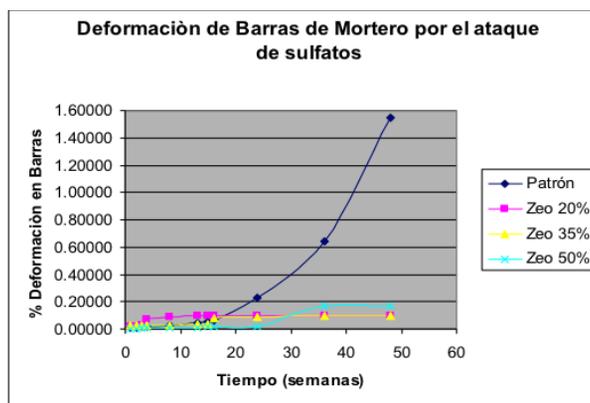


Figura 55. Deformación de las barras de mortero por el ataque de los sulfatos (Fuente: Morante, F. et al. 2005).

La retracción por secado se realizó de acuerdo a la norma ASTM C157/C157M-04 *Standard Test Method for Length Change Hydraulic-Cement Mortar and Concrete*. Este método cubre la determinación de los cambios de longitud, producidos por las fuerzas aplicadas y por cambios de temperatura en los especímenes de mortero endurecido. En la figura 56a se muestra el proceso de retracción por secado – aire, y en la figura 56b la retracción por secado – agua.

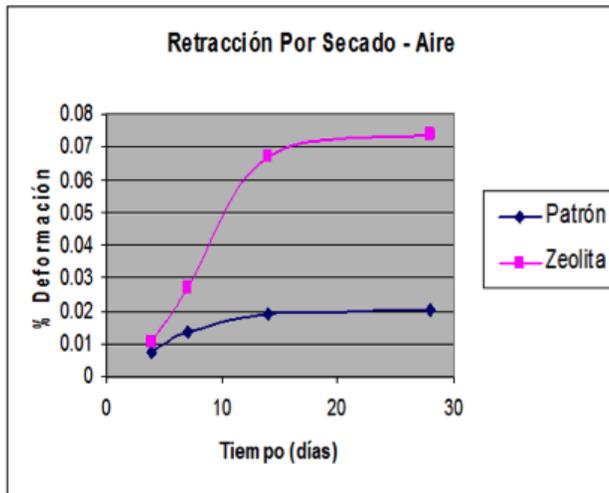


Figura 56a. Retracción por Secado en solución aire. (Fuente: Morante, F. 2005).

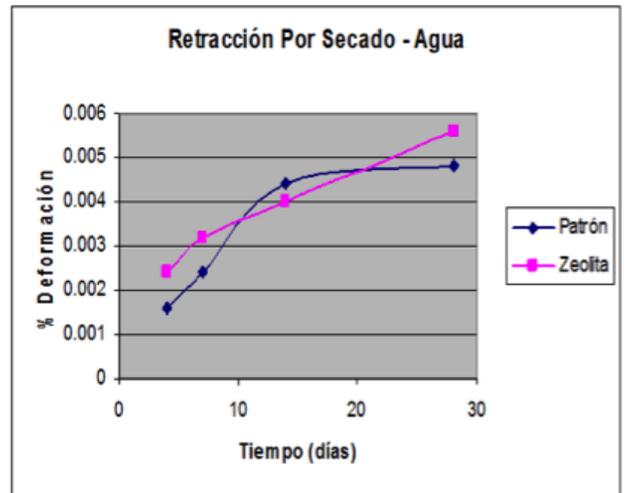


Figura 56b. Retracción por Secado en solución agua. (Fuente: Morante, F. 2005).

EL PROYECTO TITULADO “CAMA DE ZEOLITA EN LA CRIANZA DE POLLOS DE CEBA” PUSO EN MARCHA UN PROCEDIMIENTO MEDIANTE EL CUAL SE SUSTITUYERON POR ZEOLITAS NATURALES LOS PRODUCTOS TRADICIONALES, COMO LA CÁSCARA DE ARROZ Y EL SERRÍN, EN LA FABRICACIÓN DE CAMAS O LECHOS EN LAS GRANJAS AVÍCOLAS.

TABLA 26. RESUMEN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS MEDIANTE DIVERSOS ENSAYOS

NORMA	ENSAYO	REQUERIMIENTO	RESULTADOS
618-03	Análisis químico	Óxido de silicio (SiO ₂), óxido de aluminio (Al ₂ O ₃) Óxido férrico (Fe ₂ O ₃) mín 70%	83,10
		Trióxido de azufre (SO ₃) máx 4%	0,01
		Pérdida al fuego máx 10%	10
	Finura	Cantidad retenida en el tamiz máx. 34%	23%
	Requerimiento de agua	Porcentaje de control 100-115	107
	Efectividad de reacción (a/s)	Expansión de la prueba con porcentaje bajo de álcalis patrón a 14 días máx. 0,10%	0,04%
	Eficacia a la resistencia de sulfatos	Para moderada expansión de sulfatos después de 6 meses de exposición máx 0,10%	0,08%
	Índice de puzolanicidad	A los 7 días 75% A los 28 días 75%	71,85% 78,39%
Contenido de aire atrapado	Máx 20%	7,50%	

Tabla 26. Resumen de los resultados obtenidos mediante diversos ensayos (Fuente: Morante, F. *et al.* 2005).

La tabla 26 exhibe un resumen de los resultados obtenidos en todas las pruebas, relacionándolos con los requerimientos mínimos necesarios para los materiales considerados como puzolánicos.

Se puede comprobar la eficiencia de la zeolita como material puzolánico, capaz de sustituir satisfactoriamente al cemento pórtland hasta en un

20%. Es evidente que como puzolana cumple con el requerimiento que establece la especificación ASTM C618-03, a los 7 y 28 días de edad.

El contenido de aire atrapado en el mortero es un dato importante. Los resultados de la muestra con un 7,5% de aire indicaron que la zeolita no tiene incidencia en este porcentaje; por otra parte, el 7,7% obtenido con el ensayo de la muestra patrón confirma el cumplimiento de los requisitos de la norma ASTM C618-03 para cementos tipo I, cuyo porcentaje debe ser menor del 20%.

APLICACIONES EN LA DEPURACIÓN DE AGUAS

En el año 2010 Morante, F. y colaboradores propusieron y desarrollaron un proyecto para la depuración de aguas residuales de descarga en el *Estero Salado de Guayaquil*, aplicando zeolitas naturales de la *Formación Cayo* (Parque Tecnológico-ESPOL). El trabajo consistió básicamente en la creación de una aplicación experimental en la ESPOL para sanear las aguas de esa localidad, mediante el empleo de clinoptilolita-heulandita. La investigación fue financiada por el Consejo Nacional de Educación Superior (CONESUP).

Diariamente se descargan aguas residuales de fuentes no puntuales a diferentes receptores. A pesar de los esfuerzos realizados por la municipalidad de Guayaquil para interceptar estas aguas y enviarlas a la planta de tratamiento, el problema persiste y va en aumento, debido a la gran aglomeración poblacional en los barrios periféricos.

La filtración eficiente de una capa de arena puede incrementarse con la adición de una zeolita con

superficie activa de 10 m²/g, mucho mayor que la de la arena (0.01 m²/g). El incremento de la superficie activa permite disponer de una mayor área de adsorción de sólidos en suspensión, microorganismos y otros materiales disueltos. Los iones de amonio presentes en el agua constituyen la fuente de nutrientes de los microorganismos, como las bacterias nitrificantes. El empleo de zeolitas permite la fisisorción efectiva y la remoción de estas bacterias.

Con este proyecto se trazaron directrices y metodologías que contemplaron el muestreo en sitios estratégicos (tabla 27) a través de un lecho filtrante con zeolita natural, utilizando los parámetros de filtración para evaluar el funcionamiento de un prototipo a nivel de laboratorio.

Tabla 27. Puntos de muestreo en el Estero Salado de Guayaquil (Fuente: Morante, F. *et al.* 2010).

TABLA 27. PUNTOS DE MUESTREO EN EL ESTERO SALADO DE GUAYAQUIL

PUNTOS DE MUESTREO	LUGAR	UBICACIÓN GEOGRÁFICA	
		LONGITUD	LATITUD
1	Puente Miraflores – Urdesa (Iglesia San Judas Tadeo)	79°55'8.23"O	2° 9'45.13"S
2	Puente del Policentro	79°54'5.28"O	2°10'6.33"S
3	Puente 5 de Junio	79°53'54.64"O	2°11'10.51"S

Las fases en las que se identifican las distintas etapas de desarrollo del proyecto se relacionan en las líneas siguientes:

1. Recolección de muestras de aguas en sitios específicos del *Estero Salado*.
2. Caracterización inicial básica de las aguas.
3. Diseño del medio filtrante, realizando una clasificación granulométrica.
4. Implantación del medio filtrante, empacando las columnas de filtración con zeolita.
5. Pruebas y control del medio filtrante por medio de los análisis de aguas.
6. Obtención de datos para evaluar la eficiencia de las zeolitas y obtener sus curvas de ruptura hasta el punto de saturación.

7. Tabulación y evaluación de datos.
8. Informe de datos.
9. Redacción del informe final.

La tabla 28 presenta los parámetros de conductividad, salinidad y concentraciones de amonio después de la filtración con dos granulometrías diferentes. En la figura 57 se muestra la remoción de plomo, turbidez, color y alcalinidad.

Tabla 28. Resultados de los ensayos de adsorción de amonio, conductividad y salinidad con diferentes granulometrías (Fuente: Morante, F. et al. 2010).

TABLA 28. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE ADSORCIÓN DE AMONIO, CONDUCTIVIDAD Y SALINIDAD CON DIFERENTES GRANULOMETRÍAS

TIPO DE ZEOLITA	GRANULOMETRÍA (mm)	ADSORCIÓN DE AMONIO (%)	DISMINUCIÓN CONDUCTIVIDAD (%)	SALINIDAD (ppm)
BTEZ	0,3 – 1,0	85,1	2,3	1400
		88,1	2,4	
		71,6	1,8	
		74,6	2,3	
	1,0 – 1,4	54,0	2,3	
		60,3	2,6	
Policía	0,3 – 1,0	42,9	2,5	1400
		58,7	2,3	
		98,5	2,8	
		96,7	2,5	
	1,0 – 1,4	89,0	2,5	
		91,0	2,6	
Comercial 1	0,3 – 1,0	73,0	2,7	300
		68,3	2,3	
		66,7	2,3	
		82,5	3,0	
	1,0 – 1,4	93,5	2,4	
		96,8	2,5	
Comercial 2	0,3 – 1,0	93,5	2,7	3300
		90,3	2,6	
		90,3	2,7	
		91,9	2,8	
	1,0 – 1,4	85,5	2,6	
		88,7	2,4	
Comercial 2	0,3 – 1,0	87,0	2,2	3300
		88,2	1,9	
		81,8	2,0	
		83,1	2,3	
	1,0 – 1,4	70,1	2,3	
		72,7	2,3	
1,0 – 1,4	48,1	2,5	3300	
	42,9	2,2		

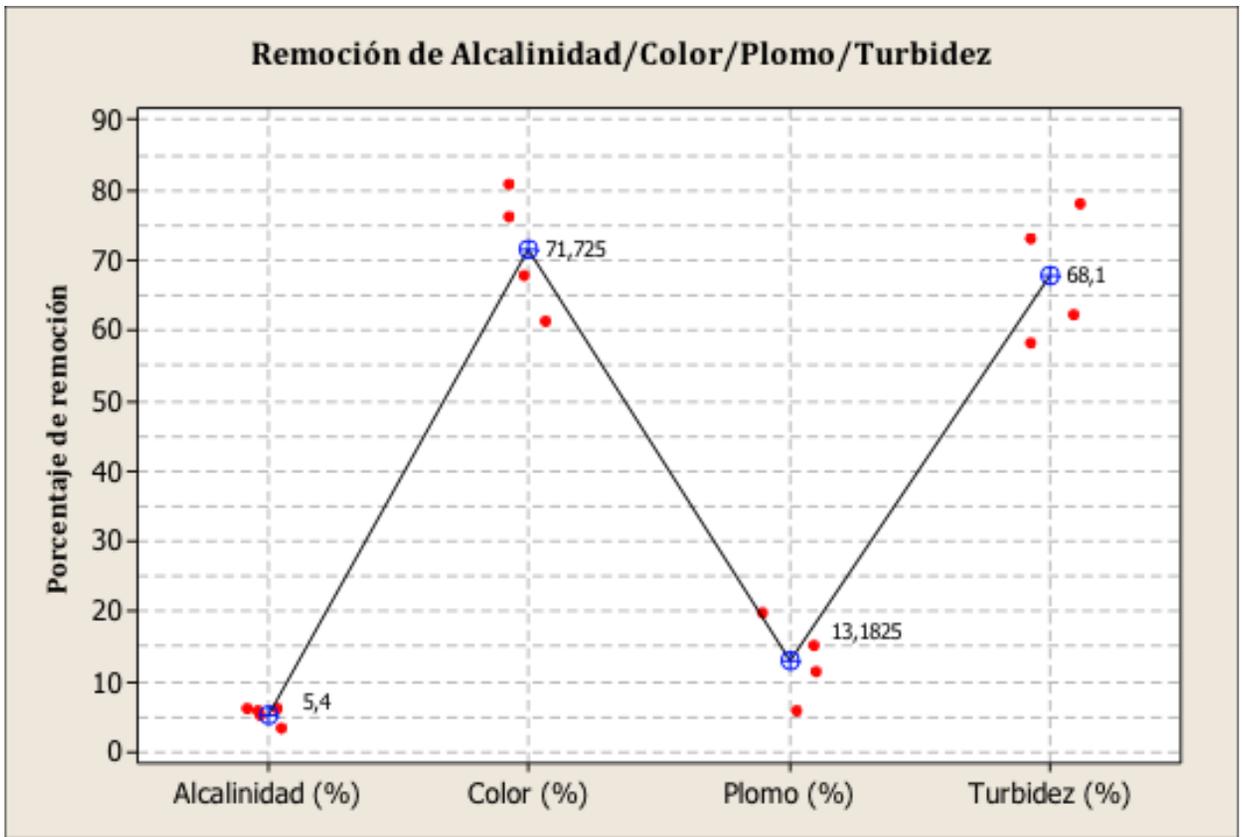


Figura 57. Remoción de la alcalinidad, color, Pb y turbidez (Fuente: Morante, F. et al. 2010).

El Estero Salado presenta niveles muy bajos de oxígeno disuelto. La presencia de amonio confirma la contaminación fecal existente, principalmente en el sector del puente Miraflores – Urdesa, lo cual explica la desaparición de la vida acuática y de los olores desagradables.

El tamaño de grano del medio filtrante empleado tiene influencia inversa en la capacidad de remoción del amonio. Los mejores resultados se

obtuvieron con la reducción del tamaño de las partículas de zeolita entre 0,3 y 1 milímetro. La capacidad de la heulandita-clinoptilolita presenta el 93% de eficiencia para la remoción del amonio, pero disminuye conforme aumenta la salinidad del agua. Con una velocidad de filtración de 2,5 cm/min se puede adsorber 0,044 miligramo de amonio por gramo de zeolita, hasta su punto de saturación.

Se ha establecido que las zeolitas se cargan rápidamente de iones en un medio salino, por lo que se debe depurar las aguas antes de su reingreso al estero para evitar la influencia de la salinidad.

BIBLIOGRAFÍA

- Albuja, V. y Freire H. (1998). Esquema de subducción en el Pacífico Centro-Oriental. Informe no publicado. Universidad Central de Ecuador. Quito, Ecuador.
- Benítez, S. (1995). Evolution Geodynamique de la Province Côtière Sud-Équatorienne au Créacé Supérieur-Tertiaire, Géologie Alpine, édité par le laboratoire de géologie de L'universite Joseph Fourier. 5-16p.
- Colella C., De' Gennaro M. & Aiello, R. (2001). Use of zeolitic tuff in the building industry; Natural Zeolites: Occurrence of Zeolites in Sedimentary Rocks, Natural Zeolites: occurrence, properties, and applications. Bish and Ming (eds). Mineralogical Society of America. Virginia. 551 -584p.
- Costafreda, J.L. (2008). Geología, caracterización y aplicaciones de las rocas zeolíticas del complejo volcánico de Cabo de Gata (Almería). Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Madrid. 515 p.
- Díaz, M. (2004). Diseño de un medio filtrante utilizando zeolitas de Paltas-Loja. Tesis de grado. ESPOCH. Riobamba, Ecuador. Pan I. Eocene J. Paleont. 25, 2, 129-164 p.
- Garcés, D. (2013). Caracterización mineralógica del depósito de zeolitas naturales en el río Guaraguau (Isidro Ayora, provincia del Guayas) y su aplicación en la remoción de amonio en aguas residuales. Tesis de Grado, ESPOL, 57-88p.
- Machiels, L., Elsen, J., Morante, F. & Snellings, R. (2006). Quantitative mineralogy and genetic history of the natural Zeolite deposits of coastal Ecuador. Internacional Natural Zeolites Association (7th International Conference on the occurrence, properties, and utilization of natural zeolites). Socorro, New Mexico, USA.
- Morante, F. (2004). Las zeolitas de la costa de Ecuador (Guayaquil): Geología, Caracterización y Aplicaciones, Tesis Doctoral, UPM, ETSIM, 400 p.
- Morante, F. (2007). Informe del Proyecto: Aprovechamiento Racional de los Desechos Sólidos y Líquidos Animales Originados en el Camal Municipal del Cantón La Libertad, Península de Santa Elena, CICYT – ESPOL. 49 p.
- Morante, F. (2011). Zeolitas Naturales del Ecuador: Geología, Caracterización y Aplicaciones. 38-88 p.
- Morante, F., Carrión, P., Romero, P. & Garcés, D. (2010). "Propuesta para la Descontaminación del Estero Salado de Guayaquil (Ecuador) en base a Estudios Aplicados con Zeolitas Naturales". Proyecto: MINERÍA XXI. I REUNIÓN – TALLER INTERNACIONAL: Técnicas aplicadas a la caracterización y aprovechamiento de recursos geológico-mineros. Oviedo–Asturias, España.
- Morante, F., Ramos, V., Egüez, H. & Díaz, M. (2005). "Las Zeolitas Naturales (Fm. Cayo) para su Aplicación como Material Puzolánico". Evento: IV Jornadas de Investigación ESPOL Ciencia 2005. Guayaquil, Ecuador.
- Núñez Del Arco, E. (2003). Geología del Ecuador, Escuela Superior Politécnica del Litoral, 254 p.
- Ordeñana, O. (1994). Herbicidas. Agronomía de cultivos y control de malezas. Ira.
- Passaglia, E. y Sheppard, R.A. (2001). The Crystal-Chemistry of zeolites. Rev. in Miner. & Geochesm. 69-104.
- Romero, J. y Morante, F. (2001). Sustratos ecológicos a base de zeolitas naturales. Proyecto: Centro de Investigaciones Científicas y Tecnológicas, ESPOL, Guayaquil.
- Velasco, M. (2003). Historia de la producción de zeolitas naturales en el Ecuador. Comunicación personal.

EL CENTRO DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS Y TECNOLÓGICAS (CICYT) DE LA ESPOL CONTRIBUYÓ EN EL ESTUDIO DE LAS ZEOLITAS POR MEDIO DE LA RED XIII - C (ROCAS Y MINERALES INDUSTRIALES) DEL PROGRAMA CYTED, Y PATROCINÓ UN SEMINARIO INTERNACIONAL EN GUAYAQUIL, EN ABRIL DE 2001.

LAS ZEOLITAS NATURALES DE ESPAÑA

INTRODUCCIÓN

JORGE LUIS COSTAFREDA MUSTELIER

Fundación Gómez Pardo

Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas y Energía

Universidad Politécnica de Madrid

España

DOMINGO ALFONSO MARTÍN SÁNCHEZ

Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas y Energía

Universidad Politécnica de Madrid

España

JORGE LUIS COSTAFREDA VELÁZQUEZ

Universidad de Holguín

Cuba

A pesar de su geología tan antigua, compleja y variada, España no posee grandes yacimientos de zeolitas. Los estudios realizados hasta la fecha sólo han revelado pequeños indicios, relacionados con las formaciones volcánicas y volcanosedimentarias de la Península Ibérica y del Archipiélago Canario.

No fue hasta el año 2005 cuando investigadores de la Escuela de Minas y Energía de Madrid (Calvo, B. *et al.* 2005) describen la presencia de mordenita asociada a esmectitas (*montmorillonita*) en las formaciones volcánicas calco-alcálicas de la *Caldera de los Frailes*, en Cabo de Gata (figura 58), marcando el punto de partida de importantes investigaciones sucesivas.

Dado el modo de ocurrencia de la mineralización, las investigaciones se llevaron a cabo más allá de los límites naturales de la *Caldera de los Frailes*, cubriéndose así zonas de alteración hidrotermal en *El Collado del Sacristán*, *Cortijo del Aire*, *Morrón de Mateo*, *Presillas Bajas*, *Las Higue-ricas*, *Rodalquilar* y *Los Trancos*; sin embargo, aunque los resultados no negaron la presencia de zeolitas tampoco aseguraron una abundancia notable. De este modo, se llegó a la conclusión de que el yacimiento *San José-Los Escullos* es actualmente el único con reservas industriales de zeolitas descubierto en la Península Ibérica (Costafreda, J.L., 2008).



Figura 58. Plano de ubicación del yacimiento *San José-Los Escullos* (Fuente: Costafreda, J.L., 2008).

El verdadero nombre de esta concesión minera es *Los Murcianos*, propiedad de la otrora Minas Volcán (figura 59), actualmente absorbida por BENESA (Bentonitas Especiales, S.A.), empresa fundada en el año 1972 y dedicada a la explotación y tratamiento de arcillas especiales, en concesiones ubicadas en diversos puntos de la geografía española. Este yacimiento, en específico, se encuentra en la provincia de Almería, en una zona próxima a la costa del Mar Mediterráneo, entre los municipios de *San José* y *Los Escullos*, dentro del área del Parque Natural del Cabo de Gata.

Figura 59. Vista parcial del yacimiento de tobas zeolitizadas *San José-Los Escullos*, ubicado en la región suroriental de la Península Ibérica (Fuente: Costafreda, J.L., 2008).

Hay que destacar que hasta el año 2005 el todo-uno extraído del yacimiento *San José-Los Escullos* era considerado como bentonita en su totalidad, y se empleaba, fundamentalmente, como pro-



ducto absorbente y desodorizante; mientras que los materiales del encajante, así como los que no cumplían los requerimientos de sus análisis de base, eran enviados a las escombreras. Pero gracias al conocimiento detallado de su mineralogía, propiciado por las investigaciones y publicaciones de algunos investigadores (Calvo, B. *et al.* 2005); (Regueiro, M. *et al.* 2006); (Costafreda, J.L. *et al.* 2007); (Costafreda, J.L., 2008) se revalorizó el yacimiento, y se propuso una serie de nuevas aplicaciones de las materias primas.

MARCO GEOLÓGICO

El origen de las zeolitas del sureste de España está vinculado con la actividad volcánica que tuvo lugar en este escenario durante el Neógeno; los vestigios de los episodios volcánicos son aún visibles (figura 60), y se conservan en forma de edificios volcánicos colapsados y calderas. La más antigua de estas estructuras es la conocida como *Caldera de los Frailes*, que se formó a cuenta del colapso que experimentó un antiguo estratovolcán hace aproximadamente $14,4 \pm 0,8$ millones de años, siendo el evento geológico más antiguo de Cabo de Gata (figura 61); superando en edad a las calderas de Rodalquilar (11 millones de años), Lomilla de Las Palas y El Cinto (Arribas, A., 1992). Constituye en la actualidad una megaestructura de forma circular, con un diámetro aproximado de unos 5 kilómetros.

Figura 60. Localización de las calderas volcánicas de Cabo de Gata (Fuente: Arribas, A., 1992).

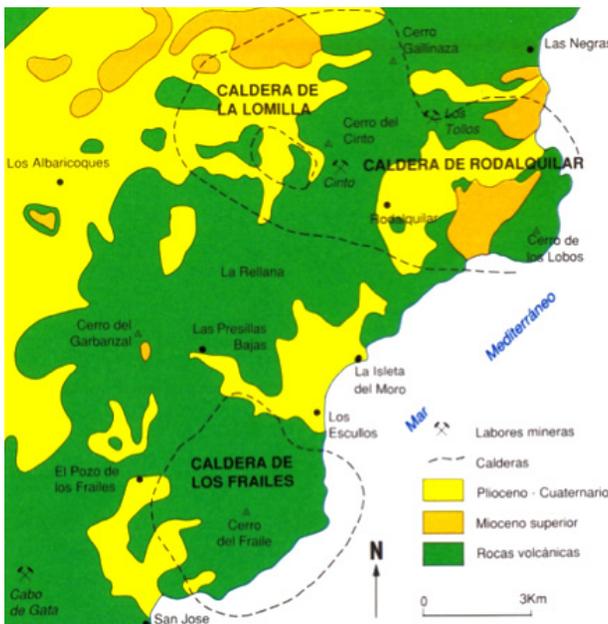


Figura 61. Vista del yacimiento *San José-Los Escullos* en primer plano desde el sureste. Al fondo descuellan las estribaciones meridionales del *Cerro de Los Frailes*, de 493 metros de altura, y constituye uno de los restos visibles de un antiguo y gigantesco estratovolcán, cuyo colapso, hace aproximadamente unos 14,4 millones de años, originó la caldera que lleva el mismo nombre (Fuente: Costafreda, J.L., 2008; Arribas, A, 1992).

El colapso definitivo de la *Caldera de los Frailes* fue provocado por la erupción violenta de ignimbritas (Arribas, A. 1992), creando alteraciones geomorfológicas importantes que abrieron vías a través de las cuales irrumpió el mar, con la consecuente inundación del área y de todo el territorio aledaño; no obstante, eran aguas poco profundas, en cuya superficie afloraron las partes apicales de los domos que se formaron durante los eventos volcánicos posteriores, situación que favoreció la acción de los procesos denudativos que actuaron sobre los terrenos emergidos, convirtiéndolos en extensas penillanuras y altiplanicies.

Los episodios volcánicos posteriores se manifestaron pasivamente, lo que tal vez impidió el desencadenamiento de nuevos cambios estructurales, diferenciándose del ciclo volcánico siguiente en que, además de provocar la expulsión de grandes volúmenes de materiales piroclásticos dacíticos y tobáceos, produjo notables colapsos. Los grandes bloques piroclásticos se depositaron cerca de los focos de erupción, pero los productos tobáceos, más ligeros, viajaron mayores distancias, creando potentes acumulaciones entre las calderas de *Los Frailes* y *Rodalquilar*. El proceso volcánico se caracterizó por la alternancia de materiales tobáceos finos, lapillífticos y piroclásticos, éstos últimos con granulometría gruesa y muy gruesa, que formaron una estructura estratovolcánica típica, en la cual predominaron siempre los materiales gruesos (Arribas, A., 1992).

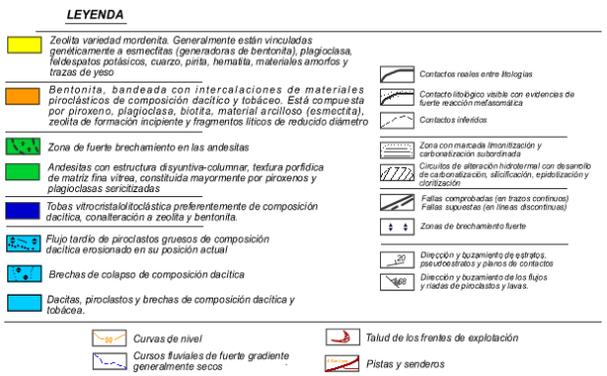
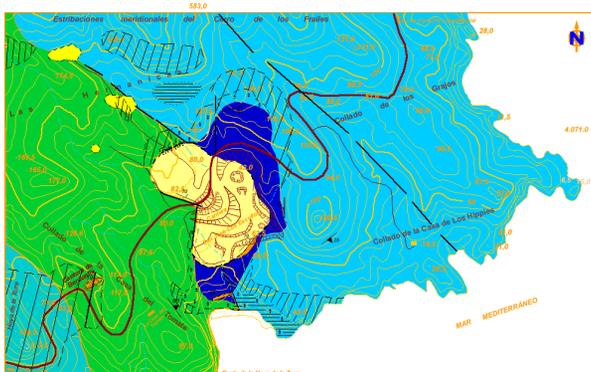
A finales del Neógeno, se produjo una subsidencia regional que afectó los terrenos de la caldera y al entorno mediato, para producirse posteriormente un nuevo levantamiento de casi 200 metros por encima del nivel del mar. El evento geológico posterior consistió en la erupción y emplazamiento

de las andesitas piroxénicas que rellenan la parte superior de la *Caldera de Los Frailes*, cuyos focos de emisión estuvieron emplazados muy cerca del centro de la caldera (Arribas, A., 1992).

A escala geológica local, cobran particular importancia las investigaciones realizadas por Calvo, B. *et al.* (2005) y posteriormente por Costafreda, J.L. (2008), que pusieron de manifiesto el carácter de la mineralización zeolítica y sus relaciones con las rocas encajantes (figura 62). De acuerdo con sus conclusiones, las principales especies litológicas vinculadas espacial y genéticamente con dicha mineralización son las siguientes:

- Dacitas, piroclastos y brechas de composición dacítica y tobácea.
- Tobas dacíticas.
- Andesitas piroxénicas.
- Bentonitas.
- Tobas zeolitizadas.

Figura 62. Mapa geológico y leyenda del área del yacimiento *San José-Los Escullos* a escala 1:10.000 (Fuente: Costafreda, J.L., 2008).



DACITAS, PIROCLASTOS Y BRECHAS DE COMPOSICIÓN DACÍTICO-TOBÁCEA

Unos de los principales rasgos de las dacitas es su forma de yacencia rítmica, mediante lo cual alterna con flujos piroclásticos, brechas de dacitas y sus tobas, que puede interpretarse como un vestigio del estilo eruptivo cíclico que caracterizó los episodios volcánicos en esa época.

Las dacitas forman extensos afloramientos continuos (figura 63), pero es frecuente encontrarlas seccionadas en megabloques, bloques y brechas de tamaños variables. Muchas veces están afectadas por la alteración propilítica, y están visiblemente atravesadas por vetas rellenas de material carbonatado residual.

Figura 63. Vista en primer plano de un afloramiento de dacita en el flanco oriental del yacimiento *San José-Los Escullos* (Fuente: Costafreda, J.L., 2008).

Su estructura, de forma general, es brechosa, bandada y foliada, donde los fragmentos poseen ciertas orientaciones que indican el movimiento del protoflujo piroclástico, y se encuentran unidos por un material de composición dacítico-tobáceo de granos finos. El diámetro de los bloques oscila entre cuatro y treinta centímetros, mientras que el de las partículas cementantes varía entre dos y cuatro milímetros.

Vistas al microscopio, estas rocas exhiben texturas porfídicas, inequigranulares, granular-xenomórficas y granular-hipidiomórficas, mientras que la matriz es microlítica, vítrea y hemivítrea muy fina. El contenido modal en plagioclasa y anfíbol hornblenda puede alcanzar el cuarenta y el treinta por ciento, respectivamente.



Los materiales opacos están representados por magnetita y titanomagnetita, con hábitos xenomórficos, generalmente con poca abundancia.

La edad de las dacitas es de $14,4 \pm 0,8$ Ma y $12,2 \pm 0,5$ Ma (Arribas, A. *et al.* 1992).



Figura 64. Afloramiento relicto de una masa piroclástica multiforme en la parte central de la *Caldera de los Frailes* (Fuente: Costafreda, J.L., 2008).

Por otra parte, tanto los piroclastos (figura 64) como las brechas que se encuentran ocupando las partes meridional, oriental y septentrional del yacimiento son de composición dacítica y tobácea; cristalizaron en forma de flujos, mantos y riadas a ciertas distancias de los principales centros de emisión volcánicos, siendo evidente que su movimiento fue favorecido por la acción de la fuerza de gravedad, su viscosidad relativamente media, y la presión ejercida por los elementos volátiles en el interior de la lava (figura 65).



Figura 65. Piroclastos consolidados de composición dacítica cementados por material tobáceo en el flanco sur del yacimiento *San José-Los Escullos* (Fuente: Costafreda, J.L., 2008).

TOBAS DACÍTICAS

La petrogénesis de estas rocas indica que son tobas vitrocrystalolitoclásticas, en ocasiones ignimbríticas y cineríticas, de composición dacítica, que se hallan fuertemente alteradas a zeolita y bentonita en los flancos oriental y meridional del yacimiento (figura 66). Su color, de un blanco característico, puede degradar hasta el gris claro, y son poco densas, incluso porosas y friables. Por lo general, suelen mostrar bandeamientos y forman grandes escamas.

Están constituidas por vidrio, cuarzo, piroxeno, plagioclasa, biotita, epidota y fragmentos de rocas, con texturas variables del tipo vitrocrystalolitoclástica, bandeada, cinerítica y tuffítica.

La matriz es muy fina, vítrea y desvitrificada, muchas veces predomina un cemento de cinerita que engloba cristales recocidos, hinchados, aplastados, torcidos, rotos, corroídos y pulverizados. Los fenocristales relictos han sido sustituidos por material secundario de naturaleza bentonítica y zeolítica, emplazándose a través de las líneas de los cruceros, microfracturas, y como sustitución pseudomórfica del vidrio volcánico.

Sus contactos con las andesitas, por el norte, y con los piroclastos y brechas de composición dacítica, por el oeste, están bien definidos, y ocasionalmente exhiben rasgos de alteración hidrotermal moderada.

Las yacencias medidas en el contacto de las dacitas con los piroclastos dacíticos y sus tobas son N 44° O y N 86° E, respectivamente, con buzamientos variables de 73° al sureste y 81° hacia el suroeste.

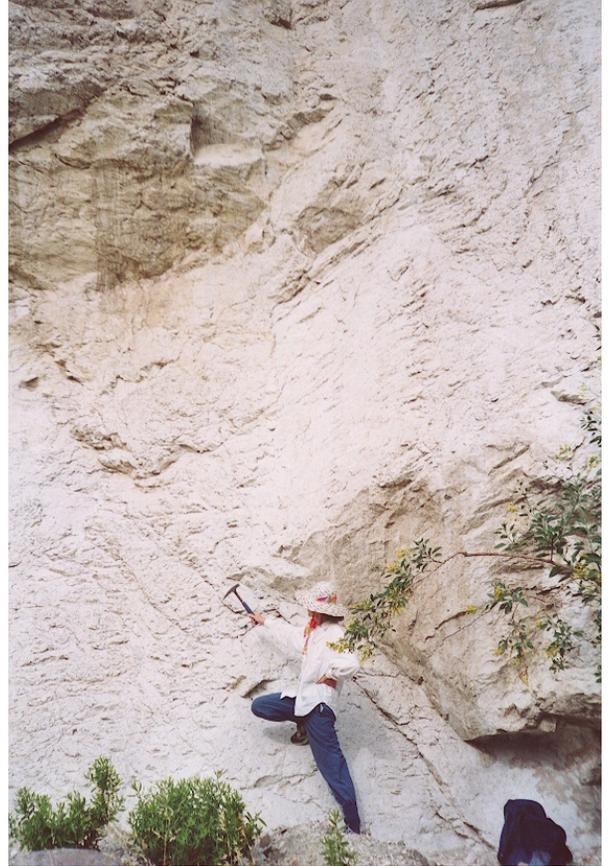


Figura 66. Afloramiento de tobas de composición dacítica en el flanco oriental del yacimiento *San José-Los Escullos* (Fuente: Costafreda, J.L., 2008).

ANDESITAS PIROXÉNICAS

Las andesitas piroxénicas marcan la fase más tardía del magmatismo neógeno en el sureste de España (Arribas, A. *et al.* 1992). Forman monumentales afloramientos en las partes noroccidental, occidental y sur del yacimiento *San José-Los Escullos*, donde llegan a alcanzar los cien metros de altura sobre el nivel del mar (figura 67). En el momento de su cristalización, dieron lugar a un tipo de estructura denominada disyuntivo-columnar, que ocasionalmente pasa a ser masiva y ligeramente brechosa. Su color típico, el gris oscuro, puede transformarse con frecuencia en gris claro.

Desde el punto de vista estructural, el rumbo de los planos de disyunción es N 60° E, donde un sistema de diaclasas con rumbo N 40° O, corta dichos planos en forma normal, afectando toda la formación. Las intersecciones de estas diaclasas han provocado la formación de bloques de distintos tamaños.

Estas rocas muestran una textura porfídica típica, constituida por fenocristales de plagioclasas fuertemente sericitizados y piroxenos parcialmente reabsorbidos en una matriz microlítica, microporfídica, hemivítrea y a veces afanítica, originándose en sus aristas golfos de corrosión y aureolas de reacción.

El hábito de los cristales es xenomórfico-hipidomórfico, muchos de los cuales acusan contornos dentados bien definidos.

En la composición de esta roca entran también minerales opacos y de alteración secundaria, como la magnetita, la titanomagnetita, la pirita y la sericita que no suelen sobrepasar el cinco por ciento de abundancia en la composición modal.



Figura 67. Afloramiento de andesita piroxénica con disyunción columnar al suroeste del yacimiento *San José-Los Escullos*, mostrando los contornos de bloques independientes que se originaron a causa de la intersección de grietas de disyunción. Este gigantesco afloramiento de cerca de 100 metros de altura forma la llamada *Punta de la Hoya de la Torre*, y constituye la pared occidental de la cala del mismo nombre. En el extremo inferior izquierdo de la fotografía puede apreciarse parte de la playa (Fuente: Costafreda, J.L., 2008).



BENTONITAS

Los afloramientos más representativos ocupan un área reducida en los flancos sur y occidental del yacimiento, donde forman escamas subverticales de unos cuarenta metros de largo por diez de ancho, que se extienden en dirección noreste-suroeste (figura 68).

Presentan texturas cristalolitovitroclástica, piroclástica y orientada; mientras que las estructuras típicas son estratiformes y bandeadas, marcadas por la erosión esferoidal, las huellas de desecación y un visible aspecto esponjoso. Pueden apreciarse con mucha frecuencia persistentes intercalaciones de materiales piroclásticos de composición dacítico-tobácea, así como mordenita, cuarzo, plagioclasa, biotita, caolinita y fragmentos líticos poligénicos.

Figura 68. Vista de un afloramiento de bentonita en el lado sureste del yacimiento *San José-Los Escullos* (Fuente: Costafreda, J.L., 2008).

Los afloramientos están cortados por diaclasas verticales y subverticales, que se inclinan en ángulos abruptos de 70° - 80° hacia el oeste.

Las bentonitas tienen contacto discordante de dirección $N 70^{\circ} E$ con estrechos afloramientos de tobas dacíticas y piroclastos de similar composición en el flanco sur del yacimiento *San José-Los Escullos*.

Las diaclasas y fracturas que cortan a las bentonitas afectan por igual a las tobas dacíticas y a los piroclastos tobáceos, testimonio de la actuación de los procesos tectónicos en el área en etapas posteriores a la formación de los litotipos.

TOBAS ZEOLITIZADAS

Las tobas zeolitizadas son, por excelencia, las principales rocas portadoras de la mineralización potencial de mordenita, y se encuentran formando extensos afloramientos hacia la parte norte, norte-noroeste y en la zona central del yacimiento. Todos los afloramientos muestran una gran variedad de diaclasas verticales y subverticales, así como planos de fallas con dirección persistente N 80° O, e inclinación de 55° hacia el sureste, en el flanco occidental del yacimiento (figura 69). Ponen de manifiesto una amplia variedad de colores básicamente claros, destacándose, entre muchos, el blanco, el beige, el azul pálido y el gris claro.

Figura 69. Afloramiento de toba zeolitizada en el flanco septentrional del yacimiento *San José-Los Escullos* (Fuente: Costafreda, J.L., 2008).

La mordenita exhibe una marcada variabilidad morfológica que está representada, preferentemente, por cristales alargados, fibrosos y tabulares, alineados paralelamente o como *haces*, y se entrecrecen con los cristales anhedros, ocasionalmente euédrales, de esmectitas.

Los únicos contactos definidos de las tobas zeolitizadas con los restantes litotipos están localizados en la parte noroeste del yacimiento, y en un punto distal hacia la zona septentrional.

La posición y el aspecto natural de los afloramientos de tobas zeolitizadas indican que la mordenita pudo haberse formado a partir de procesos metasomáticos de contacto, provocados por la irrupción de disoluciones calientes a través de planos de fallas que se interceptan entre sí en la parte central del yacimiento.



Estas disoluciones pudieron afectar a las formaciones porosas, generalmente con extensiones muy restringidas, constituidas por tobas vítreas e ignimbritas de composición dacítica que yacen entre las andesitas piroxénicas y los domos dacíticos. En este escenario se conservan aún las aureolas de reacción intensa en los contactos y zonas proximales, donde también precipitaron cantidades variables de cuarzo, carbonatos y sulfuros, formando vetas dispuestas en *stock works*.

La formación de mordenita se produjo a lo largo de una falla de dirección norte-noroeste que atraviesa el yacimiento; en este punto se originaron concentraciones anómalas de zeolita en forma de bolsones dispuestos a ambos lados del plano de falla. En las proximidades de las zonas de enriquecimiento se desarrollaron sectores de alteración hidrotermal, que propiciaron la formación de productos secundarios como carbonato, clorita, limonita y cuarzo.

Las esmectitas se formaron por reemplazamiento hidrotermal del vidrio volcánico contenido en las tobas vítreas e ignimbritas de composición dacítica, fenómeno provocado por disoluciones con alto contenido en Na_2O y MgO . Las concentraciones en iones Na^+ favorecieron la formación de mordenita, mientras que el alto contenido en Mg^{2+} originó las esmectitas (Costafreda, J.L., 2008).

El yacimiento *San José-Los Escullos* representa el punto de mayor concentración industrial de zeolita en todo el entorno conocido de la *Caldera de Los Frailes* y sus alrededores, incluso de toda España (Costafreda, J.L., 2008). Los estudios realizados en áreas cercanas y distales no pronostican la presencia de yacimientos de zeolita con categoría económica.

A PESAR DE SU GEOLOGÍA TAN ANTIGUA,
COMPLEJA Y VARIADA, ESPAÑA NO POSEE
GRANDES YACIMIENTOS DE ZEOLITAS.
LOS ESTUDIOS REALIZADOS HASTA LA FECHA
SÓLO HAN REVELADO PEQUEÑOS INDICIOS,
RELACIONADOS CON LAS FORMACIONES
VOLCÁNICAS Y VOLCANOSEDIMENTARIAS
DE LA PENÍNSULA IBÉRICA Y DEL ARCHIPIÉLAGO
CANARIO.

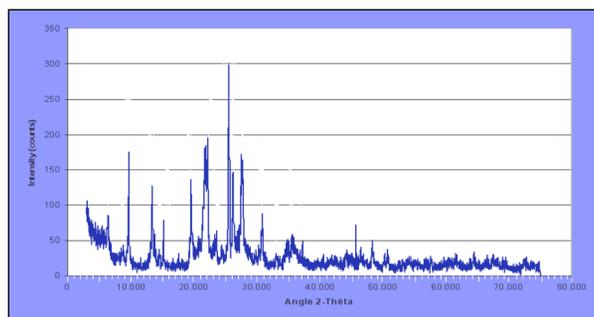
CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA, QUÍMICA Y MORFOLÓGICA

La especie zeolítica encontrada en el yacimiento *San José-Los Escullos* es, por lo general, muy pura, así lo confirman los resultados de los análisis de las fases que indican contenidos en mordenita entre el 57% y el 97%; mientras que las esmectitas, en su variedad montmorillonita, puede alcanzar el 19% (figura 70).

Estos porcentajes designan a la mordenita y a las esmectitas como las especies minerales principales, en relación con el bajo contenido que poseen las fases secundarias representadas por plagioclasas (5-12%), feldespato potásico (3-5%), cuarzo (6-14%), pirita (2%), hematita (2%), yeso (*en forma de trazas*) y materiales amorfos en general (12-14%) (tabla 29).

Tabla 29. Resultados de los análisis de fases mediante difracción de rayos x de algunos especímenes de zeolitas procedentes del yacimiento *San José-Los Escullos*. Todos los valores están dados en porcentaje (%) (Fuente: Costafreda, J.L., 2008).

Figura 70. Difractograma obtenido por DRX a partir de una muestra de toba zeolitizada del yacimiento *San José-Los Escullos* (Fuente: Costafreda, J.L., 2008).



Las esmectitas son las especies minerales más abundantes del yacimiento después de la mordenita y están representadas mayoritariamente por montmorillonita, aunque no es la única especie

TABLA 29. RESULTADOS DE LOS ANÁLISIS DE FASES MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE ALGUNOS ESPECÍMENES DE ZEOLITAS PROCEDENTES DEL YACIMIENTO SAN JOSÉ-LOS ESCULLOS

MUESTRA	Esmectita	Cuarzo	Feldespato Potásico	Plagioclasa	Mordenita	Pirita	Yeso	Hematita	Amorfos
S-7	18	6	3	12	57	2	-	-	14
S-9	19	14	5	5	63	-	<i>tr</i>	-	12
S-11	17	13	4	5	97	-	-	2	14

que representa a estas arcillas. La complejidad geológica del área, en conjunción con los procesos de alteración hidrotermal, favoreció la formación de vermiculita, halloisita, illita y caolinita, además de micas; sin embargo, su abundancia es considerablemente inferior, siendo detectadas únicamente a través del ensayo de los agregados orientados.

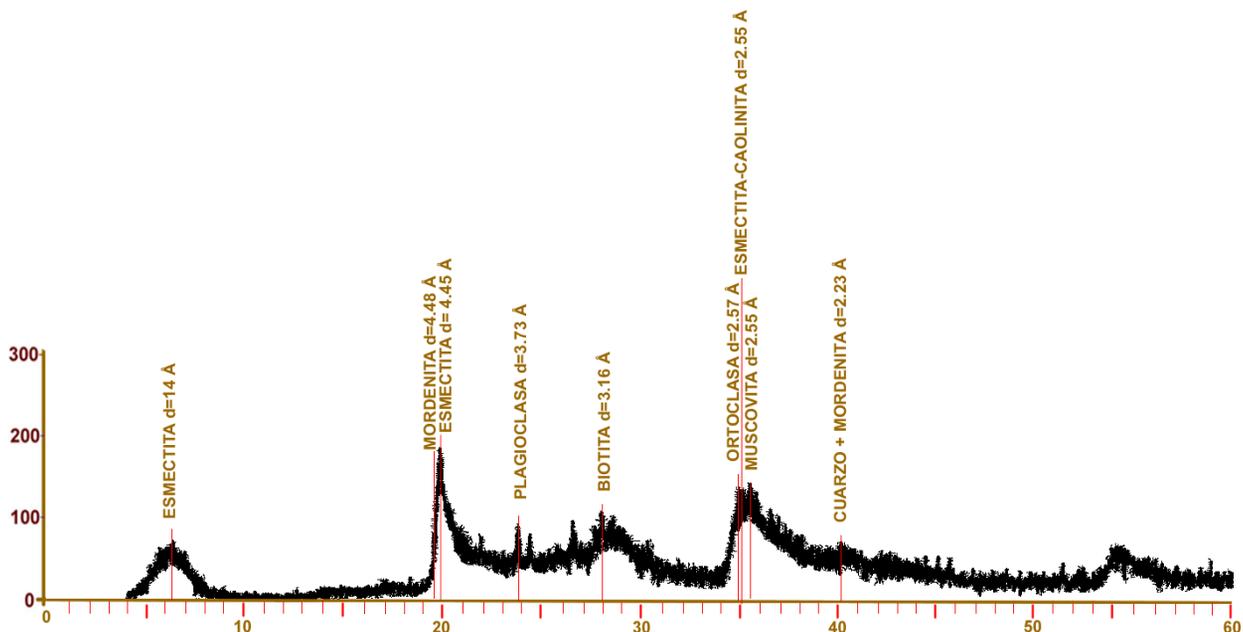
De forma general, se puede concluir que las bentonitas están compuestas principalmente por esmectitas que llegan a alcanzar contenidos superiores al 60% en peso; son, asimismo, expansivas, y su hinchamiento varía entre los 14,99 Å y los 15,74 Å, en estado natural (figura 71).

En aquellos sectores con gran desarrollo de esmectitas la presencia de mordenita se limita tan sólo al 4 y al 20 por ciento (Costafreda, J.L., *et al.* 2010).

La mordenita y las esmectitas poseen un fuerte vínculo cuya causa debe encontrarse en un proceso genético común. Este rasgo, que denota una paragénesis bimodal, produce un reforzamiento de las propiedades de intercambio catiónico de ambos minerales, cualidades que los convierten en materiales puzolánicos activos.

Con los resultados de las investigaciones realizadas en varias muestras del yacimiento *San José-Los Escullos*, quedó establecido que la composición química de las especies litológicas portadoras de mordenita y esmectitas está distribuida, según los datos de los contenidos promedios, en los siguientes porcentajes:

Figura 71. Difractograma obtenido por difracción de rayos x (DRX) a partir de una muestra de bentonita del yacimiento *San José-Los Escullos* (Fuente: Costafreda, J.L., 2008).



TOBAS ZEOLITIZADAS

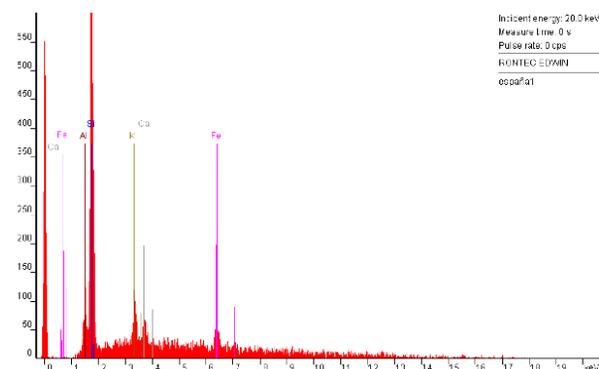
- Dióxido de silicio (SiO_2): 64,45%
- Alúmina (Al_2O_3): 12,50%
- Óxido de calcio (CaO): 1,45%
- Óxido de sodio (Na_2O): 3,20%
- Óxido de potasio (K_2O): 2,31%
- Óxido de magnesio (MgO): 1,65%
- Óxido de hierro (Fe_2O_3): 1,53%
- Cloro (Cl): 0,80%
- Dióxido de titanio (TiO_2): 0,11%
- P.P.C. (H_2O y volátiles): 12%

BENTONITAS

- Dióxido de silicio (SiO_2): 53,62%
- Alúmina (Al_2O_3): 14,41%
- Óxido de calcio (CaO): 3,94%
- Óxido de sodio (Na_2O): 2,13%
- Óxido de potasio (K_2O): 1,30%
- Óxido de magnesio (MgO): 3,36%
- Óxido de hierro (Fe_2O_3): 1,62%
- Cloro (Cl): 0,28%
- Dióxido de titanio (TiO_2): 0,14%
- P.P.C. (H_2O y volátiles): 19,2%

Parte de los compuestos mencionados en las relaciones precedentes aparecen descompuestos en su forma simple, mediante los ensayos de espectrometría. Los resultados se muestran parcialmente en la figura 72, donde se aprecia la distribución elemental obtenida del sondeo de un cristal de mordenita pura del yacimiento *San José-Los Escullos*.

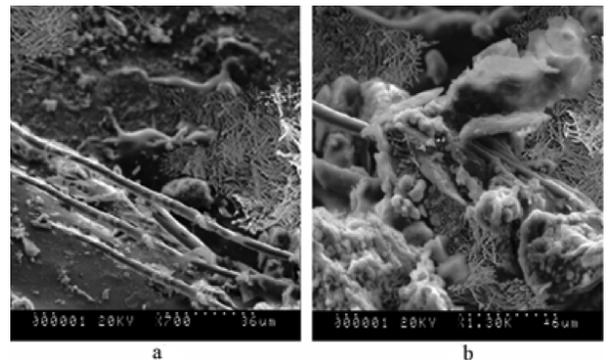
Figura 72. Espectrograma elemental de un cristal de mordenita del yacimiento *San José-Los Escullos* (Fuente: Costafreda, J.L., 2008).



La mordenita contenida en las tobas zeolitizadas exhibe una amplia variedad de texturas y hábitos cristalinos, mostrando morfologías alargadas, fibrosas y aciculares, con colores gris y blanco (figura 73). Forma también agregados cristalinos compactos con hábitos tabulares cortos, de color gris claro hasta blanco, con caras bien definidas, y sus aristas suelen adoptar formas dentadas. Así, en los individuos más pequeños las caras están poco definidas y crecen a expensas de los cristales mayores, adoptando un aspecto escamoso. El tamaño de los cristales supera las veinticinco micras.

Los agregados fibrosos constituyen otro de los rasgos morfológicos no menos notables de la mordenita; éstos se entrelazan entre sí, al tiempo que originan paquetes muy apretados en sustitución isomórfica con las esmectitas que los recubren parcial y/o totalmente, quedando un producto en forma de segregaciones globulares de colores claros. En estas condiciones, los cristales de mordenita han perdido su idiomorfismo original, adquiriendo sus aristas apariencias xenomórficas e irregulares.

Figura 73. Microfotografía de una muestra de toba zeolitizada mostrando especímenes de mordenita con hábito acicular entrecrecidos con esmectitas laminares (Fuente: Costafreda, J.L., 2008).



Las esmectitas, en cambio, forman escamas subredondeadas, rasgos que recuerdan los pétalos de una flor; sus bordes, suaves y sinuosos, semejan crestas dentadas muy apretadas que originan eflorescencias compactas (figura 74).

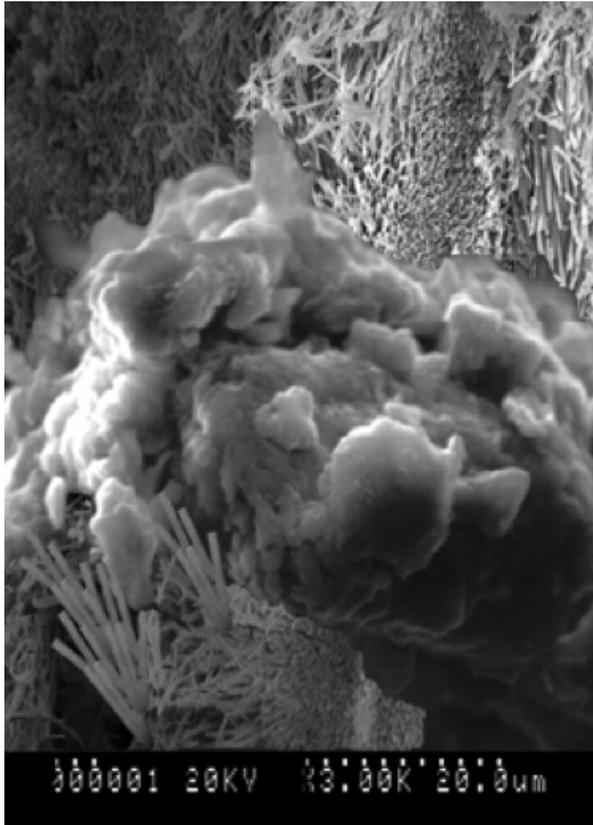


Figura 74. Microfotografía de una muestra de mordenita tomada en la parte noroccidental del yacimiento *San José-Los Escullos*, donde se muestran cristales helicíticos y eflorescentes de esmectitas en forma de racimos y cristales aciculares de mordenita (Fuente: Costafreda, J.L., 2008).

Las escamas, generalmente, suelen tener una amplitud de hasta diez micras, y se han formado simultáneamente con cristales de mordenita aciculares, idiomórficos y bien desarrollados. Tienen colores típicos gris claro y blanco, pero llegan a ser traslúcidos.

Las esmectitas, por su parte, también forman cristales tabulares, estriados y fibrosos, pero pueden desarrollarse en masas compactas irregulares, muy comunes en este yacimiento. Un rasgo común de la mordenita y las esmectitas, además de su presencia simultánea en todos los especímenes analizados, es su marcado grado de cristalinidad, aspecto que sugiere un idéntico ambiente de formación, en el cual pudieron predominar procesos de sustitución isomórfica, responsables de los frecuentes intercrecimientos cristalinos. Lo mismo ocurre con los porcentajes de abundancia modal, los cuales sugieren una génesis compartida, afectada por idénticas leyes físicas, químicas y geológicas.

HASTA EL AÑO 2005 EL TODO-UNO EXTRAÍDO DEL YACIMIENTO SAN JOSÉ-LOS ESCULLOS ERA CONSIDERADO COMO BENTONITA EN SU TOTALIDAD, Y SE EMPLEABA, FUNDAMENTALMENTE, COMO PRODUCTO ABSORBENTE Y DESODORIZANTE.

APLICACIONES DE LAS ZEOLITAS NATURALES DE ESPAÑA

Las zeolitas naturales de España, como ocurre con las de otros yacimientos del mundo, han sido destinadas con más o menos éxito a múltiples aplicaciones sencillas y complejas, aunque, en honor a la verdad, se debe reconocer su papel insignificante e ignorado en la palestra económica de este país.

Las zeolitas han sido explotadas en España durante poco más de tres décadas por la antigua Minas Volcán, S.A., actualmente absorbida por Benesa (Bentonitas especiales, S.A.) para su empleo en la fabricación de productos desodorizantes, en lechos de mascotas, como espesantes y cargas de pinturas, en forma de granulado absorbente con efecto aglomerante y en la industria cerámica; también en calidad de tierras decolorantes y como fertilizante nitrogenado de lenta liberación para la agricultura (figura 75).



En la cubicación de las reservas realizada por la mencionada empresa, se dividió empíricamente el yacimiento en dos partes productivas principales: las “*bentonitas blancas*” y las “*bentonitas beige*”; sin embargo, con el hallazgo de la zeolita en esta zona (Calvo, B., *et al.* 2005; Costafreda, J.L., 2008) se demostró la invalidez del sistema de clasificación empleado, y la errónea nomenclatura “*bentonitas blancas*” devino en desuso al establecerse que no eran sino tobas zeolitizadas con alta concentración de mordenita. A partir de entonces, la visión de los propietarios de la concesión dio un vuelco radical que se manifestó en una rápida subida de los precios del todo-uno y de los productos obtenidos en el proceso de beneficio de las menas; no obstante, no fueron capaces de ampliar la gama de aplicaciones comerciales e industriales que merecía semejante descubrimiento.

Otra aplicación de interés que se ha dado a estas zeolitas es la relacionada con la recuperación ambiental y la reparación del deterioro edáfico que sufren los suelos de la región de Almería, ejercicio que se llevó a cabo mediante un proyecto subvencionado por la Fundación Cajamar en el año 2008, con una duración aproximada de dos años (Costafreda, J.L. *et al.* 2008; Sevilla, A., 2010; Domene, M.A. *et al.* 2011).

El proyecto consistió en la selección de doce zonas desertizadas en los alrededores de Almería (figura 76) que diferían entre sí desde el punto de vista climatológico, botánico y geológico, y cuya finalidad se centró en la obtención de modelos patrones de comportamiento de la zeolita en relación con el medio ambiente donde serían empleadas.

Figura 75. Muestra natural de toba zeolitizada procedente del yacimiento *San José-Los Escullos* en los envases normalizados empleados por Benesa para su comercialización. Cortesía de la Fundación Cajamar (Fuente: Costafreda, J.L., 2009).

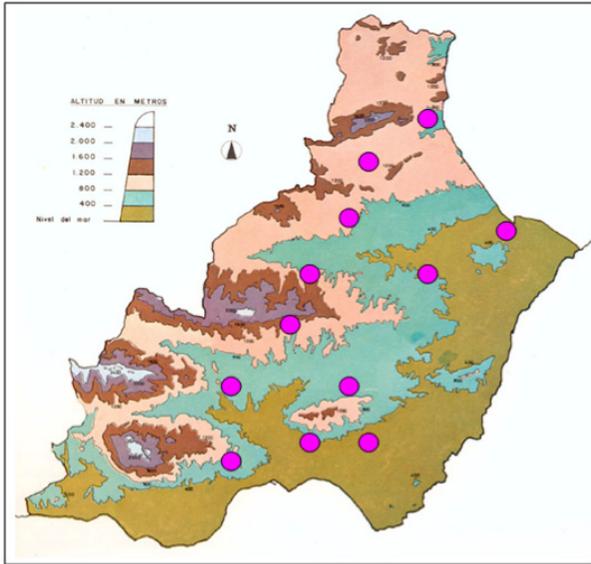


Figura 76. Plano esquemático de ubicación de las áreas seleccionadas para los trabajos de experimentación (Fuente: Fundación Cajamar, 2010).

Con ese propósito fueron seleccionadas 35 especies vegetales endémicas, entre las cuales se citan la *Ephedra fragillis*, *Genistaspartioides*, *Helianthemusalmeriense*, *Hyparreniahirta*, entre otras (figura 77), que se plantaron en parcelas preparadas expresamente para esta actividad. Se emplearon dos variedades de zeolitas: una de ellas fue la morde-nita del yacimiento *San José-Los Escullos*, y la otra una clinoptilolita importada desde el extranjero. Por otro lado, se preparó una muestra volumétrica adicional de zeolita enriquecida en nitrógeno, fósforo y potasio.

En las parcelas, los sustratos fueron dosificados con cantidades normalizadas de compost (figura 77), fabricado en las plantas que gestionan los residuos orgánicos procedentes de las casi treinta

mil hectáreas de invernaderos que existen en la región de Almería. Las proporciones fueron las que se detallan a continuación:

- Sustrato de zeolita al 100%
- Sustrato de zeolita (25%) + compost (75%)
- Sustrato de zeolita (50%) + compost (50%)



Figura 77a. Operaciones de cultivo en las zonas seleccionadas; b) modelo de sustrato mixto que contiene: tierra autóctona, compost y zeolita (Fuente: Sevilla, A., 2010; Domene, M.A. et al. 2011).

A pesar de las extremas condiciones climatológicas de la región, manifestadas en una ausencia casi total de pluviometría, se obtuvieron resultados satisfactorios en lo relacionado con el comportamiento del sustrato (figura 78). Se citan los siguientes:

- El contenido en nitrógeno orgánico se elevó a niveles significativos ($0,16\% \pm 0,04$), dando una relación C/N de 10 a 15,6.
- El fósforo se incrementó en 100 ppm, con relación al contenido inicial de 30 en la misma unidad.

- La CIC del suelo alcanzó el 53%, que supone una mejora considerable en el reservorio de nutrientes.
- Se comprobó un aumento significativo del potasio con promedio de 2,7 meq/100g, influenciado por los mecanismos de interacción entre la zeolita y el compost en el sustrato.
- Se consignó una disminución de las concentraciones tóxicas de Na y Cl, desde los niveles anómalos iniciales (35,52 y 46,32) hasta 11,83 y 3,56, respectivamente, que indican condiciones de más tolerancia y menor nocividad.
- El potasio disponible en el suelo aumentó hasta niveles apreciables, gracias a la acción de la zeolita.
- La conductividad eléctrica disminuyó en algunos suelos salinos seleccionados, como Viator y Níjar; mientras que otros suelos, donde esta magnitud era normalmente muy baja, experimentaron un sensible aumento.
- Se verificó una sustancial mejora en la capacidad de retención de humedad y se espaciaron los períodos de riego.

Desde el punto de vista del comportamiento de las plantas, se llegó a las conclusiones siguientes:

- a) El crecimiento radicular de las plantas alcanzó varios órdenes de magnitud, según los resultados del cálculo del biovolumen.
- b) Gran aumento del porte y notable crecimiento de la biomasa.
- c) Alto porcentaje de supervivencia de las especies plantadas.
- d) Aumento significativo de la germinación.

Entre las aplicaciones a las que fue orientada la zeolita natural procedente del yacimiento *San José-Los Escullos*, quizás con mayor rigor científico, tecnológico y práctico, figura su papel como puzolana en la fabricación de morteros, hormigones y cementos (Costafreda, J.L., 2008; Costafreda, J.L., et al. 2009; Costafreda, J.L., 2011; Costafreda, J.L. et al. 2011 y Rosell, M.B., et al. 2011).

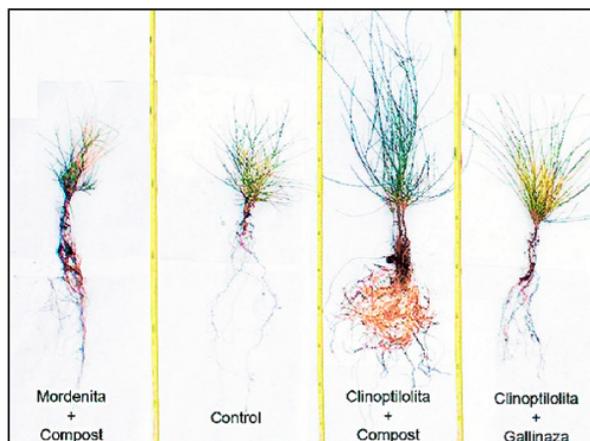


Figura 78. Comparación del ritmo de desarrollo radicular, porte y biomasa de algunas especies empleadas en los experimentos con zeolita y compost en la región de Almería (Fuente: Sevilla, A., 2010; Domene, M.A. et al. 2011).

Para determinar la eficacia de esta zeolita en la fabricación de morteros y hormigones se investigó, en primer lugar, su comportamiento como puzolana natural mediante ensayos normalizados, como la conductividad eléctrica y la puzolanicidad para cementos puzolánicos; en segundo lugar, se aplicó el criterio de su capacidad para sustituir parcialmente al cemento pòrtland en las mezclas cementicias ordinarias, siendo las relaciones más adecuadas las que se obtienen de mezclas con razón 75/25% y 70/30% (Costafreda, J.L., 2008).

RESISTENCIA A COMPRESIÓN A 28 DÍAS

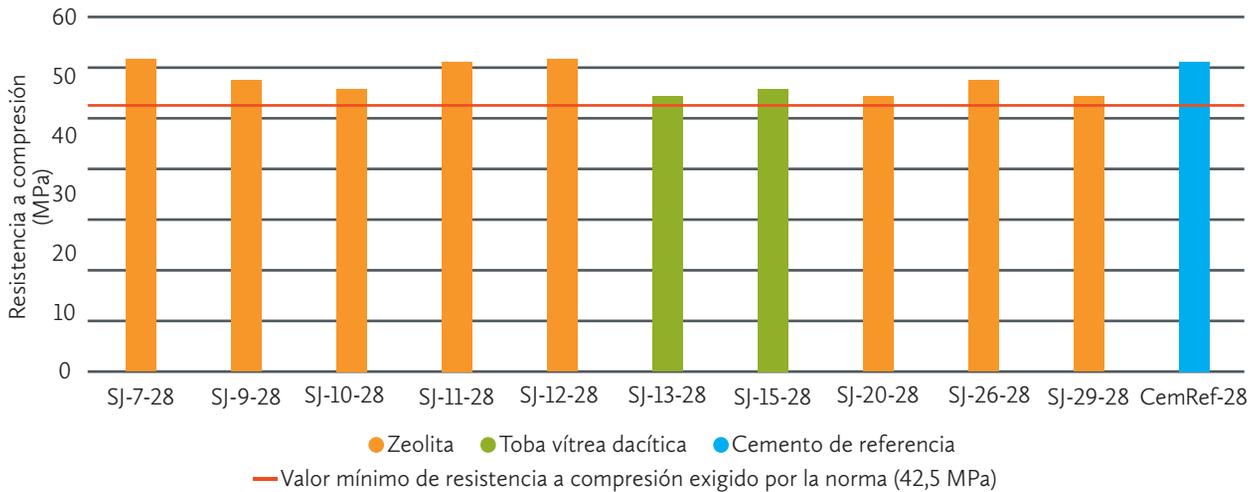


Figura 79. Comparación de los valores de resistencia mecánica a compresión correspondiente a las muestras de morteros con puzolana natural y al cemento de referencia para un período de 28 días (Fuente: Costafreda, J.L., 2008).

Los resultados obtenidos fueron significativos, no sólo porque se alcanzaron resistencias mecánicas normales en probetas de morteros y hormigones superiores a los 50 Mpa a los veintiocho días (figura 79), evidenciando así su durabilidad, sino porque la calidad de la mezcla *cemento-zeolita* ofreció garantías tan rentables como las que se mencionan a continuación:

- Baja densidad de los morteros y hormigones, que permite la fabricación de estructuras más ligeras.
- Consistencia adecuada de la mezcla, en el sentido de ser menos plástica y poseer mayor trabajabilidad, que favorece su puesta en obra, incluso en los escenarios más complejos y prácticamente inaccesibles.

- Gran estabilidad de volumen, representada por los bajos valores de expansividad (entre 0,09% y 0,1%). Las normas europeas exigen que las mezclas deben experimentar el proceso de expansión sólo por debajo del 10%.
- Mayor tiempo de fraguado, que garantiza la hidratación total de los silicatos de reactividad más lenta, como las belitas (C_2S), con el correspondiente aumento de las resistencias química y física de los morteros y hormigones.
- Bajo calor de hidratación, gracias a las propiedades absorbentes de la zeolita, que preserva eficientemente a los morteros y hormigones de la retracción térmico-plástica, la expansión y la fisuración.
- Altos valores del índice de actividad resistente (IAR), que en todos los casos superó el 75%.

Los resultados de los experimentos realizados con vistas a establecer la calidad de los cementos obtenidos mediante mezclas normalizadas con zeolita, fueron no menos alentadores, ya que mostraron propiedades ventajosas en forma de mayor

resistencia química, menor calor de hidratación y mayor inhibición de la reacción álcalis/árido. Entre estos cementos figuran los que se nombran a continuación:

- Cemento pòrtland con adiciones resistentes a los sulfatos y al agua de mar (Tipo II/A-P y II/B-P- clase de resistencia 42,5 R/SR/MR).
- Cementos con adiciones puzolánicos (Tipo IV/A y IV-B R/SR/MR).
- Cementos compuestos (Tipo V/A R/SR).

Sin embargo, las aplicaciones de las rocas zeolitizadas de España se extendieron a campos más amplios, como es el caso del aprovechamiento,

gestión y reciclaje de los residuos de demolición y construcción (RCD) urbanos, aprovechando las capacidades físico-químicas de la mordenita.

Para lograr los objetivos propuestos, los investigadores elaboraron previamente un estudio profundo de los RCDs, que incluyó, entre otros procedimientos, la determinación de su naturaleza química y física, su comportamiento ante los agentes externos, su procedencia y su calidad tecnológica (figura 80).

Figura 80. Difractograma obtenido mediante el estudio por difracción de rayos x de una muestra de RCD (Fuente: Costafreda, J.L., 2008).

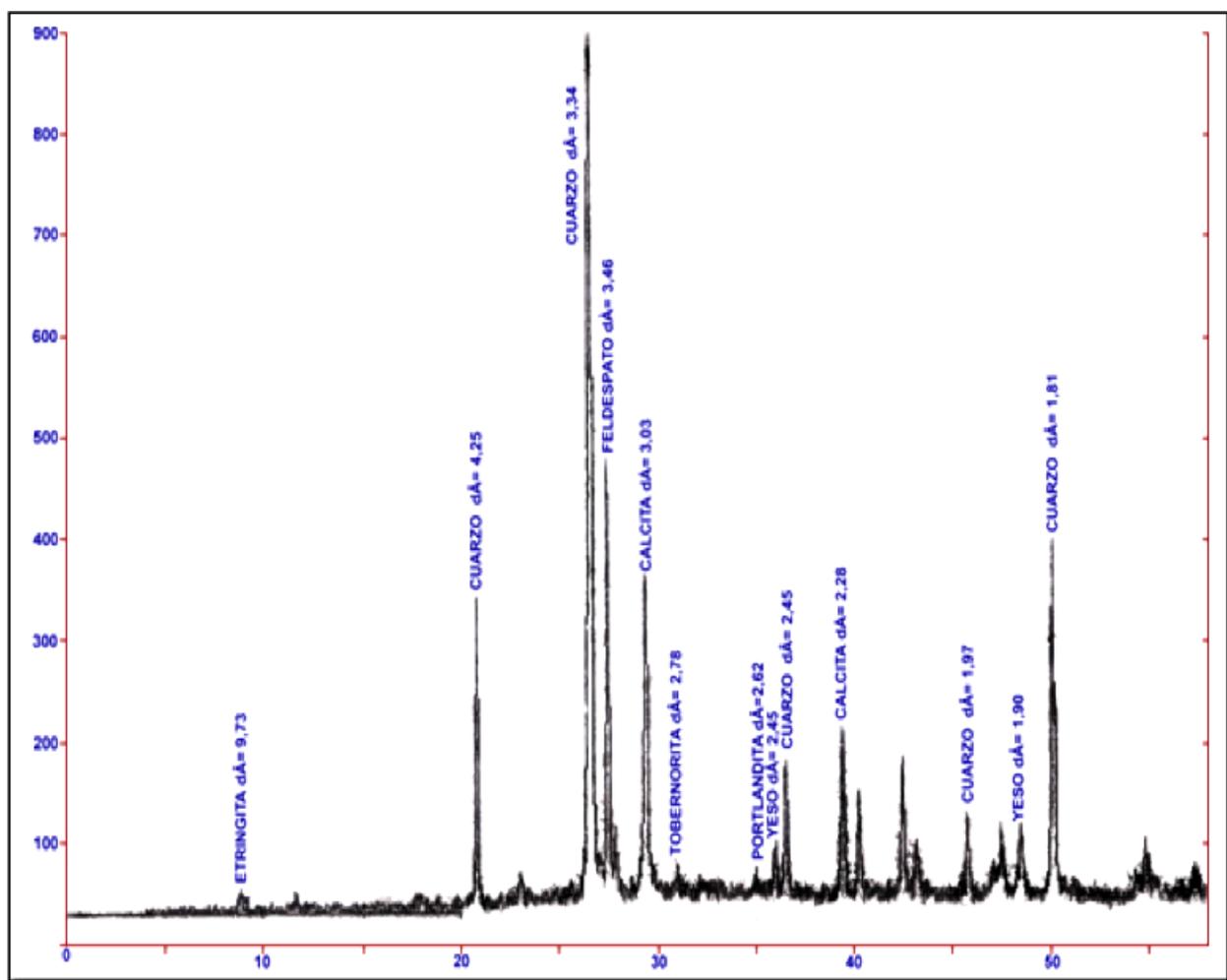


TABLA 30. DOSIFICACIÓN DE MEZCLAS, INDICÁNDOSE TAMBIÉN LOS PORCENTAJES DE ADICIÓN VS SUSTRACCIÓN DE LOS COMPONENTES DE LOS MORTEROS

Nomenclatura	Arena normalizada (%)	Árido reciclado (%)	Zeolita (%)	Cemento (%)	Agua desmineralizada (g)
ZR01	100	0	0	100	225
ZR02	100	0	25	75	225
ZR03	75	25	25	75	250
ZR04	50	50	25	75	250
ZR05	25	75	25	75	250
ZR06	0	100	25	75	250

Tabla 30. Dosificación de mezclas, indicándose también los porcentajes de adición Vs sustracción de los componentes de los morteros (Fuente: Costafreda, J.L., 2008).

En una segunda fase determinaron la influencia que ejerce la zeolita en las reacciones hidráulicas que operan en las interfases *cemento-zeolita-árido natural-RCD-agua*; sin descuidar la reactividad puzolánica, el fraguado y los incrementos de resistencias iniciales y normales, respectivamente.

Establecido y desarrollado todo el conjunto de trabajos previos, los investigadores elaboraron los proyectos para la dosificación normalizada de las mezclas, según se aprecia en la tabla 30.

El diseño de la mezcla ZR01 representa el elemento patrón mediante el cual se evaluó la evolución de las demás mezclas durante varios períodos de tiempo. Las restantes nomenclaturas hacen referencia a aquella parte del experimento

en la cual se añadieron y/o sustrajeron, de modo inversamente proporcional, cantidades normalizadas, hasta que una de las partes alcanzó el valor 0 (ZR06), referido al contenido en arena normalizada vs árido reciclado (tabla 31).

Se interpreta que, además de otros propósitos, el criterio aplicado en cada caso no fue otro que el de introducir ahorros sustanciales de cemento y árido natural (arena normalizada) en las mezclas, y de emplear los mayores volúmenes posibles de RCD.

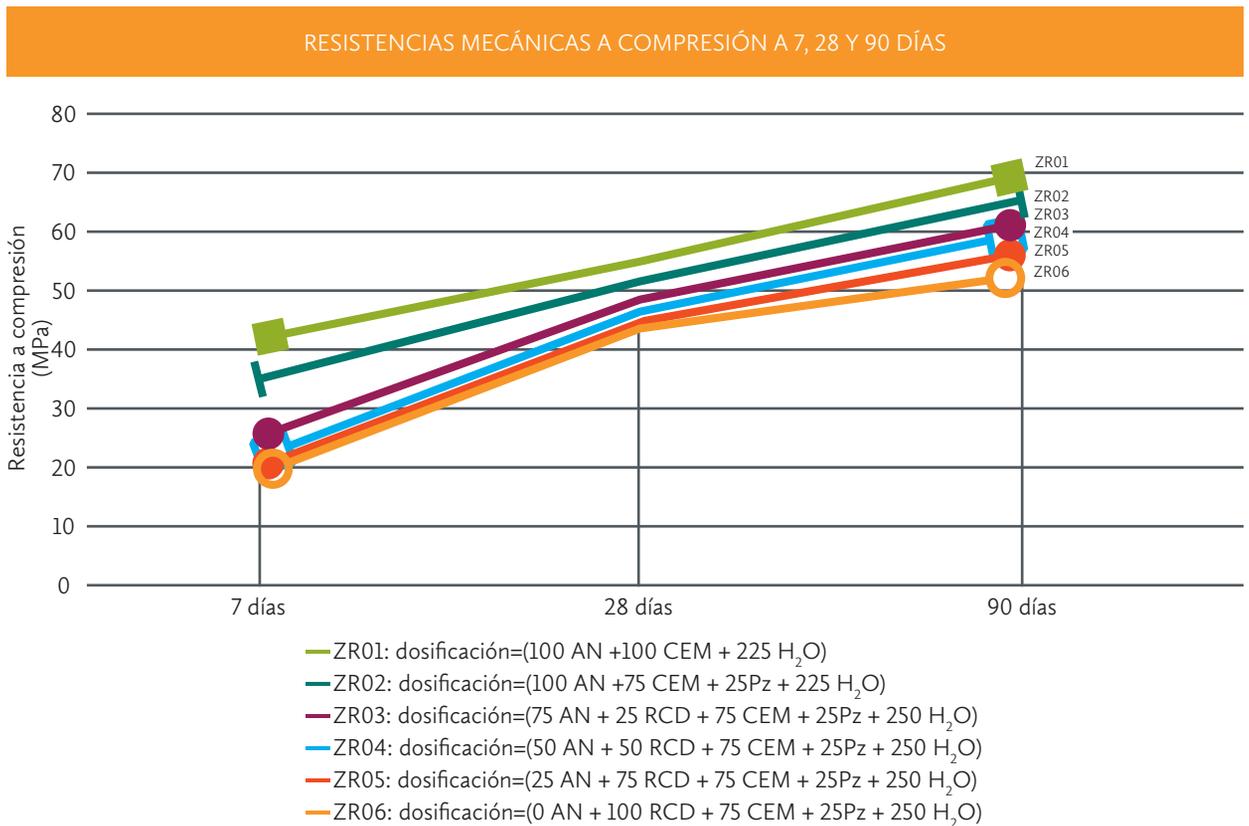
Los resultados obtenidos indicaron una evolución significativa en el incremento de los valores de resistencias mecánicas, ya visibles desde los períodos iniciales, constatándose que todos los especímenes se enmarcaron dentro del rango normalizado $\geq 42,5 - \leq 62,5$ Mpa, para un período de curado de la mezcla de 28 días; incluso, con un aumento sensiblemente mayor a 90 días (tabla 31 y figura 81, respectivamente).

TABLA 31. RESISTENCIAS MECÁNICAS OBTENIDAS EN UN PERÍODO DE VEINTIOCHO DÍAS A PARTIR DE PROBETAS ELABORADAS CON DIFERENTES DOSIFICACIONES

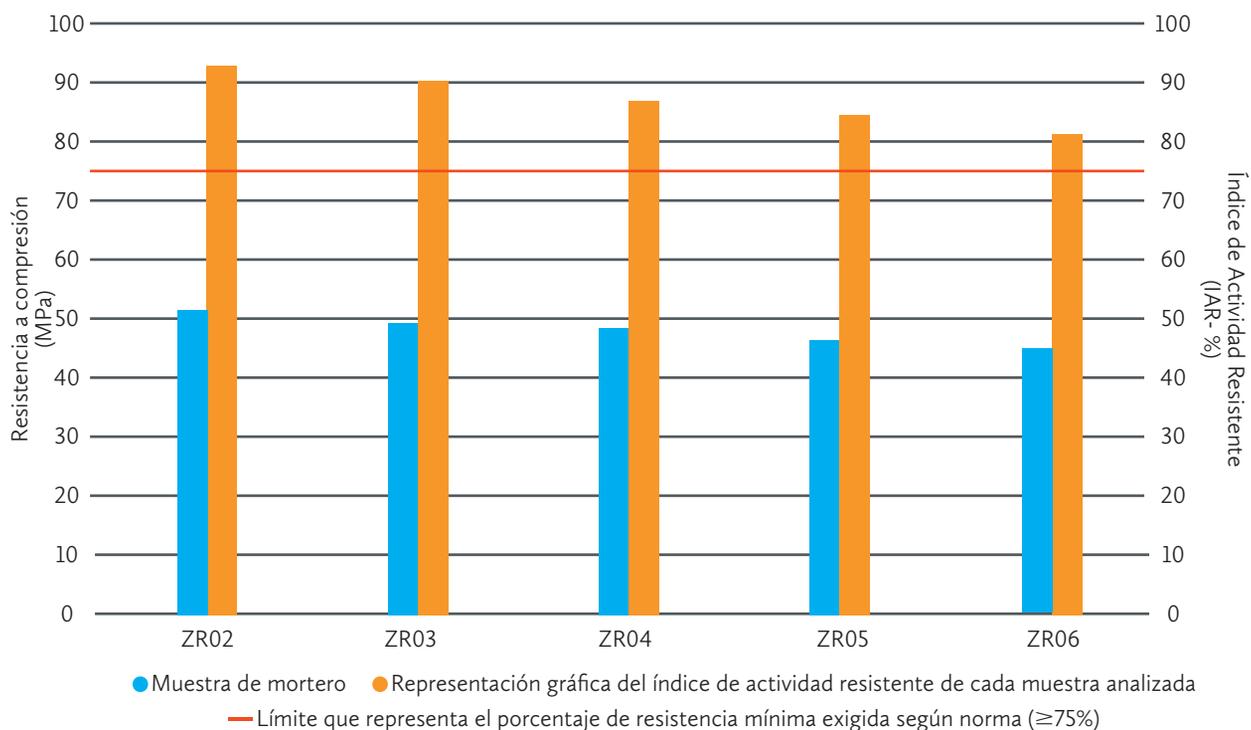
MUESTRA	DOSIFICACIÓN DE LAS MEZCLAS (%)	PERÍODO	RESISTENCIA A COMPRESIÓN Mpa
ZR01	(100 AN +100 CEM + 225 H ₂ O)	28 días	54,8
ZR02	(100 AN +75 CEM + 25Pz + 225 H ₂ O)		51,5
ZR03	(75 AN + 25 RCD + 75 CEM + 25Pz + 250 H ₂ O)		49,0
ZR04	(50 AN + 50 RCD + 75 CEM + 25Pz + 250 H ₂ O)		47,6
ZR05	(25 AN + 75 RCD + 75 CEM + 25Pz + 250 H ₂ O)		45,6
ZR06	(0 AN + 100 RCD + 75 CEM + 25Pz + 250 H ₂ O)		44,0

Tabla 31. Resistencias mecánicas obtenidas en un período de veintiocho días a partir de probetas elaboradas con diferentes dosificaciones (Fuente: Costafreda, J.L., 2008).

Figura 81. Evolución en el tiempo de los valores de resistencia mecánica a compresión para las distintas dosificaciones en relación a diferentes períodos de ensayo (Fuente: Costafreda, J.L., 2008).



RESISTENCIAS MECÁNICAS A COMPRESIÓN A 28 DÍAS VS IAR



Tras los resultados obtenidos, los investigadores llegaron a dos conclusiones: la primera de ellas establece que el RCD, convenientemente dosificado y triturado hasta una granulometría variable entre 0,5-1,0 milímetro, es capaz de sustituir al árido natural en las mezclas de morteros y hormigones. La segunda consigna el hecho de que la presencia del RCD, a pesar de poseer una composición química en la cual se advierte claramente un contenido en SiO_2 por debajo del 40%, no representa un factor negativo para el incremento de las resistencias; antes bien, se infiere que este déficit se compensa con el aporte de sílice dispensado por la zeolita (Costafreda, J.L., 2008).

Figura 82. Evolución del índice de actividad resistente (IAR) en relación con las mezclas de diferentes dosificaciones (Fuente: Costafreda, J.L., 2008).

Dicho lo anterior, queda establecido que la mayoría de los proyectos de mezclas que incorporan puzolanas de la naturaleza de las zeolitas naturales garantizan la reactividad hidráulica en el proceso de fraguado, así como el incremento del índice de actividad resistente, conforme transcurre el tiempo (figura 82).

Aranzazu, M., *et al.* (2011) han propuesto una novedosa aplicación para la zeolita natural de España, que consiste en la utilización de este mineral en el clínker pòrtland como sustituto directo del yeso en la regulación del fraguado, idea que parte, en un principio, del empleo correcto de las propiedades de las zeolitas.

Es ampliamente conocido que la acción del yeso en el clínker se debe a su gran solubilidad y al efecto de sobresaturación que esto provoca en la disolución, que favorece ciertas condiciones que impiden la hidratación espontánea de los aluminatos, así como la brusca formación de etringita. Este mismo principio ha sido tenido en cuenta por estos investigadores a la hora de usar zeolita natural, la cual, a pesar de no disolverse como el yeso, es capaz de reaccionar con el hidróxido de calcio para impedir la formación de portlandita e inhibir la hidratación del aluminato tricálcico, la formación de sales de candlot y de aluminatos tetra-cálcicos. Sin embargo, permite que ciertos silicatos como la belita, al que se ha hecho alusión en los párrafos precedentes, reaccionen lentamente hasta su total hidratación, con la cristalización de nuevas fases mineralógicas bastante más estables que las que se forman ordinariamente.

Las conclusiones que ofrecieron los trabajos de estos investigadores demostraron que los cementos, en cuya composición la zeolita sustituye totalmente al yeso, son bajos en sulfatos (< 1,23%) y en cloruros (< 0,04%), y muestran bajos valores de pérdida por calcinación (0,75%). Sin embargo, poseen contenidos sensiblemente altos en residuos insolubles, propiciado por la presencia anómala de fases cristalinas estables, muy típico en las zeolitas, que no son susceptibles de detectarse en el yeso debido a su extrema solubilidad (figura 83).

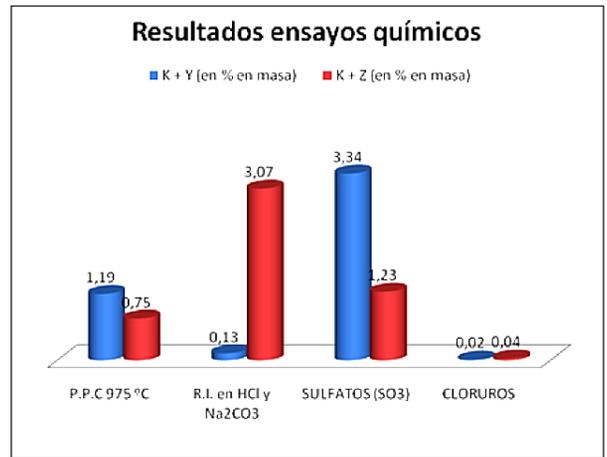


Figura 83. Representación gráfica de los resultados del análisis químico de las mezclas (K+Z)¹ y (K+Y)² (1: Clínker + zeolita; 2: Clínker + yeso -cemento de referencia-) (Fuente: Aranzazu, M., *et al.* 2011).

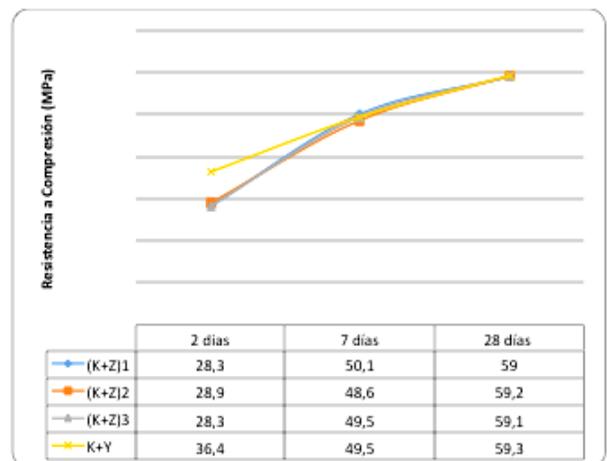


Figura 84. Evolución de los valores de resistencias mecánicas en el tiempo (Fuente: Aranzazu, M., *et al.* 2011).

Otros aspectos importantes suscritos por estas investigaciones son los relacionados con las magníficas propiedades físicas de las mezclas, traducido en consistencias adecuadas que aportan gran trabajabilidad a las mismas. En adición a esto, están las notables resistencias mecánicas normales conseguidas en períodos de veintiocho días, que superaron muchas veces las del cemento de referencia (figura 84).

Sin embargo, a pesar de la consistencia de los argumentos planteados para demostrar la eficacia de las zeolitas en la sustitución del yeso en el clínker, se estima conveniente señalar algunos factores que podrían confirmar lo anterior desde otro punto de vista. Durante los procesos de calentamiento en los hornos, la desintegración del grupo sulfato a partir del yeso, libera ciertas cantidades de azufre, que reacciona rápidamente con el vapor de agua procedente de las reacciones exotérmicas; en estas condiciones, se produce dióxido de azufre como producto inestable de reacción, convirtiéndose después en ácido sulfúrico, cuya combinación con el hidróxido de calcio forma el sulfato de calcio, altamente perjudicial para cementos, morteros y hormigones, por su tendencia a la expansividad.

Conforme a los anteriores criterios, podría plantearse entonces que si el yeso regula la velocidad del fraguado mediante un proceso de disolución-saturación, las zeolitas son capaces de reproducir el mismo sistema a través del intercambio iónico y de sus propiedades puzolánicas intrínsecas. Además, estos minerales, a diferencia del yeso, apenas contienen ciertas cantidades despreciables de sulfato en su composición; de este modo, su uso evitaría la incorporación de esta sal en el clínker y en la pasta, respectivamente, suprimiéndose así las conocidas patologías que experimentan algunas obras a mediano y largo plazo.

NO FUE HASTA
2005 CUANDO
INVESTIGADORES DE
LA ESCUELA DE MINAS
Y ENERGÍA DE MADRID
DESCRIBEN LA PRESENCIA
DE MORDENITA
ASOCIADA A ESMECTITAS
(MONTMORILLONITA)
EN LAS FORMACIONES
VOLCÁNICAS CALCO-
ALCALINAS DE LA
CALDERA DE LOS
FRAILES, EN CABO DE
GATA, MARCANDO EL
PUNTO DE PARTIDA
DE IMPORTANTES
INVESTIGACIONES
SUCESIVAS.

Ya se ha comentado antes que a raíz de las investigaciones realizadas en el sureste de la Península Ibérica ha quedado establecido que existe, hasta el momento, un único yacimiento de zeolita con potencial económico, conocido como *Los Murcianos* (figura 85). A partir del estudio detallado de esta concesión minera (Calvo, B. *et al.* 2005; Costafreda, J.L., 2008) se convino renombrar informalmente al yacimiento como *San José-Los Escullos*, no sólo en alusión a dicho hallazgo, sino por haberse detectado mineralización zeolítica más allá de los límites de la concesión. Naturalmente, vale decir que esta nueva denominación sólo tiene un objeto académico y científico y no está animada por ninguna intención que atente contra la legitimidad de los propietarios.

El yacimiento se encuentra ubicado en la provincia de Almería (figura 58), entre los municipios de *Rodalquilar*, *Los Escullos* y *San José de Níjar*, aproximadamente a 4 kilómetros al noreste de éste último, siguiendo la línea de la costa. Las coordenadas geográficas 2° 4' 08" de Longitud Oeste y 36° 46' 42" de Latitud Norte, son las que limitan con exactitud el referido punto.

El acceso a la zona es óptimo, y puede hacerse de dos formas posibles: desde Almería hacia Murcia, por la N-344 / E-15 (N-340) hasta la salida de El Retamar, en dirección a Ruescas, El Pozo de los Frailes y San José. La otra ruta puede tomarse desde Murcia hacia Almería por la N-344 / E-5 hasta la salida 487 hacia Campohermoso, en dirección a San José siguiendo la AL-100.

El rumbo del yacimiento es noreste - suroeste, con dimensiones aproximadas de trescientos cincuenta metros por su eje longitudinal y doscientos metros de ancho. Consta, además, de dos áreas de explotación: una al noreste y otra al sur-suroeste.

La explotación se desarrolla a cielo abierto (figura 85). La potencia del cuerpo explotado es de 50 metros, de muro a techo, y en la zona explotada la extracción se realiza en tres bancos de 10 metros de altura y bermas de 8 metros. La dirección según la cual se desarrollan los trabajos de extracción es este-oeste. Actualmente, la profundidad de la corta oscila entre los 30 y los 35 metros.

Las operaciones mineras fueron paralizadas en el año 2006, sin embargo, con anterioridad a esta fecha los trabajos de explotación eran muy limitados, temporeros y condicionados por la normativa del Parque Natural del Cabo de Gata, que sólo permitía el acceso al yacimiento de hasta tres camiones cada quince días.

El cálculo de los recursos de este yacimiento, efectuado en el año 1996, aseguró un volumen total de 1.840.426 toneladas de reservas demostradas, con una ley del 98%; y ese mismo año se obtuvo una producción de apenas 2.436 toneladas.

En el año 1997 experimentó un discreto incremento en unas 6.420 toneladas, que siguió en aumento hasta alcanzar una producción de 42.800 toneladas en el año 2000. Este año marcó un punto de inflexión a partir del cual el ritmo de producción devino en una fuerte declinación hasta las 8.640 toneladas.



Inexplicablemente, la producción del año 2006 volvió a experimentar un marcado aumento, situándose en las 13.770 toneladas; sin embargo, ese mismo año los propietarios decidieron paralizar indefinidamente las operaciones mineras, siendo una de las causas principales, al parecer, la fuerte crisis experimentada por el sector de la construcción en España.

El coste medio del *todo-uno*, a excepción de un pequeño período que coincidió con la investigación de la zeolita en este yacimiento, se mantuvo siempre en el orden de 7,88 euros la tonelada, referido al mineral minado y acopiado *in situ*, incrementándose en 12 euros una vez entregado en planta, debiéndose este incremento, fundamentalmente, al coste del transporte por carretera.

Figura 85. Operaciones mineras en la parte central del yacimiento *San José-Los Escullos* (Fuente: Costafreda, J.L., 2008).

Por su parte, el precio de los productos finales se fijó en los 140 euros la tonelada, incremento producido por el condicionamiento de la materia prima, consistente en un secado y molienda simultáneos, mediante el empleo de molinos pendulares que garantizaban una fracción granulométrica inferior a las 80 micras.

De forma concluyente se puede argüir que la producción total de zeolita en el yacimiento *San José-Los Escullos* se calcula en unas 213.344 toneladas, cifra que, evidentemente, da una idea parcial de la realidad productiva, si se tiene en cuenta que la explotación de este yacimiento se remonta a cuarenta años atrás, y no ha sido posible recopilar los datos históricos de su actividad minera.

PERSPECTIVAS DEL MERCADO DE LAS ZEOLITAS NATURALES EN ESPAÑA

La ruptura de la burbuja inmobiliaria en los inicios del año 2008, marcó un punto de inflexión negativo a partir del cual se desencadenó una novicia crisis no sólo del mercado inmobiliario, sino también de los múltiples sectores afines al mismo, entre los cuales el de los materiales de construcción, en toda su amplitud, fue el más perjudicado; afectando de igual modo a las concesiones mineras de áridos, a las graveras y a las cementeras.

Si las perspectivas del panorama minero, en especial el de los recursos no metálicos, experimentaran un giro positivo, el yacimiento *San José-Los Escullos* tendría capacidad para garantizar ingentes cantidades de materias primas, ya que posee una disponibilidad de 1.626.656 toneladas de reservas demostradas, según los cálculos de los propietarios de la concesión. Además, se podría prescindir de los gastos que generan las preparaciones mineras, los desmontes, las obras de infraestructuras, las instalaciones eléctricas, las investigaciones mineras, el tratamiento, la restauración, entre otras, puesto que estas condiciones ya están creadas, y quedaron prácticamente intactas en el momento en que cesaron las operaciones.

Sumado a lo anterior, hay dos detalles de merecida importancia: el primero de ellos se refiere al buen grado de aflorabilidad del yacimiento; el segundo alude a los resultados de las investigaciones científicas realizadas en el área desde hace más de una década (Calvo, B., *et al.* 2005; Costafreda, J.L., 2008), en las cuales quedaron demostradas las propieda-

des puzolánicas, no sólo de las tobas zeolitizadas, sino también de las tobas dacíticas, que yacen en el flanco nororiental del yacimiento, tradicionalmente expulsadas a las escombreras, y las bentonitas del frente sur de explotación (Costafreda, J.L., *et al.* 2010).

De tenerse en cuenta estos detalles, el proceso de extracción no sería excesivamente selectivo en un futuro, ya que se incluirían las mencionadas materias primas en el mismo volumen unitario del *todo-uno*, asegurándose, además de la deseada productividad y el ahorro de tiempo en las operaciones relacionadas con el flujo *arranque-carga-transporte-producto-calidad*, un máximo aprovechamiento de la materia prima natural y, por consiguiente, una vida útil más prolongada del proceso de extracción. Unido a esto existe buena comunicación con los puertos marítimos, la red de carreteras y las fábricas de cementos.

Desde el punto de vista de la disponibilidad y diversidad de los productos que podrían obtenerse de la explotación racional de este yacimiento, se mencionan en exclusiva los cementos puzolánicos resistentes a los sulfatos y al agua de mar, cuya importancia merece algunas líneas.

Es de común conocimiento que cuando se fabrican cementos resistentes al ataque de los sulfatos y al agua de mar, se debe observar especial cuidado en el cálculo del contenido en aluminato tricálcico, cuya presencia en el clínker no debe superar

el 5%, razón que se justifica mediante el criterio de que el grado de agresividad de los sulfatos está relacionado directamente con el contenido de este compuesto en el propio cemento. También es importante que la relación $C_3A + C_4AF$ tenga un comportamiento tal que su valor se iguale o sea inferior al 22%.

Los testimonios aportados tras las recientes investigaciones con las rocas zeolitizadas del sureste de España, indican su eficacia como materias primas para la fabricación de cementos resistentes a los sulfatos y al agua de mar, mediante ensayos realizados a escala semiindustrial y de laboratorio, respectivamente. Las conclusiones más relevantes se enfocan en los bajos contenidos de aluminato tricálcico y en los valores obtenidos mediante el cálculo de la relación $C_3A + C_4AF$, generalmente cercanos al 18%.

La zeolita de España ha pasado con éxito otras pruebas igualmente importantes, que la certifican como puzolana idónea para la fabricación de estos cementos, como se indica en los siguientes resultados:

- Relación $SiO_2 / (CaO + MgO)$: > 40%.
- Relación $SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3$: > 75%.
- SiO_2 reactiva: > 67%.
- CaO reactivo: > 1,6%.
- SO_3 : < 0,04%.
- Ensayo de puzolanidad: concentración $Ca(OH)_2$ > 49 mmol / l / concentración CaO entre 5-9

(mmol/l) para 7 días; mientras que a 15 días se alcanzaron valores de concentración superiores a los 64 mmol/l para el $Ca(OH)_2$, y entre 3-4 mmol/l para el CaO .

- Resistencias mecánicas: > 50 Mpa a 28 días.
- Índice de actividad resistente: > 90%.

La determinación de los contenidos en SiO_2 , CaO y MgO es de vital importancia para la evaluación racional de los materiales puzolánicos, destinados a ser mezclados con el clínker de los cementos resistentes al ataque de los sulfatos y al agua de mar. La relación entre los óxidos mencionados se obtiene de la división del dióxido de silicio entre la suma de los óxidos de calcio y de magnesio, respectivamente, y su resultado debe ser siempre superior al 3,5%. Los valores de cada compuesto se obtienen por medio del análisis químico de los materiales puzolánicos, elegidos para las adiciones al cemento pórtland de referencia.

Por su parte, la relación $SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3$ indica que las zeolitas naturales superan el umbral mínimo normalizado, razón que confirma su carácter puzolánico.

En el cálculo de los componentes esenciales del cemento, se establece una vez más la eficacia de las zeolitas; por ejemplo, los altos contenidos en sílice y óxido de calcio reactivos señalan que casi la totalidad de los compuestos toma parte en las reacciones hidráulicas, y este factor favorece la formación de las fases estables y las resistencias

mecánicas de los cementos. Sólo una ínfima porción de los mismos (SiO_2 : 7,71% y CaO : 0,27%) se convierte en residuos insolubles.

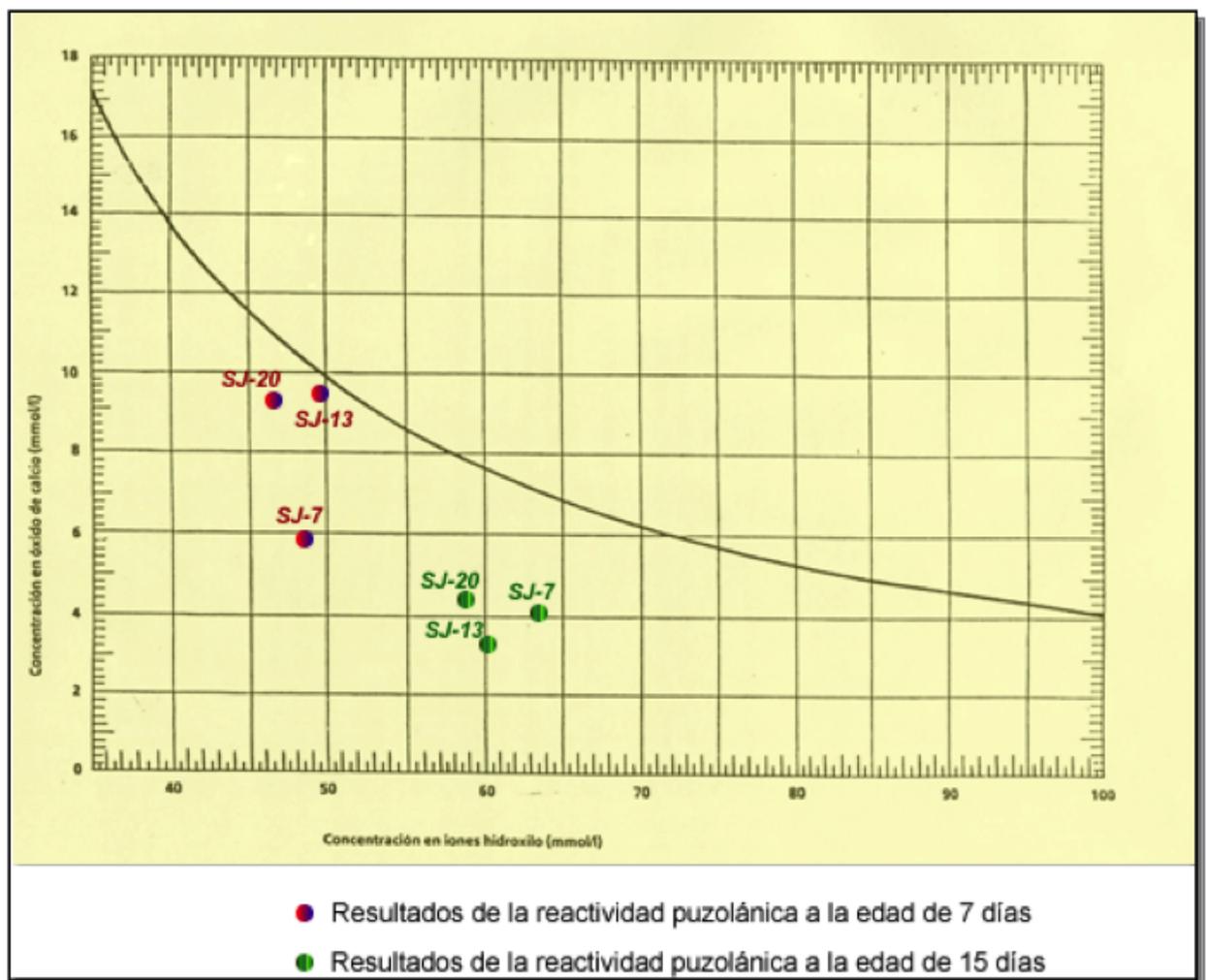
Vale la pena llamar la atención sobre el comportamiento de los sulfatos (< 0,04%) y del óxido de magnesio (< 0,96%), si se hace la comparación de sus contenidos con los límites exigidos por las normas ($\leq 4,0\%$ y < 5%, respectivamente), condición que añade valor a estos minerales.

La determinación de las propiedades puzolánicas de las rocas zeolitizadas de España la validan definitivamente como puzolana natural, como se ha comentado antes; y en los ensayos realizados y publicados se establece que los valores de puzolanidad muestran una tendencia a situarse por debajo de la isoterma de concentración de saturación en óxido de calcio, situación que se refuerza

cuando estos análisis se realizan en un período mayor de siete días (figura 86).

En calidad de valor añadido, se concluye que los cementos elaborados con esta zeolita poseen bajo calor de hidratación, argumento que tiene su raíz en los resultados obtenidos del ensayo semiadiabático de Langavant, a lo largo de un período normalizado de cinco días, llegando a producir una energía térmica inferior a los 272 J/g (65 cal/g). Esta propiedad los convierte en cementos con baja *liberación térmica*.

Figura 86. Representación gráfica de la reactividad puzolánica de algunas muestras de zeolita del yacimiento *San José - Los Escullos, Cabo de Gata*, en disolución saturada en $\text{Ca}(\text{OH})_2$, para períodos de 7 y 15 días, respectivamente (Fuente: Costafreda, J.L., 2008).



BIBLIOGRAFÍA

- Aranzazu, M., Costafreda, J.L., Parra, J.L. y Martín, D.A. (2011). Aplicabilidad de las zeolitas como regulador de fraguado. *IX Jornadas Iberoamericanas de Materiales de Construcción. Quito, Ecuador.* 12 pp.
- Arribas, A. (1992). Las mineralizaciones de metales preciosos de la Zona Central del Cabo de Gata (Almería) en el contexto metalogénico del Sureste de España. Tesis Doctoral. Universidad de Salamanca. pp. 109-148 y 186-237.
- Calvo, B., Costafreda, J.L. y Estévez, E. (2005). Caracterización preliminar de las zeolitas del yacimiento Los Murcianos, Almería. *V Congreso Ibérico de Geoquímica, Soria.* 2005. 10 pp.
- Costafreda, J.L. (2008). Geología, caracterización y aplicaciones de las rocas zeolíticas del complejo volcánico de Cabo de Gata (Almería). *Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Madrid:* 515 pp.
- Costafreda, J.L. (2011). Granulometría y reacción puzolánica. *IV Convención Cubana de Ciencias de la Tierra. Geociencias 2011.* La Habana, Cuba. 6 pp.
- Costafreda, J.L. y Calvo, B. (2007). Calidad de las rocas zeolitizadas de Cabo de Gata como agregados activos en cementos puzolánicos resistentes a los sulfatos y al agua de mar. *V Jornadas Iberoamericanas de Materiales de Construcción. Panamá.* 13 pp.
- Costafreda, J.L. y Calvo, B. (2008). Proyecto para la recuperación ambiental de algunas zonas de Almería con el empleo de las zeolitas del yacimiento San José-Los Escullos, en Cabo de Gata. Fundación Cajamar-Escuela de Minas y Energía de Madrid. 15 pp.
- Costafreda, J.L., Calvo, B. y Parra, J.L. (2010). Descripción de algunas zonas perspectivas para la explotación de bentonitas en el sureste de España. *I Jornadas de Minería, Energía y Desarrollo. Río Turbio, Argentina.* 10 pp.
- Costafreda, J.L., Calvo, B. y Parra, J.L. (2010). Criterios para el aprovechamiento de tobas dacíticas en la sustitución de cemento pórtland en morteros y hormigones. *VIII Jornadas Iberoamericanas de Materiales de Construcción.* Lima, Perú. 9 pp.
- Costafreda, J.L., Calvo, B. y Parra, J.L. (2011). Contribución de la zeolita natural a las resistencias mecánicas de cementos, morteros y hormigones. *IX Jornadas Iberoamericanas de Materiales de Construcción.* Quito, Ecuador. 10 pp.
- Costafreda, J.L., Rosell, M. y Calvo, B. (2009). Estudio del comportamiento puzolánico de algunas zeolitas de Iberoamérica empleando el método de la conductividad eléctrica. *VII Congreso Ibérico. X Congreso Nacional de Geoquímica. Soria, España.* 10 pp.
- Domene, M.A., Agüera, J.M., Uceda, M., Buendía, D., Racero, J.L. y Sevilla, A. (2011). Nuevas soluciones para la restauración ambiental en zonas áridas. *Cuaderno interdisciplinar de desarrollo sostenible (CUIDES).* Nº6. 39 pp.
- Mapa Geológico de España (1983). Escala 1:50.000. El Pozo de los Frailes. *Instituto Geológico y Minero de España.* Segunda Serie-Primera Edición. pp.1-35.
- Rosell, M., Costafreda, J.L., Parra, J.L. y Calvo, B. (2011). Influencia de la adición de zeolita en las propiedades micro y macroestructurales en pastas y morteros. *IX Jornadas Iberoamericanas de Materiales de Construcción. Quito, Ecuador.* 12 pp.
- Sevilla, A. (2010). The Cajamar Foundation land restoration programme. *European Society for soil conservation.* Newsletter 3/2010. Pp. 16-20.

LAS ZEOLITAS NATURALES DE MÉXICO

INTRODUCCIÓN

ROSA NOVO FERNÁNDEZ
Universidad Autónoma de San Luis Potosí
México

JORGE LUIS COSTAFREDA MUSTELIER
Fundación Gómez Pardo
Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas y Energía
Universidad Politécnica de Madrid
España

En los años setenta fueron descubiertas en México las primeras manifestaciones de zeolitas (clinoptilolita), específicamente en el Estado de Oaxaca.

Posteriormente, se cubicaron grandes volúmenes de reservas en Sonora, Puebla, San Luis Potosí y otros estados. A pesar de estos hallazgos, las zeolitas no se consideraron en el último anuario estadístico de la minería mexicana (Ostrooumov, M., 2003).

Los depósitos de zeolitas más estudiados, y posiblemente de mayor importancia en México, son los de Oaxaca y Sonora. Los datos reportados sugieren el siguiente potencial:

- Oaxaca, Municipio Laollaga -15.120.000 toneladas (clinoptilolita, mordenita).
- Sonora, El Cajón – 10.000.000 toneladas (clinoptilolita).
- Sonora, Agua Prieta – 3.000.000 toneladas (erionita).

TABLA 32. DISTRIBUCIÓN DE LOS HALLAZGOS DE ZEOLITAS EN DIFERENTES ESTADOS DE MÉXICO

YACIMIENTO	ESTADO	TIPO DE ZEOLITA
Agua Prieta	Sonora	Erionita
San Luis Potosí	San Luis Potosí	Clinoptilolita
Tlalco	Guerrero	Clinoptilolita
Cruillas	Tamaulipas	Mordenita
Tepetitlán, Atzinco, Tehuacán	Puebla	Clinoptilolita
La Olla	Guanajuato	Clinoptilolita
Etla, La Magdalena, Hierve el Agua	Oaxaca	Clinoptilolita, mordenita
Zacatecas	Zacatecas	Clinoptilolita-heulandita
Vizcaíno	Baja California Sur	Clinoptilolita

Tabla 32. Distribución de los hallazgos de zeolitas en diferentes estados de México.

Existen otros depósitos en los estados de San Luis Potosí como El Chap, con 2.708.000 toneladas de clinoptilolita, Guanajuato, Puebla y posiblemente en Tlaxcala, Veracruz, Guerrero y Michoacán.

En la tabla 32 se detalla la distribución de los hallazgos de zeolitas en diferentes estados de México, algunos de los cuales están relacionados con los yacimientos potencialmente ricos en estas menas.

En México, existen importantes yacimientos de tres de las cinco zeolitas naturales más abundan-

tes en el planeta, sin embargo, el interés que existe por su explotación industrial es poco, comparado con el de otros países como Cuba y Japón.

Según el Anuario Estadístico de la Minería Mexicana, Puebla tiene una producción de 2.070 toneladas, que la posicionan en un lugar destacado a nivel nacional; en este informe, sólo se encuentra contabilizada la producción de zeolitas de este Estado, si bien las reservas son muy abundantes.

En el período comprendido entre el 2013, 2014 y 2015 la producción experimentó discretos incrementos de 1.828, 2.150 y 2.250 toneladas, respectivamente, con un valor global de unos 4.016.986 pesos mexicanos.

MARCO GEOLÓGICO

Los grandes yacimientos de zeolitas en México, se han formado a partir de depósitos de rocas tobáceas del Mesozoico Superior y del Cenozoico. La primera identificación de zeolitas en rocas sedimentarias en el país fue hecha por F.A. Mumpton, en el estado de Oaxaca (Flores, J.L., 2012).

Posteriormente fueron identificados otros yacimientos en distintas zonas del país, como los de los estados de Sonora, San Luis Potosí, Guanajuato, Puebla, Guerrero, Tamaulipas e Hidalgo (figura 87).

En los siguientes párrafos se describen de manera general algunos depósitos de zeolitas de los estados de Sonora y Oaxaca; hay que destacar que los yacimientos de otras localidades carecen de prospección geológica de detalle, aunque se han caracterizado de forma preliminar desde el punto de vista mineralógico (tabla 33).

Las reservas tampoco han sido calculadas, pero las observaciones directas realizadas durante los trabajos de reconocimiento geológico han hecho posible constatar que en Oaxaca existen yacimientos tan importantes como los de Sonora. Lo anterior permite confirmar la existencia de grandes volúmenes de reservas de menas zeolíticas que pueden ser aprovechadas en beneficio del país, ya que, de acuerdo con los análisis efectuados, se demuestra que en algunos casos se trata de especies puras, con requerimientos mínimos de procesamiento.

Figura 87. Provincias geológicas de la República Mexicana (Fuente: Inventario físico de los recursos minerales del municipio de San Luis Potosí; Consejo de Recursos Minerales, IRM, 2004).

LOS DEPÓSITOS DE ZEOLITAS MÁS ESTUDIADOS, Y POSIBLEMENTE DE MAYOR IMPORTANCIA EN MÉXICO, SON LOS DE OAXACA Y SONORA. EXISTEN OTROS DEPÓSITOS EN LOS ESTADOS DE SAN LUIS POTOSÍ, GUANAJUATO, PUEBLA Y POSIBLEMENTE EN TLAXCALA, VERACRUZ, GUERRERO Y MICHOACÁN.



ZONAS DE OCURRENCIA Y TIPOLOGÍA DE YACIMIENTOS

Las zeolitas naturales de México yacen en alteraciones ternarias de rocas volcánicas a todo lo largo del país (figura 88), específicamente en Agua Prieta, El Cajón, Tetuachi, Arizpe y San Pedro; éste último está situado a 15 kilómetros al noreste de Ures, y posee menas de clinoptilolita-heulandita. Todos los yacimientos mencionados se hallan en el Estado de Sonora. También pueden encontrarse en Oaxaca, San Luis Potosí, Puebla y Guanajuato (Servin, L., 2005).

Las zeolitas que yacen en el rancho *El Cajón*, Estado de San Luis Potosí, se asocian a tobas fuertemente zeolitizadas que forman secuencias de hasta 20 metros de espesor, limitadas hacia la base por un conglomerado visible en afloramientos de 1 a 4 kilómetros de extensión, con dirección noreste. Los estudios de caracterización detectaron abundancia de heulandita, chabazita y clinoptilolita (Servin, L., 2005).

En Tetuachi, municipio de Arizpe, afloran riolitas, tobas líticas, ignimbritas, andesitas, conglomerados y basaltos del Jurásico, Cretácico y Terciario, a los que se asocian clinoptilolita, mordenita y heulandita (Servin, L., 2005).

En 1972, Mumpton, F. realizó en México el primer descubrimiento de un yacimiento de zeolitas de origen sedimentario (clinoptilolita y mordenita) en el Valle del río Atoyac, a 15 kilómetros al noroeste de la ciudad de Oaxaca y a 3 kilómetros al norte del poblado de Etlá (Olguín, M., 1999). Con posterioridad a este descubrimiento, se han localizado otros yacimientos en una gran parte del país.

En las costas occidentales de México se localizan tres sistemas hidrotermales someros: el de Punta Banda (Vidal *et al.* 1978), el de Bahía Concepción (Prol-Ledesma *et al.* 2004), en la península de Baja California, y el de Punta Mita, en Nayarit (Prol-Ledesma *et al.* 2002 a, b), (figura 88); sin embargo, estos sistemas no presentan vínculos claros con el volcanismo, a pesar de que se encuentran en un contexto de margen continental afectado por la tectónica distensiva y con gradientes geotérmicos anormalmente elevados.

EN MÉXICO, EXISTEN IMPORTANTES YACIMIENTOS DE TRES DE LAS CINCO ZEOLITAS NATURALES MÁS ABUNDANTES EN EL PLANETA, SIN EMBARGO, EL INTERÉS QUE EXISTE POR SU EXPLOTACIÓN INDUSTRIAL ES POCO, COMPARADO CON EL DE OTROS PAÍSES COMO CUBA Y JAPÓN.

ESTADO DE OAXACA:

Según los resultados petrológicos y químicos de las muestras estudiadas, se infiere que las zeolitas se desarrollaron por reemplazamiento de los minerales que componen las riolitas y/o andesitas, en un sistema hidrológico cerrado de lago alcalino.

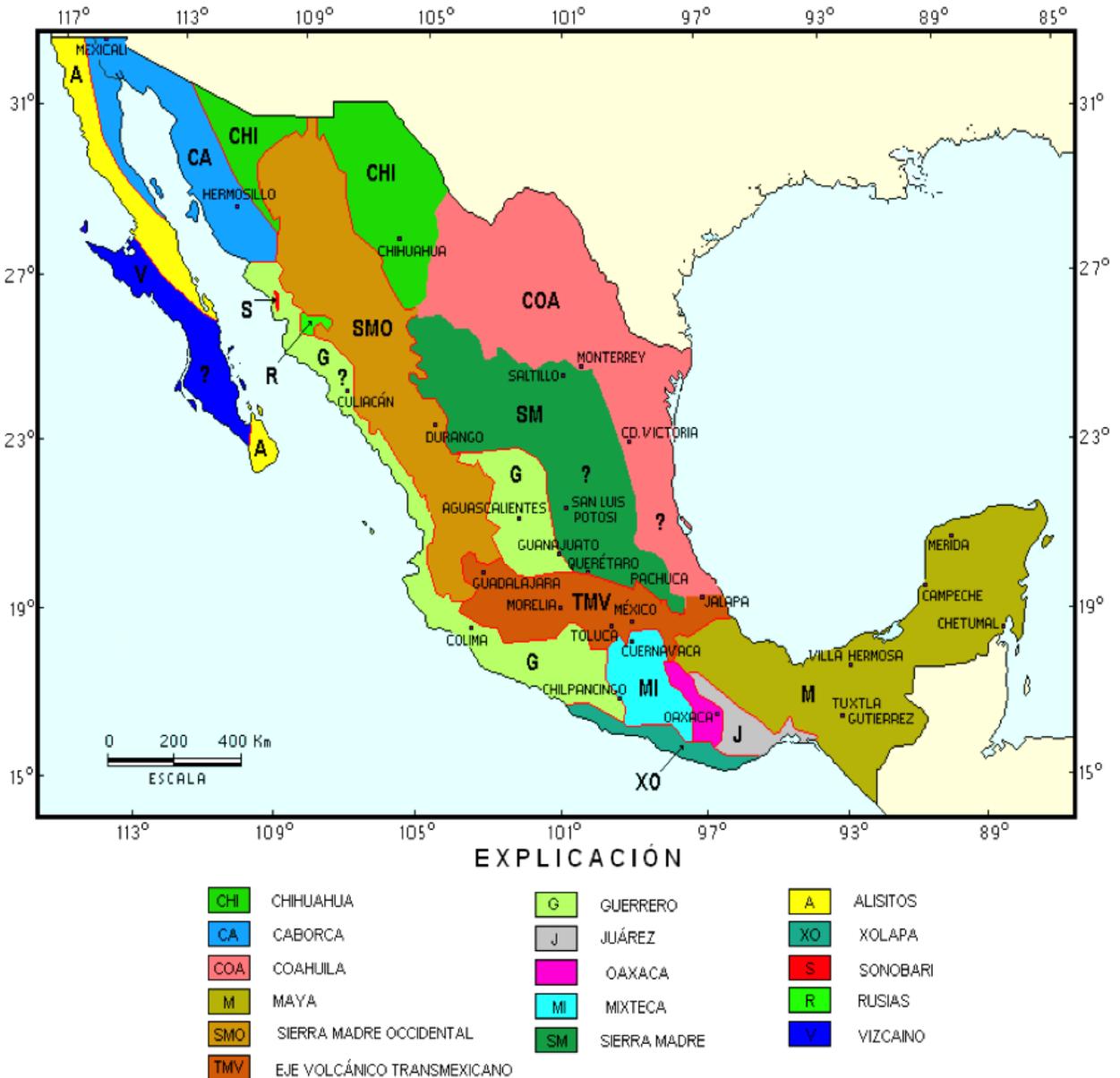
Tras el análisis de las cuatro áreas seleccionadas, se llegó a la conclusión de que todas las localidades del Estado de Oaxaca, donde afloran rocas volcánicas terciarias, constituyen zonas de interés geológico para la exploración de yacimientos de zeolitas (Calderón, M., 2004).

ESTADO DE SONORA:

Existen yacimientos formados en cuencas y subcuencas terciarias con deposiciones lacustres, fluviales y salmueras (sistemas cerrados), en las que eventualmente se formaron evaporitas y zeolitas.

Asimismo, se encuentran indicios relacionados con tobas derivadas de un volcanismo ignimbrítico, formando corrientes de cenizas (Flores, J.L., 2012).

Figura 88. Terrenos tectonoestratigráficos de la República Mexicana (Fuente: Campa & Coney, 1983; Consejo de Recursos Minerales IRM, 2004).



ESTADO DE JALISCO:

La heulandita y la clinoptilolita se formaron por la alteración del vidrio volcánico, durante el movimiento del agua meteórica en los yacimientos continentales de tipo *sistema abierto*. Este proceso de alteración tuvo lugar en dos grandes formaciones estratigráficas; la primera, de edad Terciario Superior Volcánico (*TSV*), está constituida por riolitas y sus tobas (Plioceno); la segunda, del Cretácico Medio (*Formación Vallecitas*), está compuesta por series volcanosedimentarias de flujos de lavas y brechas riolíticas (Ostrooumov, M., 2003).

ESTADO DE NAYARIT:

Las litologías están representadas por rocas basálticas procedentes del volcanismo submarino, que se encuentran alteradas por los procesos hidrotermales que tuvieron lugar en las proximidades de los conductos de ascenso de los fluidos calientes.

ESTADO DE SAN LUIS POTOSÍ:

La *Formación Ignimbrita (Tolg)* yace en la cuenca mesozoica del centro de México y en la plataforma Valles-San Luis Potosí; se distribuye ampliamente en las inmediaciones del poblado *Escalerillas* (Consejo de Recursos Minerales, IRM, 2004).

La litología consiste en una toba constituida por flujos de ceniza bien clasificada, de color crema a amarillo, compacta, con textura porfirítica (figura 89). Son visibles los fragmentos subredondeados de rocas volcánicas. Su espesor es variable debido a que las paleoemisiones rellenaron fosas y depresiones, considerándose una potencia promedio de 200 metros. Se le atribuye una edad de 29 ± 1.5 millones de años, de acuerdo a la determinación realizada en una muestra de la *Ignimbrita Panalillo*, por el método *K/Ar* (Labarthe *et al.* 1993).

Esta unidad constituye un paquete de rocas ígneas extrusivas con estructura fluidal, siendo de gran importancia económica, ya que constituye la roca encajante de los yacimientos de zeolitas de esta localidad.

EN MÉXICO, HAN SIDO DETERMINADAS VARIAS ESPECIES MINERALÓGICAS QUE COMPONEN EL GRUPO DE LAS ZEOLITAS NATURALES. LOS ANÁLISIS DE FASES INDICAN QUE LA MAYORÍA DE LOS MINERALES SON PUROS Y CRISTALINOS.

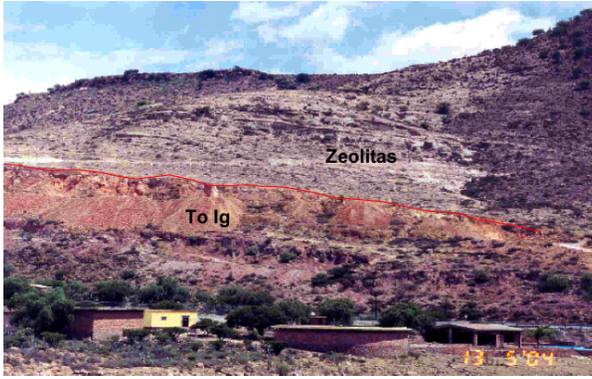


Figura 89. Localidad *Presa El Peaje*, donde afloran ignimbritas (parte inferior) en contacto con zeolitas (parte superior) (Fuente: Consejo de Recursos Minerales IRM, 2004).

En la actualidad, las zeolitas del yacimiento *Esca-lerillas* son explotadas de forma artesanal y temporera (figura 90 a y b).

Figura 90 a y b. Explotación artesanal y selectiva de los hori-zontes de zeolitas en el yacimiento *Esca-lerillas*, *San Luis Potosí*, *México* (Fuente: Costafreda, J.L., 2009).



LOS GRANDES YACIMIENTOS DE ZEOLITAS EN MÉXICO SE HAN FORMADO A PARTIR DE DEPÓSITOS DE ROCAS TOBÁCEAS DEL MESOZOICO SUPERIOR Y DEL CENOZOICO.

CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA Y MORFOLÓGICA

En México, han sido determinadas gran parte de las especies mineralógicas que componen el grupo de las zeolitas naturales. Los análisis de fases indican que la mayoría de los minerales son puros y cristalinos. En las tablas 33 y 34 se relacionan todas las paragénesis zeolíticas encontradas en los diferentes estados y regiones.

Algunas muestras del yacimiento *Escalerillas* fueron estudiadas en el Laboratorio Centralizado de la Escuela de Minas y Energía de Madrid (Universidad Politécnica de Madrid) en el año 2009, mediante microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X (figuras 91 y 92).

De acuerdo con los resultados obtenidos y representados en las citadas figuras, en las muestras analizadas coexisten fragmentos de vidrio volcánico residual en proceso de desvitrificación, a partir del cual se forman cristales de mordenita

y de heulandita (figura 91 a y b). Los individuos cristalinos de mordenita también se forman en los espacios vacíos que dejaron los protominerales alterados y los alveolos producidos por escape de gas. En algunos casos se observa esmectita, formada probablemente por la existencia de una fase más magnesiana.

En la figura 92 (a y b) hay un evidente predominio de mordenita de hábito acicular, bacilar y fibroso, que crecen libremente en los poros y áreas de mayor espaciamiento. Forma, además, masas compactas de cristales más pequeños, agrupados entre sí.

Tabla 33. Composición mineralógica determinada en muestras de menas zeolíticas tomadas en algunos yacimientos de México (Fuente: Flores, J.L., 2012).

TABLA 33. COMPOSICIÓN MINERALÓGICA DETERMINADA EN MUESTRAS DE MENAS ZEOLÍTICAS TOMADAS EN ALGUNOS YACIMIENTOS DE MÉXICO

YACIMIENTO	MINERALOGÍA	% PESO	SUPERFICIE (m ² /g)
Agua Prieta, Sonora	Erionita, clinoptilolita	85	447
El Cajón, Sonora	Clinoptilolita-mordenita	90	16
Arizpe, Sonora	Clinoptilolita-mordenita	85	22
Etla, Oaxaca	Clinoptilolita-mordenita	75	76
San Antonio, Oaxaca	Clinoptilolita-mordenita	75	39

TABLA 34. RELACIÓN DE ESPECIES ZEOLÍTICAS PROCEDENTES DE DIFERENTES ESTADOS DE MÉXICO, DETERMINADAS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Baja California Norte	Baja California Sur	Chihuahua	Guanajuato	Guerrero
Analcima Chabazita Escolecita Estilbita Mesolita Natrolita Tomsonita	Heulandita Mesolita Natrolita	Clinoptilolita Estilbita Harmotomo Lomontita Mordenita Natrolita Tomsonita	Clinoptilolita Chabazita Estilbita Lomontita Mesolita Mordenita Natrolita	Heulandita Clinoptilolita
Hidalgo	Jalisco	Estado de México	Michoacán	Morelos
Analcima Clinoptilolita Chabazita Estilbita Lomontita Natrolita	Analcima Clinoptilolita Chabazita Escolecita Estilbita Gmelinita Heulandita Mesolita Natrolita	Estilbita Harmotoma	Clinoptilolita Escolecita Estilbita Harmotoma Mesolita Taumasita Wairakita	Mesolita Natrolita
Oaxaca	Puebla	San Luis Potosí	Sinatoa	Sonora
Mesolita Natrolita Heulandita	Clinoptilolita Mordenita	Clinoptilolita Escolecita Estilbita Mordenita Natrolita	Clinoptilolita Estilbita Mesolita Natrolita	Clinoptilolita Estilbita Harmotoma Heroinita Lamontita Mordenita
	Tlaxcala	Veracruz	Zacatecas	
	Clinoptilolita	Clinoptilolita	Escolecita Estilbita Gismondina Natrolita Taumasita	

Tabla 34. Relación de especies zeolíticas procedentes de diferentes estados de México, determinadas por difracción de rayos X (Fuente: Ostrooumov, M., 2003).

Los análisis por difracción de rayos X determinan la presencia de dos fases, una principal y otra secundaria. La fase principal está compuesta por clinoptilolita, heulandita, mordenita sódico-cálcica y plagioclasa albita (figura 93).

La fase secundaria, por su parte, está representada por cuarzo, moscovita, microclina, ortoclasa, esmectita, caolinita y trazas de pirita.

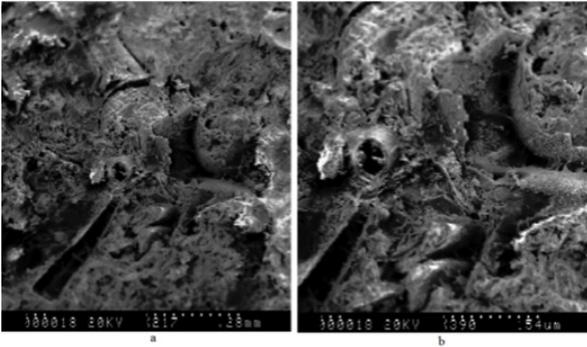


Figura 91. Microfotografías tomadas con el microscopio electrónico (a: con menor aumento; b: con mayor aumento) mostrando los aspectos morfológicos y texturales de una mena de zeolita perteneciente al yacimiento *Escalerillas, San Luis Potosí, México* (Fuente: Costafreda, J.L., 2009).

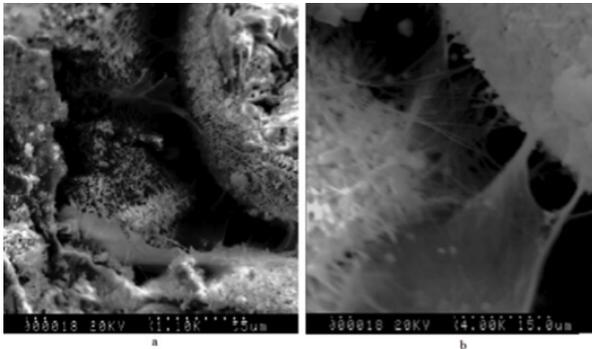


Figura 92 (a y b). Microfotografías tomadas con el microscopio electrónico; en primer plano puede observarse el gran desarrollo alcanzado por los cristales aciculares y bacilares de mordenita, entrecruzados con masas nodulares de diminutos individuos de igual composición (yacimiento *Escalerillas, San Luis Potosí, México*) (Fuente: Costafreda, J.L., 2009).

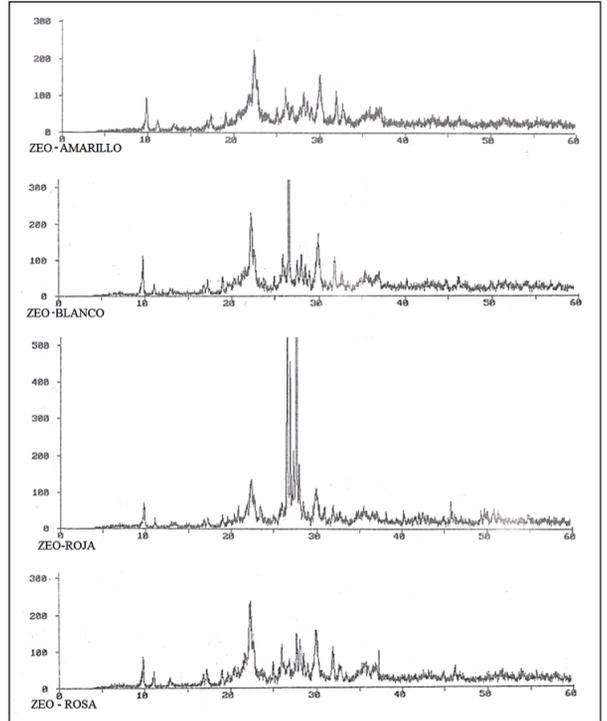


Figura 93. Derivatogramas correspondientes a cuatro muestras procedentes del yacimiento *Escalerillas*, mostrando los picos principales y secundarios de las especies mineralógicas más comunes (Fuente: Costafreda, J.L., 2009)

PROPIEDADES GEOMÉTRICAS, FÍSICAS Y QUÍMICAS

Las muestras procedentes del yacimiento *Escalerillas* fueron sometidas también a determinados ensayos para comprobar su comportamiento físico, mecánico y químico, y establecer la incidencia de este comportamiento en ciertas aplicaciones eminentemente prácticas. Los resultados indican que cada variedad de zeolita natural aporta respuestas diferentes frente a los ensayos, posiblemente influenciadas por la sutil variabilidad de su composición química (Costafreda, J.L., 2011).

Después de la reducción y el acondicionamiento geométrico de rutina que marca cualquier normativa, las muestras están listas para su caracterización geométrica, física y química, por una parte; y por otra, para su evaluación como aditivo en cualquier mezcla, sistema o proyecto.

Uno de esos proyectos es su contribución en la producción de cementos puzolánicos, morteros y hormigones, así como en la sustitución directa de ciertas porciones de cemento pórtland, de gran trascendencia en la actualidad.

CARACTERIZACIÓN GEOMÉTRICA

Las muestras de menas zeolíticas fueron reducidas hasta la obtención de zahorras, con un tamaño máximo de 10 milímetros, con el objeto de determinar la granulometría de las partículas y el contenido en fracciones finas, mediante el método de ensayo referenciado en las normas españolas UNE-EN 933-1:1998 y UNE-EN 933-1:1998/A1:2006.

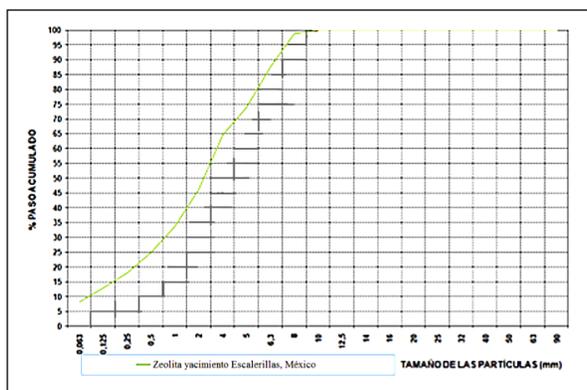


Figura 94. Distribución granulométrica obtenida del ensayo de una muestra del yacimiento *Escalerillas*, San Luis Potosí, México (Fuente: Costafreda, J.L., 2009).

La distribución de las poblaciones granulométricas mostró un comportamiento regular y homogéneo, con un contenido en productos finos en torno al 3 - 4% (figura 94).

CARACTERIZACIÓN FÍSICA

Una de las propiedades de las zeolitas naturales de mayor interés es, sin duda, su baja densidad. Por ello, en la investigación del yacimiento *Escalerillas* se ha incluido la implementación del método de ensayo referenciado en la norma UNE-EN 1097-6:2001 y UNE-EN 1097-6:2001/A1:2006 (Costafreda, J.L., 2011), para la determinación de los siguientes parámetros:

- Densidad real de las partículas, es decir, sin tener en cuenta su porosidad.
- Densidad aparente de las partículas, que difiere del anterior en la determinación del volumen ocupado por la partícula, y está basado en la consideración de la porosidad interna.
- Absorción de agua.

El presente método se ha aplicado sobre la fracción granulométrica superior a 4 milímetros.

Vale destacar en la tabla 35 la menor densidad real de las zeolitas analizadas con respecto a los áridos naturales granulares, en torno a 0,3 mg/m³. Asimismo, la zeolita procedente del yacimiento *Escalerillas* es la menos densa del conjunto analizado.

Tabla 35. Determinación de las densidades y capacidad de absorción de una muestra del yacimiento *Escalerillas*, México, y su comparación con otras zeolitas procedentes de Cuba y España (Fuente: Costafreda, J.L., 2011)

TABLA 35. DETERMINACIÓN DE LAS DENSIDADES Y CAPACIDAD DE ABSORCIÓN DE UNA MUESTRA DEL YACIMIENTO ESCALERILLAS, MÉXICO, Y SU COMPARACIÓN CON OTRAS ZEOLITAS PROCEDENTES DE CUBA Y ESPAÑA

MUESTRAS	Fracciones Granulométricas		Densidad real de las partículas	Densidad aparente de las partículas	Absorción de agua WA24
	Fracción (di/Di) (mm)	(%)	(mg/m ³)	(mg/m ³)	(%)
Yacimiento Escalerillas, México	4-10	100	2,20	1,27	33,22
Yacimiento Loma Blanca, Cuba	4-10	100	2,31	1,79	12,61
Yacimiento San José-Los Escullos, España	4-10	100	2,31	1,57	20,36
ARIDO-REF(*)	-	2,62	2,59	0,53	250

(*) Árido de referencia.

Norma: UNE-EN 1097-6:2001 y UNE-EN 1097-6:2001/A1:2006.

En lo referente a la densidad aparente, es evidente la gran porosidad de las zeolitas en relación a los áridos naturales, cuya diferencia oscila en torno a 1 mg/m^3 ; esta aparente desigualdad es muy apreciada en la actualidad en la industria de la construcción.

La capacidad de absorción de agua de las zeolitas es sustancialmente superior a la de los áridos comunes (tabla 35); un rápido vistazo permite constatar los altos valores obtenidos del ensayo de las diferentes muestras, entre las cuales descuella la procedente de México, que puede absorber hasta un tercio de su masa. Esta propiedad, por sí sola, convierte a la zeolita en un producto natural muy versátil, de gran aplicación en las distintas ramas de la innovación y la economía.

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

La caracterización química de una mena de zeolita procedente del yacimiento *Escalerillas* permitió, al mismo tiempo, la determinación de la relación $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, de invaluable importancia a la hora de comprobar su idoneidad en la mejora de las prestaciones de los cementos, morteros y hormigones. Además de la sílice total y la reactiva, fueron calculados los contenidos en óxidos de hierro, óxidos de calcio reactivo y los residuos insolubles (tabla 36).

En este ensayo, se emplearon las normas UNE-EN 196-2: 2006; UNE 80225: 1993 EX y UNE EN 451-1: 2006.

También se consideró de gran utilidad la determinación de la composición química mediante la técnica de fluorescencia de rayos X (FRX) (tabla 37).

Tabla 36. Resultados del análisis químico de una mena zeolítica procedente del yacimiento *Escalerillas*, *San Luis Potosí* (México) (Fuente: Costafreda, J.L., 2011).

TABLA 36. RESULTADOS DEL ANÁLISIS QUÍMICO DE UNA MENA ZEOLÍTICA PROCEDENTE DEL YACIMIENTO ESCALERILLAS, SAN LUIS POTOSÍ (MÉXICO)							
MUESTRA	SiO_2 (Total)	CaO (Total)	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2 (Reactiva)	CaO (Reactiva)	Residuo insoluble
Zeolita del yacimiento Escalerillas, México	67,57	3,08	2,45	12,84	56,94	2,83	3,01

Normas : UNE-EN 196-2: 2006; UNE 80225: 1993 EX y UNE EN 451-1: 2006.

TABLA 37. RESULTADOS DEL ANÁLISIS QUÍMICO MEDIANTE FLUORESCENCIA DE RAYOS X

MUESTRA	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	Na ₂ O (%)	MgO (%)	K ₂ O (%)	PPC (%)
Yacimiento Escalerillas, San LuisPotosí México)	67,3	12,14	2,77	3,87	1,25	1,27	0,87	11,51

Tabla 37. Resultados del análisis químico de la misma muestra mediante fluorescencia de rayos X (FRX) (Fuente: Costafreda, J.L., 2011).

Es fácil constatar que la zeolita referenciada supera el valor mínimo de SiO₂ + Al₂O₃ + Fe₂O₃ (70%) admitido por la norma ASTM C 618-89. Del mismo modo, los contenidos en Al₂O₃ se encuentran dentro del rango normalizado (11,6-14,7%); esta propiedad química, unida a la alta reactividad puzolánica de las zeolitas, es capaz de aportar a los cementos, morteros y hormigones mayor resistencia ante el ataque de los sulfatos (tabla 37).

El contenido en alúmina calculado podría interferir en la reacción del aluminato tricálcico procedente del clínker con el agua y el resto de compuestos presentes en la pasta de cemento, morteros y hormigones, evitando la formación de etringita; sin embargo, favorecería la hidratación total de silicatos de lenta reactividad hidráulica, como los bicálcicos. Este hecho, unido a la acción inhibitoria de la zeolita frente a la portlandita, favorecería la formación de tobermorita (Costafreda, J.L., 2008).

El contenido en sílice reactiva fluctúa entre 56,94-63,31% (tabla 36), y supera el límite fijado por la norma (25%). El óxido de calcio reactivo aparece en cantidades prácticamente insignificantes, que no afectarían la calidad de los cementos puzolánicos.

El notable contenido en sílice de la zeolita de este yacimiento infiere un menor valor de la pérdida por calcinación (tablas 36 y 37) respecto a las restantes zeolitas referenciadas. Es posible que este hecho esté relacionado con la estabilidad de su estructura cristalina; sin embargo, hay que tener en cuenta que la presencia de otras especies minerales en la muestra, como las esmectitas, podría influir en los valores de la pérdida por calcinación.

La visible diferencia entre los valores de los compuestos de Na₂O, CaO y K₂O (tablas 36 y 37) indica el carácter cálcico de las menas zeolíticas del yacimiento *Escalerillas*, siendo un posible indicador de la naturaleza genética de este mineral que lo vincula a litologías volcánicas (Costafreda, J.L., 2008).

LOCALIZACIÓN DE LOS YACIMIENTOS E INDICIOS

Siendo México un país con predominio de terrenos volcánicos, es prácticamente predecible la presencia de zeolitas naturales. Sin embargo, no fue hasta 1973 cuando F. Mumpton publica en la revista *American Mineralogist*, 28,287 (1973) un artículo titulado “*First Reported Occurrence of Zeolites in Sedimentary Rocks of Mexico*”.

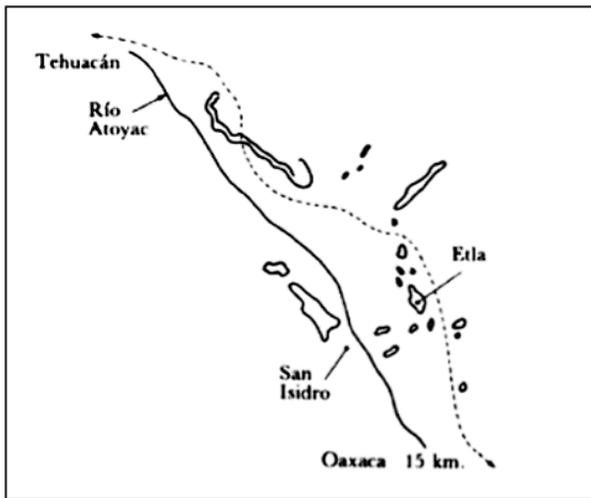


Figura 95. Yacimientos de rocas zeolitizadas en la zona de Etlá, Oaxaca.

Cinco años después del hallazgo de Mumpton ya figura, no sólo el yacimiento de Etlá (figura 95), sino también el de Ixtlán de los Hervores. En 1987 se reportaron dos nuevos yacimientos, esta vez en el Estado de Sonora; uno rico en clinoptilolita, en el municipio de Rayón, y el otro con contenidos de erionita, en el municipio de Agua Prieta (La ciencia para todos. Fondo de Cultura Económica, 1997).

ESTADO DE OAXACA (CALDERÓN, M., 2004)

Región noroeste. San Miguel Tulancingo

Las rocas encajantes consisten en secuencias de andesitas y riolita porfídica, en ocasiones con estructura fluidal, pseudoestratificada y brechoide. Las zeolitas que aparecen son fundamentalmente mordenita y clinoptilolita, con albita y cuarzo como fases minoritarias. La tipología de estos depósitos es de medios lacustres.

Región centro. Etlá

En esta región predominan las calizas tobáceas lacustres, con clastos de origen continental y delgados niveles de arcillas bentónicas y tobas micáceas, coronadas por un nivel riolítico de composición ignimbrítica, de color verdoso. Las zeolitas aparecen vinculadas espacialmente con las andesitas, siendo la heulandita y la clinoptilolita las fases minoritarias, mientras que el cuarzo representa la mayoritaria. Se encuentran también mordenita y epistilbita en los niveles riolíticos. Los depósitos son de tipo lacustre y marino.

Región centro. Mitla

Las rocas presentes son de composición riolítica, de porte tobáceo, y en ocasiones microbrechoide alterada. La zeolita principal es clinoptilolita, en escasas cantidades, siendo las fases mayoritarias la albita y el cuarzo. Este depósito se formó en un medio lacustre.

Región sureste. Santiago Laollaga

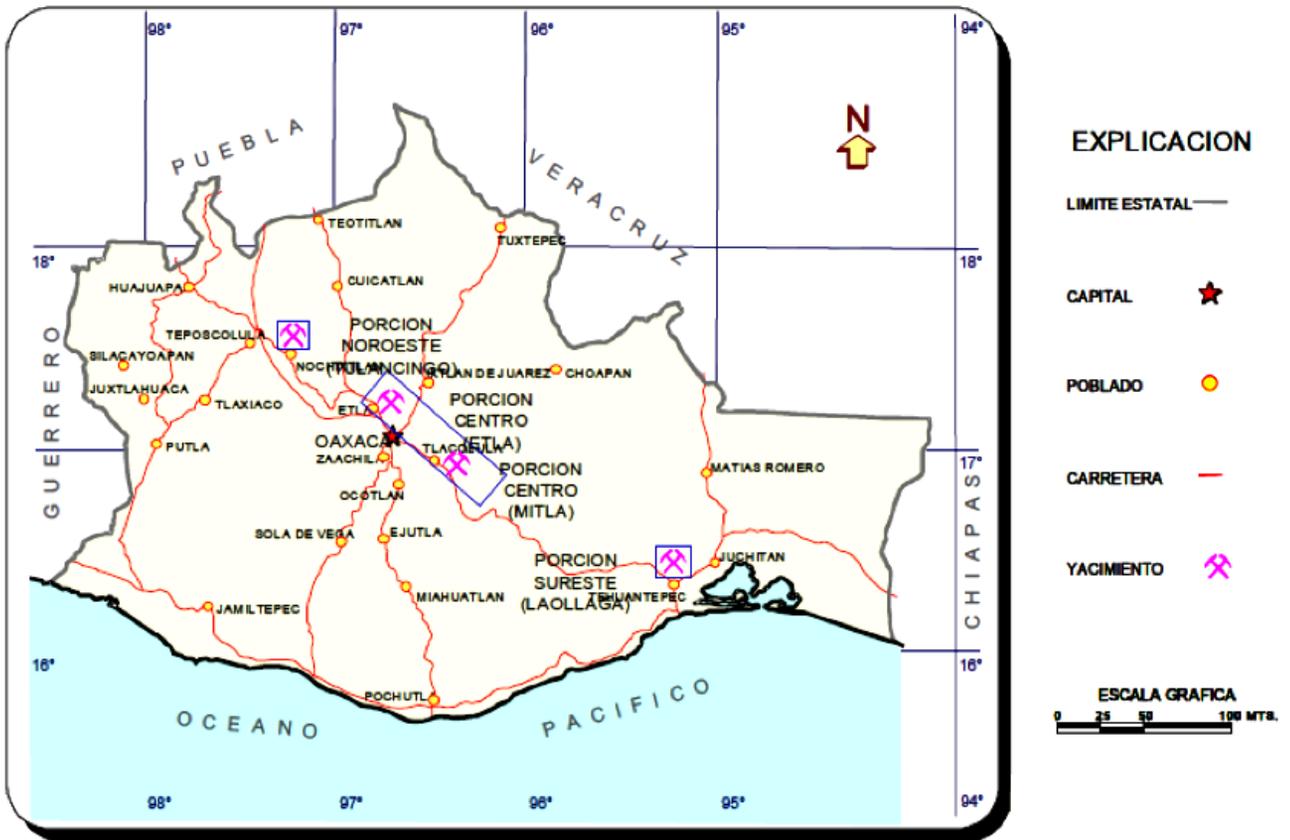
En esta región abundan rocas riolíticas con facies tobácea, ignimbrítica y microbrechoide, con niveles más o menos oxidados. La zeolita detectada es clinoptilolita, que representa la fase mayoritaria, así como clinoptilolita y cuarzo como especies minoritarias. Las zeolitas de esta región se formaron en yacimientos de tipo lacustre y marino.

En Oaxaca, la zona más ampliamente estudiada es la de ETLA y escasamente la de Laollaga. En ETLA, las zeolitas presentes son clinoptilolita y mordenita, donde la primera tiene un enriquecimiento en Ca^{2+} y un empobrecimiento en Mg^{2+} y Na^+ , ya que la roca madre es de carácter intermedio (andesita). En Laollaga las zeolitas descritas son clinoptilolita, heulandita, estilbita, mordenita y analcima, como

consecuencia del carácter ácido de la roca madre (riolita). En el caso de Tulancingo, no hay suficientes estudios realizados con anterioridad a Calderón, M. (2004), que define la mordenita y la clinoptilolita como las fases mayoritarias (figura 96).

Tras analizar las cuatro áreas establecidas, puede decirse que en todas las localidades del Estado de Oaxaca donde afloran rocas volcánicas terciarias son índices propicios para la exploración de zeolitas naturales. Las reservas de zeolitas estimadas para este estado son de 15.120.000 toneladas.

Figura 96. Mapa de localización de los yacimientos de rocas zeolitizadas en el Estado de Oaxaca (Fuente: Calderón, M., 2004).



ESTADO DE SONORA (FLORES, J.L., 2012)

Yacimiento El Álamo

Corresponde a una subcuenca lacustre salada en la que se formaron zeolitas junto con otros depósitos lacustres variados. La erionita de *El Álamo* forma una capa de unos 40 centímetros de espesor, interestratificada con lodolitas de colores verdes y rojizos.

Yacimiento de San Antonio

Está situado en una cuenca terciaria. La chabazita forma una capa de unos 80 centímetros, en los cuales los niveles superiores tienen estructura laminar, mientras que en los inferiores es masiva. Estos estratos se encuentran interestratificados con lodolitas de colores verdes y rojizos.

Yacimiento de Pitágoras

Yace en el borde de una cuenca terciaria. La zeolita detectada en este yacimiento es una clinoptilolita, asociada a una roca encajante arenosa, de espesor y grano variado, cuyo diámetro de partículas va desde arenas finas hasta limos, con relictos de arcillas que pudieron corresponder con restos de organismos fósiles. El encajante inferior de la zeolita consiste en un conglomerado poco consolidado, de fragmentos grandes, que sobreyace una serie de areniscas con estratificación cruzada.

Yacimiento El Colador

Está formado por capas delgadas de chabazita de 15 a 20 centímetros de espesor, que yacen sobre areniscas y conglomerados poco consolidados.

Yacimiento de Torres

La zeolita detectada en este yacimiento es de tipo clinoptilolita, cuyas rocas encajantes consisten en tobas recubiertas por riolitas de textura fluidal y andesitas. En la actualidad, son explotadas para la fabricación de cementos.

Yacimiento de San José de Gracia

Se trata de tobas y brechas zeolitizadas que se han usado durante años en la fabricación de cemento. Yacen sobre andesitas, y están cubiertas por riolitas.

Yacimiento de Filiberto

La litología consiste en tobas ignimbríticas zeolitizadas que yacen sobre andesitas. En algunas partes del yacimiento son más masivas, con una aparente silicificación que se manifiesta en forma de calcedonia. Estas tobas son en parte porosas y pseudoestratificada, con fragmentos de rocas fuertemente zeolitizadas (clinoptilolita). Los horizontes zeolitizados tienen más de 3 kilómetros de extensión, y están cubiertos por riolitas vítreas y perlitizadas.

Yacimiento El Cajón

La mineralización zeolítica consiste en clinoptilolita encajada en capas de tobas ignimbríticas que yacen sobre andesitas. Son tobas muy compactas, con fuerte variabilidad granulométrica y de color rosado.

Yacimiento Cucurpe

La clinoptilolita (con menor presencia de mordenita) está dentro de una espesa y variada serie volcánica tobácea, consistente en capas de tobas de ceniza, lapilli y brechas. La capa que contiene la mineralización tiene entre 6 y 10 metros de espesor, y sobreyace riadas de basalto solidificado. Esta capa está cubierta por tobas grises y blancas feldespatizadas.

Yacimiento de Tetuachi

Predominan capas de tobas alteradas a zeolita tipo clinoptilolita y mordenita, sobreyacidas por rocas volcánicas riolíticas y perlíticas.

Yacimiento de Coquitos

Las rocas encajantes son tobas soldadas alteradas por los procesos de zeolitización, se usan actualmente como material de construcción y como complemento alimenticio de aves. Hay capas de vidrio volcánico esferulítico y desvitrificado, con fuerte proceso de zeolitización.

Las reservas de los yacimientos descritos en este estado se estiman en unos 16 millones de toneladas.

ESTADO DE JALISCO

San Gaspar, municipio de San Cristóbal de la Barranca

Predomina mineralización de analcima con natrolita.

Cerro del Narizón

Se han descrito menas de analcima con gmelinita y chabazita. La gmelinita aparece en forma de cristales blancos de más de 6 milímetros, singenéticos con la heulandita, la chabazita y la analcima, asociados a los basaltos de esta localidad.

Mesa Yahualica, municipio de Guadalajara

En esta región se ha descrito la presencia de chabazita.

Barranca del Río Grande, municipio de San Cristóbal de la Barranca

Se ha detectado presencia de chabazita, esolecita con mesolita y calcita, estilbita y natrolita-mesolita. En las rocas volcánicas de esta localidad se han encontrado heulandita y clinoptilolita asociadas a esolecita y mesolita.

Pozuelos

Se localiza en dos bancos, uno de los cuales está siendo objeto de explotación a baja escala en el Poblado de Pozuelos, y el otro en un prospecto denominado *El Huizache* (SLP-013). Estos dos bancos suman un volumen potencial de 4.318.000 metros cúbicos de *todo uno* mineralizado. La toba riolítica del lugar presenta horizontes de la denominada *Zeolita Pozuelos*, de color blanco a gris claro, y textura fanerítica gruesa a media (figura 99).



Figura 99. Banco de zeolitas (Fuente: Consejo de Recursos Minerales IRM, 2004).

En la tabla 38 se detallan los yacimientos en los que se definieron especies mineralógicas y reservas potenciales, según los datos aportados por el Centro de Articulación Productiva de la Pequeña Minería de la región Centro Occidente, A.C.

Tabla 38. Relación de yacimientos *La verdolaga*, *El Huizache*, *Arroyo Juachín* y *La Virgen* de rocas zeolitizadas.

TABLA 38. RELACIÓN DE YACIMIENTOS DE ROCAS ZEOLITIZADAS DE LA VERDOLAGA, EL HUIZACHE, ARROYO JUACHÍN Y LA VIRGEN

YACIMIENTO	POTENCIAL ESTIMADO	APLICACIONES	ESPECIE
La verdolaga	2.548.000 m ³	Alimentos balanceados	Clinoptilolita, heulandita, gismondina, analcima
El Huizache	1.800.000 m ³	Retención de metales pesados de aguas residuales, industriales, de curtiduría, galvanoplastia, y su aplicación como catalizadores	Clinoptilolita, heulandita, analcima, mordenita
Arroyo Juachín	10.000 m ³	Alimentos balanceados, acuicultura, agricultura, purificación del gas natural, gasificación del carbón, catálisis y refinado del petróleo.	Clinoptilolita, heulandita, analcima, mordenita
La Virgen	50.900 m ³	Retención de metales pesados de aguas residuales, industriales, de curtiduría, galvanoplastia, y su aplicación como catalizadores.	Material amorfo, caolín, montmorillonita

Escalerillas

La roca encajante consiste mayoritariamente en una toba riolítica de color blanco a gris claro, de grano grueso a medio. Intercalados dentro de esta secuencia aparecen varios horizontes con menas de zeolita. Los análisis de difracción de rayos X definieron las especies mineralógicas que se relacionan en la tabla 39 y en la figura 100.



Tabla 39. Relación de yacimientos de rocas zeolitizadas del poblado Escalerillas, San Luis Potosí, México.

Figura 100. Afloramiento de zeolitas en el poblado de Escalerillas (Fuente: Consejo de Recursos Minerales IRM, 2004).

TABLA 39. RELACIÓN DE YACIMIENTOS DE ROCAS ZEOLITIZADAS DEL POBLADO ESCALERILLAS, SAN LUIS POTOSÍ, MÉXICO

YACIMIENTO	POTENCIAL ESTIMADO	APLICACIONES	ESPECIE
La Ladera Blanca	4.900.000 m ³	Alimentos balanceados	Clinoptilolita, heulandita, mordenita
La Cañada	8.000 m ³	Alimentos balanceados y en menor proporción como roca ornamental	Clinoptilolita, heulandita, analcima
La Cuevona	30.000 m ³	Alimentos balanceados y en menor proporción como roca ornamental	Clinoptilolita, heulandita, analcima, mordenita

Ahualulco

Los yacimientos consisten, básicamente, en pequeños afloramientos de rocas zeolitizadas de color blanco. Los estudios por difracción de rayos X determinaron la composición mineralógica que figura en la tabla 40.

Tabla 40. Yacimientos de rocas zeolitizadas de la zona Ahualulco, en San Luis Potosí (Fuente: Centro de Articulación Productiva de la Pequeña Minería de la región Centro Occidente, A.C.).

TABLA 40. RELACIÓN DE YACIMIENTOS DE ROCAS ZEOLITIZADAS DE LA ZONA AHUALULCO, EN SAN LUIS POTOSÍ

YACIMIENTO	POTENCIAL ESTIMADO	APLICACIONES	ESPECIE
La Blanca	100.000 m ³		Heulandita
El Bosque	450.000 m ³	Absorción de gases (selectividad de gases y control de olores), intercambio iónico (complemento alimenticio), acuicultura, agricultura y tratamiento de aguas	Clinoptilolita
Los Aterraderos	120.000 m ³	Absorción de gases (selectividad de gases y control de olores), intercambio iónico (complemento alimenticio), acuicultura, agricultura y tratamiento de aguas	Aluminosilicatos hidratados, altamente cristalinos y compuestos por Al, Si, Na, H y O.
La Consentida	600.000m ³	Absorción de gases (selectividad de gases y control de olores), intercambio iónico (complemento alimenticio), acuicultura, agricultura y tratamiento de aguas	Clinoptilolita -heulandita, estilbita
Tulillo	200.000 m ³	Industria de la construcción	Clinoptilolita

Villa de Reyes

Las rocas encajantes de la mineralización zeolítica consisten en tobas de caída libre y tobas sin colapsar (figuras 101 y 102 y tabla 41), según los registros del Servicio Geológico Mexicano. Las reservas estimadas para esta región suman los 10.726.000 metros cúbicos.

Tabla 41. Yacimientos de rocas zeolitizadas de la zona Villa de Reyes, en San Luis Potosí, México.

TABLA 41. RELACIÓN DE YACIMIENTOS DE ROCAS ZEOLITIZADAS DE LA ZONA VILLA DE REYES, SAN LUIS POTOSÍ, MÉXICO			
YACIMIENTO	POTENCIAL ESTIMADO	APLICACIONES	ESPECIE
La Biznaga	450.000 m ³		Clinoptilolita, tridimita
El Zapatón	400.000 m ³		Clinoptilolita, heulandita, estilbita
Piedra China	600.000 m ³		Zeolitización moderada
Socavón	800.000 m ³		Clinoptilolita
Carranco Blanco	2.000.000 m ³	Acondicionador en la agricultura, vehículo de dosificación lenta de nutrientes, alimentación balanceada para ganado, acuicultura, catálisis, refinación del petróleo y desodorizante en establos	Clinoptilolita

Figura 101. Vista panorámica de la localidad de Carranco Blanco (Fuente: Servicio Geológico Mexicano).



Figura 102. Vista de un afloramiento de roca zeolitizada en la localidad Piedra China (Fuente: Servicio Geológico Mexicano).



LA MINERÍA DE ZEOLITAS NATURALES EN MÉXICO

MÉTODO DE EXTRACCIÓN

Debido al bajo coste del proceso, los yacimientos de zeolitas son explotados a cielo abierto. La extracción se lleva a cabo con equipos convencionales para el desmonte, como bulldozers, cargador frontal y camiones de volteo. El uso de explosivos minimiza también los costes en las operaciones de arranque, carga, transporte y molienda de la materia prima mineral.

Las variaciones en la calidad del material pueden ser equilibradas mediante una explotación selectiva de la mena, dependiendo fundamentalmente de su grado de pureza (Consejo de Recursos Minerales, IRM).

El control de la calidad es determinado mediante muestreos y ensayos sistemáticos *in situ*, en el propio transporte y en la planta.

PROCESAMIENTO

Las zeolitas naturales son vendidas en México en forma de productos triturados, cribados y pulverizados; también como micronizados de granulometría ultrafina. El producto triturado y cribado es de bajo coste, y está destinado a aplicaciones simples, como acondicionamiento de suelos y vivienda de animales domésticos, que toleran un equitativo y amplio rango de tamaño de partícula. Otras zeolitas son trituradas, pulverizadas y clasificadas en poblaciones granulométricas de -60 a +325 mallas. Los productos finos, de 5 a 10 milímetros, y los ultrafinos, alrededor de 1 milímetro, son empleados en procesos especiales, como la elaboración de papel de filtro (Consejo de Recursos Minerales, IRM).

El uso de las zeolitas naturales puede ser reversible si son lavadas con ácido y disolución de NaCl, mediante lo cual se logra un aumento de los iones de H⁺ y Na⁺, respectivamente. Los productos de clinoptilolita son particularmente apreciados por su capacidad de intercambio iónico, que se incrementa conforme se reemplaza el K⁺ por iones de Na⁺ (Consejo de Recursos Minerales, IRM).

PRODUCCIÓN

Los mercados que consumen zeolitas naturales en México son los relacionados con la remediación ambiental, la agricultura, los alimentos balanceados, las mascotas, la industria pecuaria, las bebidas para consumo humano, el petróleo, los aceites combustibles, las pinturas, los plásticos, la industria textil, las cementeras, la medicina humana y veterinaria.

Sin embargo el potencial de usos de las zeolitas es muy amplio y sólo está acotado por la creatividad de quien necesite de ellas. A partir del año 2003 y a tres décadas de la primera descripción de zeolitas en México (Mumpton, F., 1973), la minería e industria de las zeolitas comenzó a tener una actividad constante. Las actuales zonas productoras son: Sinaloa, Sonora, San Luis Potosí, Michoacán, Guanajuato, Hidalgo, Puebla y Oaxaca (Flores, E., 2005).

La producción anual y uso de las zeolitas en México se detalla en las líneas siguientes:

- Agricultura: 10.000 toneladas (Puebla, Oaxaca, Hidalgo y San Luis Potosí).
- Construcción: 500.000 toneladas (Oaxaca).
- Remediación ambiental: 1.000 toneladas (San Luis Potosí, Hidalgo y Puebla).
- Alimentos balanceados: 4.000 toneladas (Sonora, San Luis Potosí, Michoacán, Puebla y Oaxaca).
- Industria textil: 3.500 toneladas (Hidalgo).

Puede apreciarse que a pesar de que las materias primas zeolíticas se comercializan a escala prácticamente local, México puede considerarse un productor fuerte y sus mercados, de forma general, son semejantes a los mundiales.

APLICACIONES DE LAS ZEOLITAS NATURALES DE MÉXICO

Las zeolitas extraídas de los yacimientos del Estado de Sonora son ampliamente utilizadas en la industria del cemento y de la construcción.

En el Estado de San Luis Potosí, las aplicaciones de las zeolitas naturales se han incrementado notablemente en la última década. En los párrafos siguientes se ofrece una relación pormenorizada de los yacimientos explotados, tipo de mena zeolítica y las correspondientes aplicaciones.

Yacimiento La Verdolaga: las menas consisten en clinoptilolita, heulandita, gismondina y analcima, empleadas preferentemente en la fabricación de alimentos balanceados.

Yacimiento El Huizache: la paragénesis presente en las menas explotadas está compuesta por clinoptilolita, heulandita, analcima y mordenita, destinadas a la retención de metales pesados existentes en aguas residuales, industriales, de curtiduría, galvanoplastia y como catalizadores.

Yacimiento Arroyo Juachín: las variedades mineralógicas presentes son la clinoptilolita, heulandita, analcima y mordenita, y se emplean en la elaboración de alimentos balanceados, acuicultura, agricultura, purificación de gas natural, gasificación de carbón, catálisis y refinado del petróleo.

Yacimiento La Virgen: las menas zeolíticas están relacionadas genéticamente con materiales amorfos, caolín y montmorillonita, y se emplean con éxito en la extracción de metales pesados de las distintas aguas residuales así como catalizadores.

Yacimiento La Ladera Blanca: sus menas, compuestas por clinoptilolita, heulandita y mordenita, son aprovechadas en la fabricación de alimentos y productos balanceados.

Yacimiento La Cañada: las menas explotadas son, específicamente, clinoptilolita, heulandita y analcima, que se destinan a la preparación y dosificación de productos alimenticios balanceados y, en menor proporción, como rocas ornamentales.

Yacimiento La Cueva: sus principales menas consisten en clinoptilolita, heulandita, analcima y mordenita, destinadas a la fabricación de alimentos y como rocas ornamentales.

Yacimientos La Blanca, El Bosque, Los Aterraderos, La Consentida y Tulillo: las principales menas de interés económicos son heulandita, clinoptilolita y estilbita, empleadas en la absorción de gases (selectividad de gases y control de olores), intercambio iónico (complemento alimenticio), acuicultura, agricultura, tratamiento de aguas y en la industria de la construcción.

Yacimiento Carranco Blanco: está compuesto por la variedad monomineral clinoptilolita, cuya explotación se destina a la agricultura, como vehículo de dosificación lenta de nutrientes, alimentación balanceada para ganado, acuicultura, catálisis, refinación del petróleo y desodorizante en establos.

Yacimiento Escalerillas: las menas de este yacimiento han sido ampliamente estudiadas (Costafreda, J.L., 2008; Costafreda, J.L., 2011; Novo, R., Martínez, J.A. 2009), y los resultados obtenidos han permitido orientar sus usos y aplicaciones a la mejora de cementos, morteros y hormigones. Por el valor que amerita, se dedicarán algunos párrafos a la descripción de ensayos aplicados y formulados con esa finalidad.

EVALUACIÓN DE LAS MENAS ZEOLITIZADAS DEL YACIMIENTO ESCALERILLAS PARA SU APLICACIÓN EN LA MEJORA DE CEMENTOS, MORTEROS Y HORMIGONES

DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE FRAGUADO Y ESTABILIDAD DE VOLUMEN

El fraguado es un proceso a través del cual el cemento experimenta cierto endurecimiento y trazas de resistencias iniciales en el tiempo. Existe un tiempo de fraguado inicial (1-4 horas) y otro final (3-7 horas) (O'Nelly, R. y Hill, R., 2001).

En la investigación de las rocas zeolitizadas del yacimiento *Escalerillas* se empleó la norma española UNE EN 196-3:1996. Los equipos utilizados fueron: balanzas de precisión, probeta graduada y máquina amasadora. Para la determinación del tiempo de fraguado se utilizó el aparato de *Vicat*. Se mezclaron 500 gramos de cemento pórtland y zeolita natural en agua destilada, y se amasaron durante un tiempo comprendido entre 5 y 10 segundos; este tiempo final fue anotado como tiempo cero, lo cual sirvió de referencia para las medidas posteriores. Las velocidades de amasado empleadas fueron: tiempo 1: 90 segundos (velocidad lenta); tiempo 2: parada (15 segundos); tiempo 3: 90 segundos (velocidad lenta). La temperatura de la cámara húmeda fue de 19,1°C y la humedad relativa del 64% (UNE EN 196-3:1996) (Costafreda, J.L., 2008).

La estabilidad de volumen se determinó con el empleo del molde *Le Chatelier*, con temperaturas y humedad similares a las descritas en el párrafo anterior. En la tabla 42 se presentan los resultados de los ensayos físicos del tiempo de fraguado y estabilidad de volumen de las muestras de morteros con zeolitas analizadas.

Los valores de los tiempos iniciales y finales de fraguado para la muestra de zeolita natural oscilan en el rango de 315 y 380 minutos, mientras que para el cemento de referencia (CEMREF) fluctúan entre los 95 y 135 minutos. La causa de esta diferencia puede hallarse simplemente en la composición de las zeolitas, cuyo comportamiento, similar a cualquier puzolana, provoca alteraciones en los tiempos de fraguados; este fenómeno lejos de ser perjudicial es muy útil para la cristalización completa de los silicatos de lenta reacción hidráulica, como las belitas, lo cual asegura la ganancia de resistencias químicas y físicas a largos plazos (Costafreda, J.L., 2008).

La presencia de arcillas expansivas, como la montmorillonita, puede incidir también en la estabilidad de volumen, aunque esa posibilidad es despreciable para el caso que se alude en esta obra. Una muestra es expansiva cuando es capaz de separar ambos extremos de las agujas hasta una distancia aproximada de $17,5 \pm 2,5$ milímetros (UNE-EN 196-3: 2005). No obstante, la norma UNE-EN 197-1: 2000 considera válidos los resultados que se encuentran por debajo de 10 (≤ 10 milímetros) o que sean igual a este número (tabla 42). Los resultados obtenidos para el cemento de referencia permiten deducir un comportamiento normal.

Tabla 42. Determinación de los tiempos de fraguado y estabilidad de volumen para una muestra de mena zeolítica del yacimiento *Escalerillas* (Fuente: Costafreda, J.L., 2011).

TABLA 42. DETERMINACIÓN DE LOS TIEMPOS DE FRAGUADO Y ESTABILIDAD DE VOLUMEN PARA UNA MUESTRA DE MENA ZEOLÍTICA DEL YACIMIENTO ESCALERILLAS

MUESTRA	Masa de agua (g)	Agua de consistencia normal (%)	Hora inicial (hr)	Fraguado inicial (min)	Hora final (hr)	Fraguado final (min)	Estabilidad Volumen (Le Chatelier) (mm)
Zeolita yacimiento Escalerillas	195	39,0	13:05	315	14:10	380	0,0
CEMREF	159	32,0	10:10	95	10:50	135	1,0

Temperatura: 19,1 °C; Humedad relativa: 64%.
NORMA: UNE-EN 196-3: 2005

DETERMINACIÓN DE LAS RESISTENCIAS MECÁNICAS

Para la elaboración de los morteros fabricados a partir de las mezclas de cemento pórtland con zeolita natural del yacimiento *Escalerillas*, se preparó la siguiente proporción: cemento pórtland (75% = 375 gramos) y zeolita natural (25% = 125 gramos). De la dosificación mencionada se obtuvo una masa total de 500 gramos de cemento-zeolita natural, de la cual sólo se emplearon 450 gramos (UNE-EN 196-1:2005) para la fabricación y enmoldado de los morteros, en una mezcla final con arena y agua normalizadas.

Los valores de las resistencias mecánicas destacan un incremento normal para las muestras estudiadas. La reactividad puzolánica de la zeolita natural muestra mayor eficiencia en la reacción hidráulica en esos períodos, y es testimonio de la influencia producida por su composición química, en relación con el cemento de referencia (tablas 42 y 43 y figura 103).

El cemento de referencia (CEMREF) arroja valores de resistencias superiores a los de la zeolita, lo que representa una situación normal (tabla 44); sin embargo, la diferencia observada en la resistencia no es muy marcada, si se tiene en cuenta la lenta reactividad inicial de las puzolanas.

Tabla 43. Resultados de los ensayos de resistencias a flexión y a compresión para diferentes períodos de tiempo (Fuente: Costafreda, J.L., 2011).

TABLA 43. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE RESISTENCIAS A FLEXIÓN Y A COMPRESIÓN PARA DIFERENTES PERÍODOS DE TIEMPO

MUESTRA	Períodos (días)	Resultados a flexión (Mpa)	Resultados a compresión (Mpa)
Zeolita yacimiento Escalerillas	7	5,4	27,9
	28	8,0	50,4
	90	8,3	59,1
CEMREF	7	7,9	41,6
	28	9,0	55,2
	90	8,2	66,1

NORMA: UNE-EN 196-3: 2005

Figura 103. Evolución comparativa de las resistencias mecánicas en el tiempo (Fuente: Costafreda, J.L., 2011).

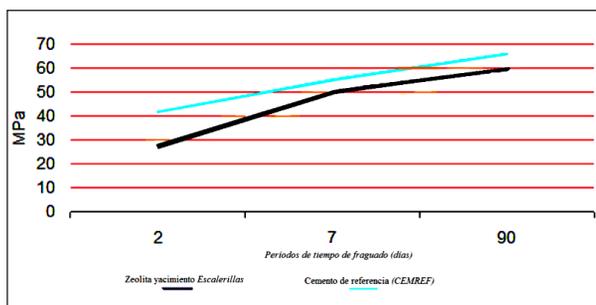


Tabla 44. Exigencias mecánicas y físicas para diferentes clases de cementos de acuerdo con sus resistencias iniciales y normales (UNE EN 196-1:2005).

El índice de actividad resistente (IAR) aportado por la muestra de zeolita estudiada, es positivo si se le compara con el 75% del valor de resistencia mecánica a compresión del cemento de referencia (55,2 Mpa) (tabla 43), en un período de 28 días (tabla 45).

TABLA 44. EXIGENCIAS MECÁNICAS Y FÍSICAS PARA DIFERENTES CLASES DE CEMENTOS DE ACUERDO CON SUS RESISTENCIAS INICIALES Y NORMALES (UNE EN 196-1:2005)

Clase de Resistencia	Resistencia a compresión Mpa				Tiempo de principio de fraguado (min)	Expansión (mm)
	Resistencia inicial		Resistencia normal			
	2 días	7 días	28 días			
32,5 N	-	≥16,0	≥32,5	≤52,5	≥75	
32,5 R	≥10,0	-				
42,5 N	≥10,0	-	≥42,5	≤62,5	≥60	≤10
42,5 R	≥20,0	-				
52,5 N	≥20,0	-	≥52,5	-	≥45	
52,5 R	≥30,0	-				

NORMAS: UNE EN 196-1:2005 y UNE-EN 196-3: 2005.

Tabla 45. Índice de actividad resistente de la muestra de zeolita natural para un período de fraguado de 28 días, en relación al 75% del valor de resistencia mecánica del cemento de referencia (Fuente: Costafreda, J.L., 2011).

El peso de las probetas elaboradas con zeolita en relación con la probeta de cemento varía dentro de un amplio margen (tabla 46 y figura 104). Esta comparación permite apreciar la importancia y efectividad de estos minerales, cuya baja densidad aporta grandes ventajas en la fabricación de estructuras sumamente ligeras.

TABLA 45. ÍNDICE DE ACTIVIDAD RESISTENTE DE LA MUESTRA DE ZEOLITA NATURAL PARA UN PERÍODO DE FRAGUADO DE 28 DÍAS, EN RELACIÓN AL 75% DEL VALOR DE RESISTENCIA MECÁNICA DEL CEMENTO DE REFERENCIA

Muestra	Rc 28 días Mpa	IAR (%)
Zeolita yacimiento Escalerillas	50,4	91,3
CEMREF	55,2	-

NORMAS: UNE-EN 196-1: 2005; UNE 80303-1:2001 y UNE 80303-2:2001.

Figura 104. Comparación entre los distintos grados de incremento del peso de las probetas de morteros en diferentes períodos de tiempo (Fuente: Costafreda, J.L., 2011).

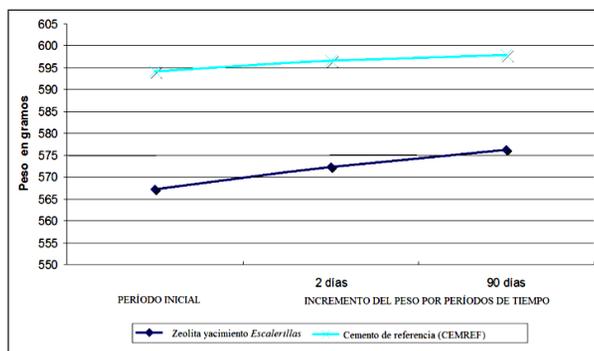


Tabla 46. Evolución del peso de las probetas de morteros con zeolita y cemento puro para diferentes períodos (Fuente: Costafreda, J.L., 2011).

TABLA 46. EVOLUCIÓN DEL PESO DE LAS PROBETAS DE MORTEROS CON ZEOLITA Y CEMENTO PURO PARA DIFERENTES PERÍODOS

MUESTRA	Peso promedio inicial (g)	Peso promedio (7 días) (g)	Peso promedio (90 días) (g)
Zeolita yacimiento Escalerillas	567,19	572,37	576,33
CEMREF	594,19	596,6	597,92

NORMA: UNE-EN 196-1: 2005

Para comprobar la relación que existe entre la granulometría y la reactividad puzolánica en beneficio de los tipos de cementos que se pretenden fabricar, se eligieron tres grupos diferentes de muestras de zeolitas naturales de Cuba, de España y de México (tabla 47). Es decir, se pretendió establecer la proporcionalidad que existe entre el diámetro de las partículas de muestras compuestas esencialmente por zeolitas y su comportamiento puzolánico (UNE-EN 933-1:1998 y A1:2006) (Costafreda, J.L., 2011).

La trituración y clasificación granulométrica se efectuó en tres fracciones distintas: 0,080, 0,063 y 0,045 milímetros, quedando demostrado que la superficie específica y la puzolanidad aumentan de forma directamente proporcional en la medida en que disminuye el diámetro de las partículas. Otros factores, como la composición química, las fases mineralógicas presentes, las propiedades de intercambio iónico y la elevada capacidad de absorción fueron también tomadas en consideración (Costafreda, J.L., 2011).

La finura se determinó con la ayuda del método de permeabilidad al aire (método Blaine) (UNE 80122: 91: EN 196 – 6: 89), en un régimen de temperatura de 20,5°C y una humedad relativa del 50%. En este ensayo se tuvo en cuenta el valor de la densidad, la masa y el volumen de la muestra, y se introdujo un factor de corrección. Otros factores considerados fueron la temperatura ambiental (°C) y el tiempo medido en segundos (tabla 47).

A primera vista se observa que las densidades de los tres grupos de muestras son muy cercanas, aunque vale destacar un ligero aumento en las muestras procedentes de México (tabla 47), condicionado por su mayor capacidad de absorción (33,22%) y por tanto de saturación (Costafreda, J.L. *et al.* 2011).

Tabla 47. Resultados del cálculo de la masa, volumen, densidad y superficie específica de algunas menas de zeolitas pertenecientes a distintos ambientes de yacencia (Fuente: Costafreda, J.L. *et al.* 2011).

TABLA 47. RESULTADOS DEL CÁLCULO DE LA MASA, VOLUMEN, DENSIDAD Y SUPERFICIE ESPECÍFICA DE ALGUNAS MENAS DE ZEOLITAS PERTENECIENTES A DISTINTOS AMBIENTES DE YACENCIA

YACIMIENTO SAN JOSÉ LOS ESCULLOS, CABO DE GATA, ESPAÑA

MUESTRA	MUESTRA 1	MUESTRA 2	MUESTRA 3
Fracción tamiz (mm)	0,080	0,063	0,045
Masa m (g)	21,504	17,6332	20,903
Volumen V (cm ³)	8,655	7,0683	8,424
Densidad m/V (g/cm ³)	2,48	2,49	2,48
Superficie específica (g/cm ²)	8362	8369	8400

YACIMIENTO LOMA BLANCA, SAN ANDRÉS, HOLGUÍN, CUBA

MUESTRA	MUESTRA 1	MUESTRA 2	MUESTRA 3
Fracción tamiz (mm)	0,080	0,063	0,045
Masa m (g)	16,1591	21,1242	18,0043
Volumen V (cm ³)	6,4636	8,5178	7,2306
Densidad m/V (g/cm ³)	2,50	2,48	2,49
Superficie específica (g/cm ²)	8335	8428	8565

YACIMIENTO ESCALERILLAS, SAN LUIS POTOSÍ, MÉXICO

MUESTRA	MUESTRA 1	MUESTRA 2	MUESTRA 3
Fracción tamiz (mm)	0,080	0,063	0,045
Masa m (g)	18,1571	20,7425	14,9242
Volumen V (cm ³)	7,1204	8,1588	5,8248
Densidad m/V (g/cm ³)	2,55	2,54	2,56
Superficie específica (g/cm ²)	8840	8865	8907

Un rasgo a destacar es la dependencia del grado de trituración y la superficie específica de las partículas, aspecto que se hace evidente en los análisis mediante un aumento de este valor en la medida en que la muestra es más fina (0,045 milímetros). De forma general, los valores de la superficie específica para minerales del grupo de las zeolitas se consideran altos a partir de los 1.000 g/cm². Los resultados obtenidos para los especímenes mostrados en la tabla 47 superan ampliamente ese valor de referencia.

Por su parte, los índices de puzolanidad calculados son aceptables, tanto a 7 como a 15 días. De acuerdo con los resultados que se muestran en

la tabla 48, las zeolitas analizadas se consideran puzolanas con toda propiedad. Así, pues, en los resultados obtenidos del ensayo químico de puzolanidad (UNE-EN 196-5:2006) se corrobora la correspondencia entre la fracción granulométrica y los índices de puzolanidad; es decir, mientras más fina es la partícula mayor es la reactividad en la disolución de hidróxido de calcio (tabla 48 y figura 105 a y b).

Tabla 48. Resultados del análisis químico de puzolanidad a 7 y 15 días (UNE-EN 196-5:2006) (Fuente: Costafreda, J.L. *et al.* 2011).

TABLA 48. RESULTADOS DEL ANÁLISIS QUÍMICO DE PUZOLANICIDAD A 7 Y 15 DÍAS

A 7 DÍAS			
MUESTRA	CONCENTRACIÓN iones hidroxilo mmol/l	CONCENTRACIÓN Óxido de calcio mmol/l	RESULTADO PUZOLANICIDAD
Muestra-1 España*	44,2	6,1	Positiva
Muestra-2 España **	45,0	6,0	Positiva
Muestra-3 España ***	46,9	5,2	Positiva
Muestra-1 Cuba *	36,4	8,6	Positiva
Muestra-2 Cuba **	36,6	8,5	Positiva
Muestra-3 Cuba ***	36,6	8,2	Positiva
Muestra-1 México *	37,9	7,7	Positiva
Muestra-2 México **	37,9	7,7	Positiva
Muestra-3 México ***	38,5	7,4	Positiva
A 15 DÍAS			
MUESTRA	CONCENTRACIÓN iones hidroxilo mmol/l	CONCENTRACIÓN Óxido de calcio mmol/l	RESULTADO PUZOLANICIDAD
Muestra-1 España*	48,5	4,6	Positiva
Muestra-2 España **	48,7	4,6	Positiva
Muestra-3 España ***	52,0	4,2	Positiva
Muestra-1 Cuba *	39,7	7,7	Positiva
Muestra-2 Cuba **	39,7	7,4	Positiva
Muestra-3 Cuba ***	39,9	6,6	Positiva
Muestra-1 México *	43,2	6,3	Positiva
Muestra-2 México **	43,8	6,1	Positiva
Muestra-3 México ***	44,8	5,7	Positiva

* Fracción= 0,080 mm / ** fracción= 0,063 mm / *** fracción= 0,045

La reacción puzolánica representa un proceso multietapas en la interfase sólido-líquido (disolución sobresaturada en hidróxido de calcio + cemento + puzolana), que se inicia con la difusión de iones Ca^{2+} a través de la misma (Rabilero, A., 1988). Estos iones son fuertemente atraídos y fisosorbidos por las finísimas partículas de puzolanas, con granulometrías 0,080, 0,063 y 0,045 milímetros (tabla 48). La atracción se produce mediante débiles enlaces de *Van der Waals*. Las velocidades de difusión de los iones Ca^{2+} dependen de varios factores, como la concentración de la disolución, el carácter y las velocidades de las reacciones, así como de la naturaleza y del estado de las puzolanas (Costafreda, J.L. *et al.* 2011).

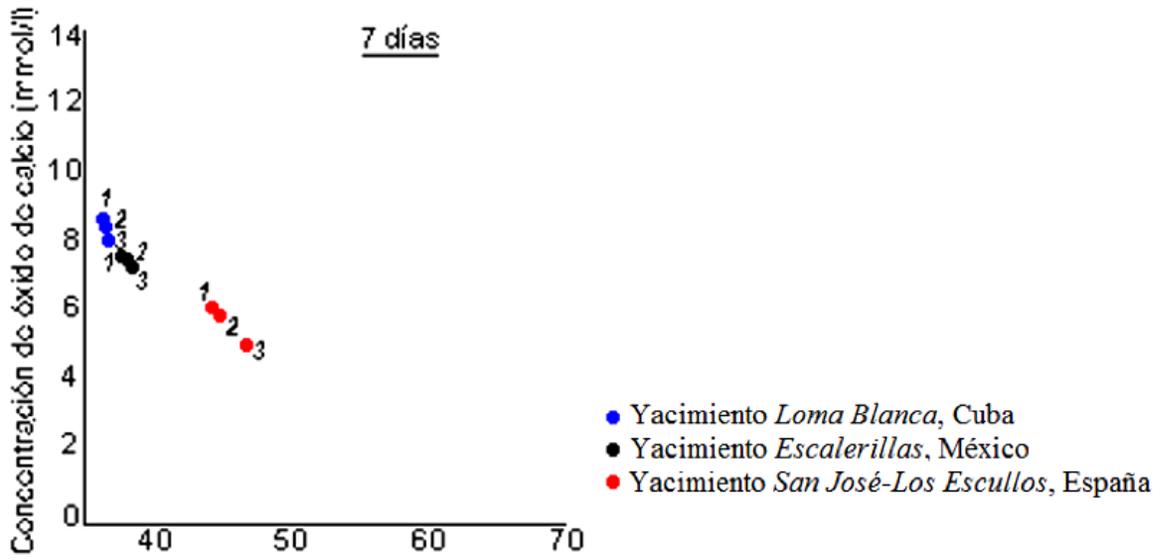
El proceso de quimisorción está propiciado por múltiples factores intrínsecos de las zeolitas naturales, entre los que se mencionan su gran superficie activa externa, propiciada por el grado de trituración y su constitución porosa, su típica estructura interna conformada por jaulas, poros y canales, su inherente capacidad para intercambiar iones y su permanente tendencia a la absorción.

En la figura 105 a y b se observa poca diferencia entre los índices de puzolanidad de las muestras con fracciones de 0,080 y 0,063 milímetros; sin embargo, esta diferencia aumenta sensiblemente en la fracción de 0,045 milímetros.

Vale destacar la gran capacidad de absorción de las zeolitas naturales procedentes de los yacimientos *Escalerillas* (México) y *Loma Blanca* (Cuba), que supera el 30 y el 12%, respectivamente (Costafreda, J.L. *et al.* 2011). Asimismo, son especies minerales que exhiben un alto grado de pureza, al punto de ser prácticamente monominerales; siendo notable, por añadidura, su elevada superficie específica.

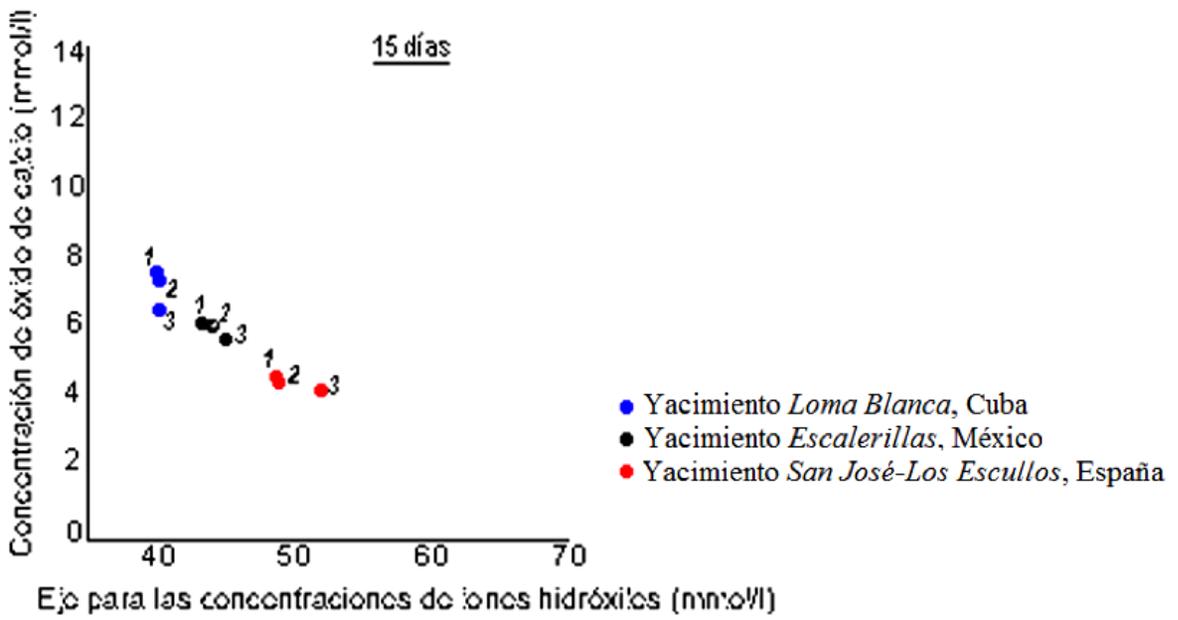
La interpretación adecuada y cuidadosa del índice de puzolanidad de las zeolitas naturales puede devenir en una herramienta inapreciable para prever el comportamiento de los fraguados, las consistencias y las resistencias de morteros y hormigones (Costafreda, J.L., 2008).

Figura 105 a y b. Variación de los índices de puzolanidad a diferentes tiempos (Fuente: Costafreda, J.L., 2011).



Eje para las concentraciones de iones hidróxilos (mmol/l)

a



Eje para las concentraciones de iones hidróxilos (mmol/l)

b

BIBLIOGRAFÍA

- Anuario Estadístico de la Minería Mexicana Ampliada 2011, Versión 2012. (Servicio Geológico Mexicano).
- Calderón, M. (2004). Mineralogía, petrografía y química de las rocas volcánicas zeolitizadas del Estado de Oaxaca: implicación económica. *Tesis maestría*. Escuela Superior de Ingeniería y Arquitectura Unidad Ticomán, IPN., Octubre 2004.
- Canet, C. y Prol-Ledesma, R. (2006). Procesos de mineralización en manantiales hidrotermales submarinos someros. Ejemplos en México. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*. Tomo LVIII, NÚM. 1, 2006, pp. 83-102.
- Centro de Articulación Productiva de la Pequeña Minería de la región Centro Occidente, A.C. (CAPPMRCO, AC): Perfil de pórfido, ónix, cantera, zeolita y yeso en el Estado de SLP, Noviembre 2006.
- Consejo de Recursos Minerales (IRM) y H. 2004. Ayuntamientos de San Luis Potosí: Inventario físico de los recursos minerales del Municipio de San Luis Potosí. Diciembre 2004.
- Costafreda, J.L. (2008). Geología, caracterización y aplicaciones de las rocas zeolíticas del complejo volcánico de Cabo de Gata (Almería). *Tesis Doctoral*. Universidad Politécnica de Madrid: 515 pp.
- Costafreda, J.L. y Calvo, B. (2009). Valoración de la calidad de algunos áridos a partir de la interpretación de sus propiedades puzolánicas. *II Congreso Nacional de Áridos. Valencia. España*. ISBN: 978-84-935279-4-5: pp. 135-138.
- Costafreda, J.L. (2011). Granulometría y reacción puzolánica. *IV Convención Cubana de Ciencias de la Tierra*. Geociencias 2011. La Habana, Cuba. Págs. 9.
- Costafreda, J.L., Díaz, J.J y Calvo, B. (2011). Propiedades físicas, mecánicas y químicas de algunas zeolitas naturales procedentes de México, Cuba y España. *IV Convención Cubana de Ciencias de la Tierra. Geociencias 2011. La Habana, Cuba*. Págs. 9.
- Flores, E. (2005). Las Zeolitas Naturales en México: tecnología e investigación. AIMMGM XXVI Convención Internacional de Minería, Veracruz, 2005.
- Flores, J.L. (2012). Evaluación de las propiedades de adsorción de zeolitas naturales mexicanas. *Tesis doctoral*. UAM, México.
- García, C. y Velásquez, A. (2004). Zeolitas de Oaxaca: características mineralógicas y morfológicas. Inifap, Pub. Técnica n°1. ISSN 1405-1419., 2004.
- La ciencia para todos. Fondo de Cultura Económica, 1997. ISBN 968-16-5257-6
- Mengelle, J. (2012). El Sistema Hidrotermal Fósil de Caopas, Zacatecas. Escuela Superior de Ingeniería y Arquitectura. Unidad Ticomán (IPN).
- Mumpton, F. (1973). First Reported Occurrence of Zeolites in Sedimentary Rocks of Mexico. *American Mineralogist*, 28, 287.
- Novo, R. y Martínez, J.A. (2009). Aprovechamiento integral de recursos minerales: zeolitas de Escalerillas (San Luis Potosí): pp. 63-72.
- Olguín, M. (1999). Zeolitas características y propiedades. *Conferencia 1º Congreso Mexicano de zeolitas Naturales, 15-18 de Noviembre, Oaxaca*.
- O' Nelly, R. y Hill, R. (2001). Guía para la durabilidad del hormigón. Comité ACI 201.2R: 59 pp.

Ostrooumov, M. (2003). Zeolitas de México: Diversidad mineralógica y aplicaciones. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.

Panorama Minero del Estado de San Luis Potosí. Gobierno Federal, Servicio Geológico Mexicano y Coordinación General de Minería. Septiembre 2011.

Rabilero, A. (1988). Las puzolanas. Cinética de reacciones. Editorial Oriente. Santiago de Cuba. 114 pp.

SEGEOMEX (Servicio Geológico de México). Localizado en Fray Diego de la Magdalena N° 1065 Col. Las Águilas, C.P. 78260, San Luis Potosí, S.L.P.

SEGEOMEX (Servicio Geológico de México). Inventario físico de los recursos minerales del municipio Villa de Reyes, S.L.P. Noviembre 2006.

Servin, L. (2005). Metalurgia de Minerales no Metálicos. México. 2005. Disponible en Internet: <http://www.monografias.com/trabajos/zeolitas/zeolitas.shtml#top>.

UNE-EN 196-1: 2005. Métodos de ensayo de cementos. Parte 1: Determinación de resistencias mecánicas.

UNE-EN 196-2: 2006. Métodos de ensayo de cementos. Parte 2: Análisis químico de cementos. Determinación de la SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃, CaO, MgO, residuo insoluble de HCl y KOH, contenido en sulfatos y CaO reactiva.

UNE-EN 196-3: 2005. Determinación del tiempo de fraguado y de la estabilidad de volumen.

UNE-EN 196-5: 2006. Métodos de ensayo de cementos. Parte 5: Ensayo de puzolanidad para cementos puzolánicos.

UNE-EN 197-1: 2000 Cemento. Parte 1: Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes.

UNE-EN 451-1: 2006. Métodos de ensayo de cenizas volantes. Parte 1: Determinación del contenido de óxido de calcio libre.

UNE-EN 933-1:1998 y UNE-EN 933-1:1998/A1:2006. Ensayos para determinar las propiedades geométricas de los áridos. Parte 1: Determinación de la granulometría de las partículas. Métodos del tamizado.

UNE-EN 1097-6:2001 y UNE-EN 1097-6:2001/A1:2006. Ensayos para determinar las propiedades mecánicas y físicas de los áridos. Parte 6: Determinación de la densidad de partículas y la absorción de agua.

UNE-EN 1916:2003. Absorción de agua.

UNE-EN 13139:2002. Áridos para morteros.

UNE 80122: 91: EN 196 – 6: 89. Métodos de ensayo de cementos. Determinación de la finura.

UNE 80225:1993. Métodos de ensayo de cementos. Análisis químico. Determinación del dióxido de silicio (SiO₂) reactivo en los cementos, en las puzolanas y en las cenizas volantes.

UNE 80303-1: 2001. Cementos con características adicionales. Parte 1: Cementos resistentes a los sulfatos.

UNE 80303-2: 2001. Cementos con características adicionales. Parte 2: Cementos resistentes al agua de mar.

UNE 80304: 2006. Cálculo de la composición potencial del clínker pòrtland.

LAS ZEOLITAS NATURALES EN OTROS PAÍSES DE IBEROAMÉRICA

INTRODUCCIÓN

Jorge Luis Costafreda Mustelier
Fundación Gómez Pardo
Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas y Energía
Universidad Politécnica de Madrid (España)

Domingo Alfonso Martín Sánchez
Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas y Energía
Departamento de Ingeniería Geológica y Minera
Universidad Politécnica de Madrid (España)

Jorge Luis Costafreda Velázquez
Universidad de Holguín
Departamento de Construcciones
(Cuba)

Es voluntad expresa de los autores presentar este capítulo adicional para hacer mención a los países que no han aportado información, a pesar de las repetidas solicitudes formuladas, ya que existe en ellos una serie de indicios geológicos indirectos muy valiosos para la posible planificación de trabajos de prospección encaminados a la detección de yacimientos de zeolitas naturales.

Impera la certeza de que los breves detalles que se brindan aquí servirán de modesta ayuda a los geólogos, o cuanto menos serán el medio para sensibilizar a las autoridades de los servicios geológicos y mineros de estos países; siendo el principal fin para fomentar los proyectos dirigidos al descubrimiento, estudio detallado y aprovechamiento de los yacimientos e indicios de rocas zeolitizadas. La difusión de esos trabajos, mediante programas de ofertas razonables y bien dirigidas por parte de las administraciones, será

de un valor insustituible a la hora de conocer las inmensas posibilidades de uso que ofrecen estos recursos naturales.

Hay dos grandes razones para insistir en ello. La primera de ellas es la semejanza que presenta la geología de la región central y suramericana, influenciada en su totalidad por los procesos volcánicos y sísmicos que caracterizan el llamado *cinturón de fuego* del Océano Pacífico, con una extensión aproximada de 40.000 kilómetros, que afecta también a Norteamérica. Prácticamente todos los países de estos continentes están marcados por esos procesos, mencionándose entre ellos a Chile, Argentina, Bolivia, Perú, Ecuador, Colombia, Panamá, Costa Rica, Nicaragua, El Salvador, Honduras, Guatemala, México, Estados Unidos y Canadá; sin contar los territorios más orientales, como Rusia, Japón, Taiwán, Filipinas, Indonesia, Papúa Nueva Guinea y Nueva Zelanda.

Los materiales aportados por las erupciones volcánicas, fundamentalmente las cenizas, lapilli, cineritas, tobas vítreas, ignimbritas, vidrios volcánicos, ciertos tipos de piroclastos, incluso los flujos de lavas que se solidifican rápidamente al entrar en contacto con las aguas frías de los ecosistemas lacustres, fluviales y marinos, constituyen las principales fuentes primarias de formación de yacimientos de zeolitas; según se establece en los diferentes modelos descritos en los capítulos precedentes de esta obra. Estos criterios merecen ser revisados y comprobados, pues cabe la posibilidad de encontrar manifestaciones e indicios de distintas variedades y naturaleza genética. Los modelos de yacimientos establecidos a nivel mundial se adaptan bastante bien a los escenarios geológicos de esta parte del planeta.

La segunda razón tiene que ver con la profunda implicación que estos países tuvieron durante más de una década en los trabajos propuestos por la Red del Programa CYTED, mediante la cual se fortalecieron las relaciones entre investigadores del campo de los Minerales y Rocas Industriales. Los detalles sobre las actividades de esta Red han sido descritos en la introducción de esta obra.

Las zeolitas naturales, como materia prima de singular importancia, tuvo tal protagonismo en esta Red que su difusión llamó la atención de muchos países europeos, como Bélgica, Hungría y Alemania. Cuba, España y Ecuador fueron, a partir de entonces, los pioneros en utilizar la zeolita natural en la fabricación de cementos puzolánicos. Los investigadores españoles se especializaron en la sustitución de porciones significativas de cemento pórtland por zeolita en las mezclas de morteros y hormigones (Costafreda, J.L., 2008) y establecieron la eficacia de las tobas vítreas de composición dacítica en estas sustituciones (Calvo, B. *et al.* 2005; Costafreda, J.L., 2008). Hace relativamente poco propusieron la sustitución del yeso, como regulador del proceso de fraguado, por zeolita en el clínker del cemento pórtland (Aranzazu, M. *et al.* 2011).

Apelando a ese despliegue de conocimientos, los autores de este capítulo hacen un llamado a los geólogos, ingenieros, tecnólogos, geofísicos y funcionarios de las empresas públicas y privadas de estos países para que brinden su apoyo a las investigaciones relacionadas con estos recursos tan versátiles y abundantes en la corteza terrestre.

PERSPECTIVAS POR PAÍSES

BOLIVIA:

Las condiciones geológicas de Bolivia le confieren una indudable perspectiva para realizar investigaciones encaminadas al descubrimiento de yacimientos e indicios de zeolitas naturales (Montes de Oca, I. *et al.* 1997). La actividad de un gran número de estratovolcanes, como el Nevado Sajama, el Licancabur, Acotango y el Ollagüe, aportaron durante el Paleógeno y el Neógeno grandes volúmenes de lavas, tobas, ignimbritas y cineritas que se depositaron e interdigitaron con conglomerados, areniscas y arcillas continentales en la llamada Fosa Altiplánica, alcanzando potencias de más de diez mil metros.

En las cordilleras Oriental y Occidental existen litologías volcánicas cuya erosión facilita el aporte de sedimentos a las innumerables cuencas intramontanas de este país, como las del altiplano y las llanuras Chaco-Benianas (Montes de Oca, I. *et al.* 1997).

El gran espesor de sedimentos acumulados en estos depocentros puede inferir el desencadenamiento de procesos diagenéticos formadores de zeolitas naturales. No se tiene noticia alguna sobre el desarrollo de proyectos de investigación recientes que describan posibles yacimientos de estos recursos.

COSTA RICA:

En el ambiente geológico de Costa Rica predominan las rocas volcánicas que componen el llamado Orógeno Sur, las cuales tienen asignada una edad Cretácico Superior, y suelen estar asociadas espacialmente con sedimentos del Terciario. La erosión de los edificios volcánicos y regiones elevadas, como las mesetas de Santa Rosa, que se extienden desde Cañas hasta la frontera con Nicaragua, ha producido ingentes volúmenes de materiales de composición dacítica que se han depositado ininterrumpidamente en las llamadas depresiones internas, como las de El Arenal, Volcánica Central, El General y Coto Brus. Las grandes llanuras y valles intramontanos también desempeñan un gran papel como cuencas receptoras o depocentros (Alvarado, F., 2007).

A pesar de su naturaleza geológica, apropiada en apariencia para la formación de yacimientos de zeolitas naturales, este país no cuenta con estudios sistemáticos ni informes sobre sus usos y sus reservas. No obstante, cerca de la frontera con Panamá, en los enclaves geológicos donde afloran las tobas terciarias en el corte del río Chiriquí, se ha descrito puntualmente la presencia de zeolitas de variedad clinoptilolita (Alvarado, F., 1997).

EL SALVADOR:

Desde el punto de vista geológico, El Salvador es un país donde pueden darse las condiciones naturales necesarias para localizar indicios de zeolitas naturales. La formación del orógeno volcánico salvadoreño se inició en el Pleistoceno y se mantiene activo en la actualidad, y está caracterizado por una alternancia de erupciones explosivas y tranquilas (Rose, W.I., 2004).

En contraste con las zonas morfológicamente elevadas, compuestas por estratovolcanes, existen fosas tectónicas o grabens que actúan como receptores de sedimentos procedentes del orógeno, que consisten principalmente en lavas, piroclastos, aglomerados y productos finos retrabajados de naturaleza riolítica, dacítica, andesítica, basáltica y tobácea (Rose, W.I., 2004).

Cerca del 95% del territorio de El Salvador está constituido por rocas de naturaleza volcánica, con potencias superiores a los 1.500 metros. Sin embargo, no se conoce información alguna que describa la existencia de yacimientos, indicios o manifestaciones de zeolitas en este territorio.

GUATEMALA:

Una notable orografía volcánica, compuesta por cerca de doscientos ochenta y ocho estratovolcanes, perfila el territorio guatemalteco, aunque la denominada Federación Nacional de Andinismo, coincidiendo con el Instituto Geográfico Nacional, sólo reconoce como tales a una treintena (Quiñonez, F.J., *et al.* 2013).

Además de las formaciones litológicas compuestas por rocas cristalinas y sedimentarias de edad Paleozoico y Mesozoico, existen secuencias de rocas volcánicas que se formaron en el Terciario, y continúan haciéndolo gracias a la actividad ígnea contemporánea. La presencia de cuencas importantes como El Petén, de cincuenta kilómetros de anchura, facilita la recepción de sedimentos volcánicos en pleno proceso de diagénesis y transformación en niveles de zeolitas naturales (Quiñonez, F.J., *et al.* 2013).

A pesar de la realización de algunos trabajos puntuales, encaminados a la evaluación de materiales de naturaleza volcánica para la producción de cementos puzolánicos (Quiñonez, F.J., *et al.* 2013), Guatemala no ofrece actualmente ningún dato oficial sobre la existencia de yacimientos de zeolitas naturales.

Se recomienda un reconocimiento geológico a gran escala con campañas de laboratorio que garanticen la correcta localización y caracterización de estos materiales.

HONDURAS:

Las manifestaciones de rocas zeolitizadas en Honduras se reducen a unos pocos indicios detectados por la Dirección Ejecutiva de Fomento a la Minería (DEFOMIN), registrados en el Inventario Minero Nacional. Sin embargo, no existe aún un registro definitivo que compile los detalles sobre la composición química, mineralógica, morfológica y sus posibles aplicaciones.

Los primeros pasos dados para satisfacer estas carencias tuvieron lugar en febrero de 2007, a través de los trabajos desarrollados por la ingeniera Gisella Cardona en el Departamento de La Paz, Municipio de Mercedes de Oriente, en la Comunidad de Aguas Calientes (Hoja Cartográfica N° 26574) (Cardona, G., 2007).

Los primeros trabajos de campo se realizaron en los afloramientos del Río Venado (397015 E, 1537492 N), donde se reconocieron manifestaciones e indicios de zeolitización en aglomerados de composición andesítica y traquiandesítica, de textura porfídica a criptocristalina; también en tobas y materiales clásticos heterogranulares de diámetros variables, con buzamientos suaves hacia el sureste (Cardona, G., 2007).

El objetivo fundamental de esta campaña de campo fue ratificar la existencia de mineralización zeolítica in situ, que sentaría las bases para la elaboración de guías de prospección que posteriormente se aplicarían en zonas aledañas con similar litología.

Un segundo objetivo fue la puesta a punto de los valores cualitativos de las menas de zeolitas en aplicaciones específicas, como el tratamiento de agua, en la agricultura, la mejora de cementos, morteros y hormigones, entre otras.

Los ensayos de laboratorio fueron realizados en España, pero desafortunadamente ninguna de las muestras, analizadas con fluorescencia de rayos X y difracción de rayos X, aportó resultados positivos en cuanto a contenidos de zeolitas, lo que demuestra una planificación insuficiente de los trabajos de campo y de muestreos.

NICARAGUA:

En los terrenos del territorio nicaragüense yacen materiales paleozoicos y cuaternarios, estos últimos producidos a partir de la actividad volcánica intensa que caracteriza Centroamérica. El Terciario fue escenario de un volcanismo cuyos productos cubrieron prácticamente todo el territorio. El gran volumen de rocas volcánicas formadas a cuenta de este proceso está agrupado dentro de las *formaciones Coyol, Matagalpa y Pre-Matagalpa* (Rizo, F., 2015).

Dentro de las litologías volcánicas están las ignimbritas de la *Formación Tamarindo* y otros materiales piroclásticos de la *Formación La Sierra*, que representan la culminación del volcanismo del Terciario tardío (Rizo, F., 2015).

Es posible inferir que el territorio de Nicaragua ofrece posibilidades desde el punto de vista geológico, geomorfológico y tectónico para llevar a cabo estudios de reconocimiento y prospección encaminados al hallazgo de yacimientos y manifestaciones de zeolitas naturales. La existencia de varias cuencas de sedimentación, como las que se agrupan dentro de las llamadas Provincias Geológicas del Pacífico, la Fosa Tectónica de Nicaragua y la Cuenca de Sedimentación de la Costa Oriental, son sin duda los mejores ejemplos de depocentros de los productos volcánicos procedentes de la Provincia Volcánica del centro de Nicaragua.

Yacimientos de tipo diagenéticos y de geoautoclasivos podrían haberse formado en estos escenarios geológicos.

PANAMÁ:

En la parte oriental de Panamá se encuentra un complejo de rocas volcánicas compuestas por lavas, tobas y aglomerados de edad Cretácico Superior, Terciario Inferior y Cuaternario (MICI, 1990). La mayoría de estas rocas volcánicas se emplazaron en el Cretácico Superior, pero actualmente sigue activo un magmatismo cuyas lavas se interdigitan con secuencias sedimentarias, compuestas por lutitas, areniscas y calizas de edad Cuaternario. El quimismo de las lavas es andesítico y basáltico, y sus emisiones se manifiestan ocasionalmente como eventos explosivos, dando lugar a las ignimbritas de la parte central del país (MICI, 1990).

En el territorio de Panamá, como se ha visto en otros países aledaños, se ha desarrollado un complejo de fallas a través de cuyos planos han tenido lugar movimientos verticales de bloques independientes, formando grabens, como el de Bayano, el de Chucunaque y el de Tuira; y pilares tectónicos bien diferenciados, entre los que descuellan el de San Blas, al este, y el Jaqué-Pirre, al oeste. Los grabens han servido como puntos de recepción de materiales volcanosedimentarios procedentes de los macizos con estructura de horst y de los orógenos vecinos (MICI, 1990).

La presencia de estas grandes cuencas y del complejo disyuntivo activo que caracteriza la geología de Panamá, debe tenerse en cuenta a la hora de planificar las campañas geológicas y el muestreo, ya que estos rasgos pueden indicar la existencia de yacimientos de zeolitas naturales de génesis variadas. Por ejemplo, es factible localizar yacimientos e indicios relacionados con los procesos diagenéticos, metamórficos de enterramiento, metamorfismo de contacto, hidrotermales y de geoclastos (Gottardi, G., 1989).

Sin embargo, no se tiene conocimiento sobre posibles trabajos de investigación ni inventarios realizados por la Administración del Estado o compañías privadas.

PARAGUAY:

En la geología de Paraguay no se destacan zonas con grandes perspectivas para la prospección y estudio de las zeolitas naturales (MICI, 1990). Sólo podrían considerarse los grandes derrames y coladas basálticas que ascendieron a través de fisuras profundas hasta alcanzar la superficie terrestre durante el Mesozoico Medio y Superior, formando lo que se conoce con el nombre de Trapp del Paraná (Palmieri, J., *et al.* 1982; Palmieri, J., 1982-b).

No se menciona la existencia de zeolitas en este escenario, aunque de haberlas tal vez podrían estar asociadas a un proceso de neoformación secundaria de poca importancia industrial, circunscrito a los niveles brechosos y a las vacuolas y amígdulas propias de las formaciones basálticas. Otro mecanismo de formación de zeolitas a escala global, en esta litología, sería mediante los procesos de zeolitización, albitización y esmectización de las plagioclasas, que pueden producir cantidades anómalas de sodio y magnesio, cuya presencia da lugar, simultáneamente, a las zeolitas y a las esmectitas (Costafreda, J.L., 2008).

De forma diferente, también podría formarse zeolita, como la analcima, a partir de la saussuritización y la albitización de las plagioclasas cálcicas, fundamentalmente labradorita y bitownita, que entran en la composición mineralógica del gabro alcalino (Costafreda, J.L., 2008), como el que yace en los cerros Corá, Sarambí y Guazú, en Sapucaí, Caballero, Acahay, entre otros (Palmieri, J., *et al.* 1982; Palmieri, J., 1982-b).

PERÚ:

En Perú no se conocen yacimientos de rocas zeolitizadas dignos de mención. El descubrimiento de zeolitas más reciente tuvo lugar en el año 2006 por investigadores de la Universidad Nacional de Salta, durante la prospección de boratos en Jancuyo, Departamento de Puno, al sureste de Perú (Alonso, R. *et al.* 2006).

El ambiente geológico es de tipo sedimentario lacustre, que al desecarse formó niveles de evaporitas en el Neógeno, originando cristales de zeolitas en paragénesis con yeso en una sección estratigráfica de lo que se conoce como *Formación Maure*, una unidad volcanoclástica de edad Mioceno (Alonso, R. *et al.* 2006).

La litología restante está compuesta por tobas, conglomerados de origen volcánico, cenizas, arcillas y areniscas, todas ellas interestratificadas con finas capas de ignimbritas.

La variedad de zeolita detectada es heulandita, la cual aparece en forma de agregados cristalinos incoloros, de brillo vítreo y textura idiomórfica, con hábito tabular de hasta 130 μm ; están relacionados con calcita en pequeñas geodas (Alonso, R. *et al.* 2006).

La formación de la zeolita puede estar relacionada con procesos diagenéticos y de geoautoclave.

Algunos países como México y Turquía, han empleado las zeolitas como índices de prospección de los yacimientos e indicios de boratos (Alonso, R. *et al.* 2006).

No se tiene otra referencia acerca de actividades relacionadas con la prospección y explotación de zeolitas naturales en Perú.

PORTUGAL:

En Portugal no se cuenta con registros de manifestaciones e indicios prometedores de zeolitas naturales. Escasos informes (Vidinha, J. M. *et al.* 1987) hacen mención esporádica sobre la presencia de zeolita asociada con halita en la fracción fina de los sedimentos de playa y duna, estudiados entre las localidades de Espinho y Torreira. La composición mineralógica de dicha fracción consiste en feldespato K, plagioclasa e illita como las fases principales o mayoritarias; mientras que las fases secundarias están constituidas por anhídrita, ópalo C/T, caolinita y dolomita. Así, parece ser que la asociación mineralógica establecida en estos sedimentos es $\text{An} + \text{Do} + \text{Qz/H} + \text{Ze} + \text{K} + \text{I} + \text{Cl}$.

REPÚBLICA DOMINICANA:

En el escenario geológico de la República Dominicana conviene mencionar las variedades volcánicas y volcanosedimentarias representadas por basaltos efusivos submarinos de la plataforma de Neiba-Baoruco y del valle de San Juan, junto a las lavas, piroclásticas, aglomerados y tobas de edad Cretácico (MGRD, 2004); los cuales son petrológicamente muy parecidos a los agrupados en la *Formación Iberia* (Ib K_1^a - K_2^{cp}), en Holguín, Cuba (Pentelényi, L. *et al.* 1988), y a los litotipos de la *Formación El Cobre* (K_2 - P_2^2), en la Provincia de Santiago de Cuba (Zamorano, J. *et al.* 2000). También son equivalentes a las formaciones basálticas del sur de Haití (MGRD, 2004). La serie sedimentaria está constituida por calizas, margas y calcarenitas.

La presencia de rocas procedentes de la actividad volcánica del arco de isla antillano, puede significar un índice veraz a la hora de considerar la existencia de indicios y manifestaciones de zeolitas naturales en este territorio. Su naturaleza geológica es muy parecida a la del vecino archipiélago cubano, famoso por sus grandes y variados yacimientos de este recurso.

En base a este último argumento, los autores recomiendan dirigir los estudios de reconocimientos geológicos y campañas de prospección al hallazgo de yacimientos de zeolitas naturales según el modelo empleado por los geólogos cubanos.

URUGUAY:

En la parte noroeste del territorio de Uruguay existen afloramientos de lavas basálticas solidificadas, con potencia cercana a los mil metros, que llegaron a la superficie a través de fisuras profundas, y se hallan intercaladas con secuencias de areniscas de génesis eólica. Los basaltos cubren la cuarta parte del país (Fernando, P. *et al.* 1985).

En la *Formación Dolores*, de edad Pleistoceno, yacen lodolitas y areniscas arcillosas asociadas a procesos eólicos. En la *Formación Arequita*, datada como Cretácico Inferior, afloran riolitas y dacitas, mientras que en la *Formación Valle Chico*, de la misma edad, hay sienitas, microsienitas y pórfidos traquíticos. En la *Formación Arapey* afloran coladas de lavas de composición basáltica, intercaladas con areniscas de origen eólico (Fernando, P. *et al.* 1985).

Es posible que los hallazgos de zeolitas naturales en Uruguay no estén del todo descartados ni limitados, si sus rasgos petrológicos son comparados con los de la *Formación Corda*, en la *Cuenca de Parnaíba*, al noreste de Brasil, donde yacen areniscas de génesis sedimentaria y eólica, datadas con edad Mesozoico, que ocupan un área de más de mil kilómetros cuadrados, y con espesores superiores a los treinta metros (Rezende, N., 1997). En este depósito se han formado dos variedades de zeolitas, la estilbita y la laumontita, que cementan a las areniscas.

Se recomienda orientar los posibles estudios futuros según el modelo brasileño.

VENEZUELA:

En Venezuela no son comunes los yacimientos de zeolitas naturales, tampoco su uso es tan popular como sucede con otros países del área del Mar Caribe, como Cuba, que representa uno de los primeros iconos en la investigación tecnológica y aplicada de estos recursos.

A pesar de que la geología de la República Bolivariana de Venezuela promete hasta cierto punto la existencia de estos yacimientos, lo cierto es que hasta la fecha no se ha publicado ningún registro, informe o base de datos que lo consigne. Es posible que no se cuente aún con el conocimiento y se ignore los volúmenes de las posibles reservas.

Si se centra la atención solamente en las rocas de origen volcánico, incluyendo los volcanosedimentos, se deduce que los sitios más adecuados se localizan en el *Estado de Zulia*, específicamente en *El Totumo* y en el flanco oriental de la Sierra de Perijá. Su edad comprende desde el Paleozoico tardío al Triásico (González de Juana, C., 1951-b; González de Juana, *et al.* 1980) (Hackley, P. *et al.* 2006), y consisten en traquitas, riolitas, dacitas, basaltos, tobas brechosas y aglomerados, que ocasionalmente se hallan interdigitados con arcosas de origen volcánico. En las rocas que yacen en la periferia de *El Totumo*, hay evidencias de procesos metasomáticos y de actividad hidrotermal, responsables de la formación de productos secundarios como zeolitas, calcedonia, calcita y clorita, generalmente rellenando vesículas y amígdulas (Hackley, P. *et al.* 2006).

Se debe prestar especial atención a estos terrenos volcánicos, siguiendo el modelo de yacimiento hidrotermal, donde suelen formarse muchas variedades de zeolitas con valor tecnológico, como la mordenita.

BIBLIOGRAFÍA

- Alonso, R.; Ruiz, T. y Quiroga, A. (2006). Hallazgo de zeolitas durante la prospección de boratos en Jancuyo, Departamento de Puno, Perú. *VIII Congreso de Mineralogía y Metalogenia*. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (UBA). Pp. 17-20.
- Alvarado, F. (1997). Zeolitas: aplicaciones industriales y potencial en Costa Rica. Departamento de Ingeniería Geológica, ICE. Págs. 21.
- Aranzazu, M., Costafreda, J.L., Parra, J.L. y Martín, D.A. (2011). Aplicabilidad de las zeolitas como regulador de fraguado. *IX Jornadas Iberoamericanas de Materiales de Construcción*. Quito, Ecuador. Págs. 12.
- Cardona, G. (2007). Evaluación e inventario de indicios de zeolitas en Honduras. Universidad Tecnológica Centroamericana (UNITEC) (Honduras) Pp. 17.
- Costafreda, J.L. (2008). Geología, caracterización y aplicaciones de las rocas zeolíticas del Complejo Volcánico de Cabo de Gata (Almería). *Tesis Doctoral*. Universidad Politécnica de Madrid. 515 pp.
- Denver, P. y Alvarado, F. (2007). Geological map of Costa Rica.
- Fernando, P., Spoturno, J., Heinzen, W. y Rossi, P. (1985). Memoria Explicativa de la Carta Geológica del Uruguay. Escala 1:500.000. Programa Cartografía Geológica del Uruguay. Ministerio de Industria y Energía. Dirección Nacional de Minería y Geología. 97 pp.
- González de Juana, C. (1951-b). Introducción al estudio de la geología en Venezuela. Capítulo III: las formaciones mesozoicas en Los Andes venezolanos y en la subcuenca del Lago de Maracaibo. Capítulo IV: El paleoceno en la subcuenca del Lago de Maracaibo. *Bol. Geol., Caracas*, 1(2): 195-216.
- González de Juana, C., Prurralde, J.M. y Picard, X. (1980). Geología de Venezuela y de sus cuencas petrolíferas. Ediciones Poninves. 1001 pp.
- Hackley, P., Urbani, F., Karlsen, W. y Garrity, C. (2006). Mapa Geológico de Venezuela a Escala 1:750.000. Escuela de Geología, Minas y Geofísica, Universidad Central de Venezuela; Fundación Venezolana de Investigaciones Sismológicas; U.S. Geological Survey.
- Mapa geológico de la República de Panamá (MICI) (1990). Ministerio de Comercio e Industrias.

- MGRD- Mapa geológico de la República Dominicana (2004). Consorcio IGME-BRGM-INYPSA. Cartografía Geotemática. Proyecto L-SO Julio 2002-Octubre 2004. 126 pp.
- Montes de Oca, I. y Carasco, R. (1997). Geografía y recursos naturales de Bolivia. 3^{ra}. Edición. La Paz. Bolivia. Edobol, 1997. Physical description. 614 pp.
- Núñez, Y. (2009). Estudio de una zeolita natural del tipo clinoptilolita activada y no activada y su actividad en la deshidratación de alcoholes. Universidad de Oriente. Núcleo de Sucre. Escuela de Ciencias. Departamento de Química. Venezuela. Pp. 73
- Palmieri, J. (1982-b). Mapa geológico del Paraguay. Texto explicativo. Programa de Naciones Unidas para el el Desarrollo. 86 pp.
- Palmieri, J. y Velázquez, J., (1982). Geología del Paraguay. Colección Apoyo a Cátedra. Serie Ciencias Naturales. 67 pp.
- Pentelényi, L. y Garcés, E. (1988). Informe del Levantamiento Geológico Complejo de la Región Noroeste de la Provincia Holguín, Cuba. Polígono IV CAME-Holguín. Ministerio de Industria Básica. 550 pp.
- Quiñónez, F. J. y Rosales, V. R. (2013). Evaluación física de muestras de materiales volcánicos de Guatemala para uso en la producción de aglomerantes. Eleventh LACCEI Latin American and Caribbean Conference for Engineering and Technology (LACCEI'2013) "Innovation in Engineering, Technology and Education for Competitiveness and Prosperity". August 14 - 16, 2013, Cancun, México. 2 pp.
- Rezende, N. (1997). Argilas nobres e zeolitas na bacia do Paranaíba. CPRM. Serviço Geológico do Brasil. Série Diversos, N° 02. 53 pp.
- Rizo, F. (2015). Geografía de Nicaragua. *Universidad Nacional Autónoma de Nicaragua*. Facultad Multidisciplinaria Regional de Matagalpa. 192 pp.
- Rose. W.I. (2004). Natural Hazards In El Salvador. The Geological Society Of America. Pp. 216 – 236.
- Vidinha, J.M., Rocha, F., Andrade, C. y Gomes, C. (1987). Mineralogical characterization of the fine fraction of the beach and dune sediments situated between Espinho and Torreira (Portugal). *A geostatistical approach. Cuaternario y Geomorfología*, 12 (3-4), pp. 49-56. ISSN: 0214-1744.
- Zamorano, J., Ramírez, T., Ortiz, M. y Hernández, J. (2000). Meseta de Boniato y graben de Santiago de Cuba: un enfoque geomorfológico de su desarrollo morfoestructural. *Invest. Geog.* N° 41, México, abr. 2000. ISSN 0188-4611.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Vista parcial de la Universidad de Moa en la actualidad, donde tuvo lugar la Conferencia Internacional sobre Aprovechamiento de Recursos Minerales (CINAREM) en el mes de noviembre del año 2000 (fotografía: Martín, D.A.; Costafreda, J.L. y Costafreda, J.L. (Jr.), 2015).	15
Figura 2a.	Escenas que recrean momentos del desarrollo de las Jornadas Iberoamericanas de Materiales de Construcción, celebradas dentro del marco de actividades de la Red XIII-C. En a se hace alusión a las VI Jornadas desarrolladas en Mar del Plata, Argentina, en el año 2008; b) durante una exposición del Coordinador General de la Red XIII-C, D. Benjamín Calvo Pérez, en las VIII Jornadas llevadas a cabo en Lima, Perú, en 2010; y c) acto de clausura de las IX Jornadas que tuvieron lugar en Quito, Ecuador, en el verano de 2011 (fotografías: Parra, J.L. y Costafreda, J.L., 2008, 2010 y 2011).	18
Figura 3.	Esquema de la unidad estructural básica de una zeolita, mostrando la disposición de los átomos de oxígeno y de silicio en el tetraedro fundamental, así como la estructura compleja formada por la unión de varios tetraedros (Costafreda, J.L., 2015).	20
Figura 4.	La sustitución del silicio por el aluminio en el centro del tetraedro produce un exceso de cargas negativas en la estructura de la zeolita natural, creando tensiones internas que provocan la entronización de cationes foráneos de potasio, calcio, magnesio y sodio con la finalidad de restablecer el equilibrio eléctrico (Costafreda, J.L., 2015).	21
Figura 5.	Vista parcial de un potente afloramiento de tobas fuertemente zeolitizadas a mordenita-clinoptilolita, en uno de los frentes de explotación minera del yacimiento <i>Loma Blanca</i> , en la localidad de San Andrés, Holguín, Cuba (fotografía: Martín, D.A.; Costafreda, J.L. y Costafreda, J.L. (Jr.), 2015).	28
Figura 6.	Las disoluciones hidrotermales actuaron sobre la andesita piroxénica (en color pardo), reaccionando con ella y lixiviando iones que posteriormente experimentaron una concentración anómala con redeposición, formando grandes acumulaciones de zeolita (en color blanco). La fotografía muestra uno de los afloramientos expuestos en un frente de explotación, al noroeste del yacimiento <i>San José-Los Escullos</i> , en el sureste de la Península Ibérica (fuente: Costafreda, J.L., 2008).	29
Figura 7.	Relación de los principales países productores tradicionales de zeolitas naturales (Fuente USGS).	31
Figura 8.	Producción mundial de zeolitas naturales en los principales países productores en el período 2014-2016. (Fuente http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/zeolites).	32
Figura 9.	Comportamiento histórico de la producción mundial de zeolitas naturales para el período 2009-2016, incluido el volumen aportado por los países productores tradicionales que no figuran en el ranking de los primeros cinco destacados (Datos extraídos de los valores de producción estimados por el USGS, en 2017).	35

Figura 10.	Mapa de la República Argentina con división política y con la localización de las provincias geológicas (modificado de Varela, R. 2014).	61
Figura 11.	Mapa de la República Argentina con división política y con la distribución de las cuencas sedimentarias (tomado de Fundación YPF, galería de mapas de los recursos energéticos de la Argentina, on-line agosto 2017: http://energiasdemipais.educ.ar/fuentes-de-energia-potencial/energia-de-combustibles-fosiles/).	62
Figura 12.	Mapa de la República Argentina con división política y con la distribución de las provincias ígneas pre-cenozoicas de la República Argentina. En las provincias ígneas Choiyoi y Chon Aike, los círculos corresponden a datos de perforaciones y las áreas de tonos más claros indican la extensión inferida en profundidad por la evidencia de las perforaciones.	64
Figura 13.	Mapa de la República Argentina con división política y con la distribución simplificada de los diferentes ciclos orogénicos (tomado de Varela, R. 2014).	67
Figura 14.	Localización de la cuenca de Pagancillo (modificado de Rosello <i>et al.</i> 2005).	102
Figura 15.	Mapa geólogo-estructural de los Andes Patagónicos Septentrionales (Leal, P. <i>et al.</i> 2011).	110
Figura 16.	Niveles de tobas terciarias zeolitizadas de la Formación Los Llanos, pertenecientes al sector minero Agua Blanca (La Rioja) (imágenes tomadas de Carrizo, R. <i>et al.</i> 2006).	118
Figura 17.	Localización de la Cuenca de Parnaíba, en la región noreste de Brasil.	141
Figura 18.	Ubicación de los sectores elegidos para la prospección de yacimientos de zeolitas naturales en Chile.	157
Figura 19.	Mapa de ubicación de materiales para la síntesis de zeolitas en Chile.	168
Figura 20.	Mapa de localización (Google maps; Instituto Geográfico Agustín Codazzi – IGAC).	174
Figura 21.	Mapa geológico de Colombia (generalizado). (Fuente: INGEOMINAS).	175
Figura 22.	Ubicación de la zona de afloramientos de la Formación Saldaña. Esta Unidad se encuentra disectada debido a afectación tectónica y se observa principalmente en el Departamento del Tolima y en el sector SW del país (Modificado de INGEOMINAS. Mapa geológico de Colombia).	179
Figura 23.	Localización de algunas formaciones, provincias y complejos que forman parte de las cordilleras Central y Occidental, según el mapa generalizado (Modificado de Nivia, A. <i>et al.</i> 2006).	180
Figura 24.	Localización de las zonas de afloramiento de la Formación Combia (Mapa geológico de Colombia). (Modificado de INGEOMINAS).	181
Figura 25.	Ubicación de los principales yacimientos de zeolitas naturales por regiones (Orozco, G. y Rizo, R., 1998; Costafreda, J.L., 2012).	194
Figura 26.	Difractograma de una toba zeolitizada rica en clinoptilolita procedente del yacimiento Tassajeras, en Villa Clara (Costafreda, J.L., 2008).	197

Figura 27.	Vista parcial de un frente de explotación activo en el yacimiento de zeolitas de <i>Loma Blanca</i> , San Andrés, provincia Holguín (Fotografía: Costafreda, J.L.; Martín, D.A. y Costafreda, J.L. (Jr.), 2011).	199
Figura 28.	Difractograma de una toba zeolitizada compuesta por clinoptilolita-mordenita tomada en el yacimiento <i>Loma Blanca</i> , San Andrés, provincia Holguín (Costafreda, J.L., 2008).	200
Figura 29.	Vista panorámica de la planta de procesamiento de zeolitas emplazada en el flanco norte del yacimiento <i>Loma Blanca</i> , San Andrés, provincia Holguín. (Fotografía: Costafreda, J.L.; Martín, D.A. y Costafreda, J.L. (Jr.), 2011).	200
Figura 30.	Vista del poblado <i>El Cobre</i> , en primer plano, que representa la <i>Localidad Tipo</i> que aporta la toponimia a la formación del mismo nombre. Véase a continuación, en la parte central, las escombreras generadas por la extracción de menas cupríferas. Al fondo puede apreciarse parte de las estribaciones más meridionales de la Sierra Maestra (Fotografía: Costafreda, J.L. (Jr.), 2011).	202
Figura 31.	Vista parcial del <i>Río Cauto</i> a su paso por el poblado de <i>Palmarito de Cauto</i> , en la provincia de Santiago de Cuba. Nótese los espesores de los afloramientos que flanquean la ribera norte del río, constituidos por tobas fuertemente alteradas por los procesos de zeolitización con concentración anómala de mordenita, superior al 70 por ciento (Fotografía: Costafreda, J.L.; Martín, D.A. y Costafreda, J.L. (Jr.), 2011).	202
Figura 32.	Difractograma de una toba zeolitizada con fase predominante de mordenita procedente del yacimiento <i>Palmarito de Cauto</i> , en la provincia de Santiago de Cuba (Orozco, G. y Rizo, R., 1998).	203
Figura 33.	Vista parcial del yacimiento <i>Caimanes</i> , en las inmediaciones de los municipios Moa y Sagua de Tánamo, en la provincia Holguín. En primer plano, detalles de las operaciones de desmuestra en uno de los frentes de explotación minera llevadas a cabo por profesores de la Universidad de Moa y de la Universidad Politécnica de Madrid (Fotografía: Costafreda, J.L.; Martín, D.A. y Costafreda, J.L. (Jr.), 2016)	205
Figura 34.	Difractograma de una toba zeolitizada procedente del yacimiento <i>Caimanes</i> (Frazao-Ndumba, M. <i>et al.</i> 2007).	206
Figura 35.	Microfotografía obtenida por microscopía electrónica de barrido, mediante la cual es posible observar cómo los especímenes aciculares de mordenita crecen a expensas de la clinoptilolita. La clinoptilolita se encuentra a su vez sustituyendo al vidrio volcánico (Orozco, G., 1996) (Frazao-Ndumba, M. <i>et al.</i> 2007).	206
Figura 36.	Microfotografía que muestra la profusión de cristales fibrosos de mordenita desarrollados en pequeñas grietas formadas en la muestra de toba zeolitizada del yacimiento <i>Caimanes</i> . 1 cm = 120 micras (Orozco, G., 1996) (Frazao-Ndumba, M. <i>et al.</i> 2007).	206
Figura 37.	Evolución de la mineralización en la medida que se profundiza en la columna estratigráfica del yacimiento <i>Caimanes</i> , donde C: clinoptilolita; Mo: montmorillonita; Ca: calcita; Pg: plagioclasa; M: mordenita (Orozco, G., 1996) (Frazao-Ndumba, M. <i>et al.</i> 2007).	207
Figura 38.	Dominio morfotectónico de la costa ecuatoriana (Fuente: Dirección Nacional de Geología del Ecuador).	217

Figura 39.	Evolución de la producción de zeolitas naturales en Ecuador (Fuente: Velasco, J., 2003).	218
Figura 40.	Esquema de subducción en el Pacífico Centro – Oriental (Fuente: Albuja, V. <i>et al.</i> 1998).	220
Figura 41.	Geología de la Cordillera Chongón-Colonche (Fuente: Machiels, L. <i>et al.</i> 2006).	221
Figura 42.	Áreas de ocurrencia de los yacimientos de rocas zeolitizadas en la ciudad de Guayaquil (Fuente: Machiels, L. <i>et al.</i> 2006).	223
Figura 43.	Ubicación de los puntos de muestreo en el yacimiento <i>Chucurín</i> sobre el mapa geológico de Azogues (Fuente: Morante, F., 2011).	224
Figura 44.	Vista parcial de un sill intensamente alterado por procesos de zeolitización en la Formación Mangán, en el yacimiento Chucurín (Fuente: Morante, F., 2011).	224
Figura 45.	Difractograma de una muestra del yacimiento de <i>Paltas – Loja</i> (Fuente: Díaz, M., 2004).	225
Figura 46.	Mapa Geológico con la ubicación de los depósitos <i>BTEZ, Policía y P119</i> . Hoja Topográfica Pascuales. Escala 1:50.000 (Fuente: Proyecto ESPO-ORSTO, 1990).	225
Figura 47.	Sección del río Guaraguau (Fuente: Garcés, D., 2013).	228
Figura 48.	Caracterización mineralógica de la <i>Formación Cayo</i> (Fuente: Garcés, D., 2013).	229
Figura 49.	Mapas de cuantificación de minerales de zeolitas en la sección del río <i>Guaraguau</i> (Fuente: Garcés, D., 2013).	230
Figura 49a.	Mapa de cuantificación de zeolitas tipo Heulandita en la sección del río <i>Guaraguau</i> .	230
Figura 49b.	Mapa de cuantificación de zeolitas tipo Laumontita en la sección del río <i>Guaraguau</i> .	230
Figura 49c.	Mapa de cuantificación de zeolitas tipo Mordenita en la sección del río <i>Guaraguau</i> .	230
Figura 49d.	Mapa de cuantificación de zeolitas tipo Estilbita en la sección del río <i>Guaraguau</i> .	230
Figura 50.	Representación estadística de los resultados obtenidos en la aplicación de zeolitas naturales como fertilizantes (Fuente: Morante, F., 2004).	233
Figura 51.	Cultivos de pimiento y cebolla en condiciones de campo abierto.	236
Figura 52.	Preparación de un galpón para cama de pollos a base de zeolitas del yacimiento <i>BTEZ</i> .	237
Figura 53.	Elaboración de prismas de morteros para su ensayo (Fuente: Morante, F. <i>et al.</i> 2005).	239
Figura 54a.	Deformación vs tiempo en la muestra patrón. (Fuente: Morante, F. 2005).	240
Figura 54b.	Deformación vs tiempo en la muestra zeolita 20%. (Fuente: Morante, F. 2005).	240
Figura 55.	Deformación de las barras de mortero por el ataque de los sulfatos.	240
Figura 56a.	Retracción por Secado en solución aire. (Fuente: Morante, F. 2005).	241
Figura 56b.	Retracción por Secado en solución agua. (Fuente: Morante, F. 2005).	241
Figura 57.	Remoción de la alcalinidad, color, Pb y turbidez (Fuente: Morante, F. <i>et al.</i> 2010).	245
Figura 58.	Plano de ubicación del yacimiento <i>San José-Los Escullos</i> (Fuente: Costafreda, J.L., 2008).	250
Figura 59.	Vista parcial del yacimiento de tobas zeolitizadas <i>San José-Los Escullos</i> , ubicado en la región suroriental de la Península Ibérica (Fuente: Costafreda, J.L., 2008).	250
Figura 60.	Localización de las calderas volcánicas de Cabo de Gata (Fuente: Arribas, A., 1992).	251
Figura 61.	Vista del yacimiento San José-Los Escullos en primer plano desde el sureste. Al fondo descuelan las estrabaciones meridionales del <i>Cerro de Los Frailes</i> , de 493 metros de altura, y constituye uno de los restos visibles de un antiguo y gigantesco estratovolcán, cuyo colapso, hace aproximadamente unos 14,4 millones de años, originó la caldera que lleva el mismo nombre (Fuente: Costafreda, J.L., 2008; Arribas, A, 1992).	251

Figura 62.	Mapa geológico y leyenda del área del yacimiento <i>San José-Los Escullos</i> a escala 1:10.000 (Fuente: Costafreda, J.L., 2008).	252
Figura 63.	Vista en primer plano de un afloramiento de dacita en el flanco oriental del yacimiento <i>San José-Los Escullos</i> (Fuente: Costafreda, J.L., 2008).	253
Figura 64.	Afloramiento relicto de una masa piroclástica multiforme en la parte central de la <i>Caldera de los Frailes</i> (Fuente: Costafreda, J.L., 2008).	254
Figura 65.	Piroclastos consolidados de composición dacítica cementados por material tobáceo en el flanco sur del yacimiento <i>San José-Los Escullos</i> (Fuente: Costafreda, J.L., 2008).	254
Figura 66.	Afloramiento de tobas de composición dacítica en el flanco oriental del yacimiento <i>San José-Los Escullos</i> (Fuente: Costafreda, J.L., 2008).	255
Figura 67.	Afloramiento de andesita piroxénica con disyunción columnar al suroeste del yacimiento <i>San José-Los Escullos</i> , mostrando los contornos de bloques independientes que se originaron a causa de la intersección de grietas de disyunción. Este gigantesco afloramiento de cerca de 100 metros de altura forma la llamada <i>Punta de la Hoya de la Torre</i> , y constituye la pared occidental de la cala del mismo nombre. En el extremo inferior izquierdo de la fotografía puede apreciarse parte de la playa (Fuente: Costafreda, J.L., 2008).	256
Figura 68.	Vista de un afloramiento de bentonita en el lado sureste del yacimiento <i>San José-Los Escullos</i> (Fuente: Costafreda, J.L., 2008).	257
Figura 69.	Afloramiento de toba zeolitizada en el flanco septentrional del yacimiento <i>San José-Los Escullos</i> (Fuente: Costafreda, J.L., 2008).	258
Figura 70.	Difractograma obtenido por DRX a partir de una muestra de toba zeolitizada del yacimiento <i>San José-Los Escullos</i> (Fuente: Costafreda, J.L., 2008).	260
Figura 71.	Difractograma obtenido por difracción de rayos x (DRX) a partir de una muestra de bentonita del yacimiento <i>San José-Los Escullos</i> (Fuente: Costafreda, J.L., 2008).	261
Figura 72.	Espectrograma elemental de un cristal de mordenita del yacimiento <i>San José-Los Escullos</i> (Fuente: Costafreda, J.L., 2008).	262
Figura 73.	Microfotografía de una muestra de toba zeolitizada mostrando especímenes de mordenita con hábito acicular entrecrecidos con esmectitas laminares (Fuente: Costafreda, J.L., 2008).	262
Figura 74.	Microfotografía de una muestra de mordenita tomada en la parte noroccidental del yacimiento <i>San José-Los Escullos</i> , donde se muestran cristales helicíticos y eflorescentes de esmectitas en forma de racimos y cristales aciculares de mordenita (Fuente: Costafreda, J.L., 2008).	263
Figura 75.	Muestra natural de toba zeolitizada procedente del yacimiento <i>San José-Los Escullos</i> en los envases normalizados empleados por Benesa para su comercialización. Cortesía de la Fundación Cajamar (Fuente: Costafreda, J.L., 2009).	264

Figura 76.	Plano esquemático de ubicación de las áreas seleccionadas para los trabajos de experimentación (Fuente: Fundación Cajamar, 2010).	265
Figura 77a.	Operaciones de cultivo en las zonas seleccionadas.	265
Figura 77b.	Modelo de sustrato mixto que contiene: tierra autóctona, compost y zeolita (Fuente: Sevilla, A., 2010; Domene, M.A. <i>et al.</i> 2011).	265
Figura 78.	Comparación del ritmo de desarrollo radicular, porte y biomasa de algunas especies empleadas en los experimentos con zeolita y compost en la región de Almería (Fuente: Sevilla, A., 2010; Domene, M.A. <i>et al.</i> 2011).	266
Figura 79.	Comparación de los valores de resistencia mecánica a compresión correspondiente a las muestras de morteros con puzolana natural y al cemento de referencia para un período de 28 días (Fuente: Costafreda, J.L., 2008).	267
Figura 80.	Difractograma obtenido mediante el estudio por difracción de rayos x de una muestra de RCD (Fuente: Costafreda, J.L., 2008).	268
Figura 81.	Evolución en el tiempo de los valores de resistencia mecánica a compresión para las distintas dosificaciones en relación a diferentes períodos de ensayo (Fuente: Costafreda, J.L., 2008).	270
Figura 82.	Evolución del índice de actividad resistente (IAR) en relación con las mezclas de diferentes dosificaciones (Fuente: Costafreda, J.L., 2008).	271
Figura 83.	Representación gráfica de los resultados del análisis químico de las mezclas (K+Z) ¹ y (K+Y) ² (1: Clínker + zeolita; 2: Clínker + yeso -cemento de referencia) (Fuente: Aranzazu, M., <i>et al.</i> 2011).	272
Figura 84.	Evolución de los valores de resistencias mecánicas en el tiempo (Fuente: Aranzazu, M., <i>et al.</i> 2011).	272
Figura 85.	Operaciones mineras en la parte central del yacimiento <i>San José-Los Escullos</i> (Fuente: Costafreda, J.L., 2008).	275
Figura 86.	Representación gráfica de la reactividad puzolánica de algunas muestras de zeolita del yacimiento <i>San José –Los Escullos, Cabo de Gata</i> , en disolución saturada en Ca(OH) ₂ , para períodos de 7 y 15 días, respectivamente (Fuente: Costafreda, J.L., 2008).	278
Figura 87.	Provincias geológicas de la República Mexicana (Fuente: Inventario físico de los recursos minerales del municipio de San Luis Potosí; Consejo de Recursos Minerales, IRM, 2004).	284
Figura 88.	Terrenos tectonoestratigráficos de la República Mexicana (Fuente: Campa & Coney, 1983; Consejo de Recursos Minerales IRM, 2004).	286
Figura 89.	Localidad <i>Presa El Peaje</i> , donde afloran ignimbritas (parte inferior) en contacto con zeolitas (parte superior) (Fuente: Consejo de Recursos Minerales IRM, 2004).	288
Figura 90 a y b.	Explotación artesanal y selectiva de los horizontes de zeolitas en el yacimiento <i>Escalerillas, San Luis Potosí, México</i> (Fuente: Costafreda, J.L., 2009).	288

Figura 91.	Microfotografías tomadas con el microscopio electrónico (a: con menor aumento; b: con mayor aumento) mostrando los aspectos morfológicos y texturales de una mena de zeolita perteneciente al yacimiento <i>Escalerillas, San Luis Potosí, México</i> (Fuente: Costafreda, J.L., 2009).	291
Figura 92 a y b.	Microfotografías tomadas con el microscopio electrónico; en primer plano puede observarse el gran desarrollo alcanzado por los cristales aciculares y bacilares de mordenita, entrecrecidos con masas nodulares de diminutos individuos de igual composición (yacimiento <i>Escalerillas, San Luis Potosí, México</i>) (Fuente: Costafreda, J.L., 2009).	291
Figura 93.	Derivatogramas correspondientes a cuatro muestras procedentes del yacimiento <i>Escalerillas</i> , mostrando los picos principales y secundarios de las especies mineralógicas más comunes (Fuente: Costafreda, J.L., 2009).	291
Figura 94.	Distribución granulométrica obtenida del ensayo de una muestra del yacimiento <i>Escalerillas, San Luis Potosí, México</i> (Fuente: Costafreda, J.L., 2009).	292
Figura 95.	Yacimientos de rocas zeolitizadas en la zona de Etna, Oaxaca.	296
Figura 96.	Mapa de localización de los yacimientos de rocas zeolitizadas en el Estado de Oaxaca (Fuente: Calderón, M., 2004).	297
Figura 97.	Distribución de los sistemas hidrotermales submarinos someros y profundos en México (Fuente: Canet, C. y Prol-Ledesma, R., 2006).	300
Figura 98.	Provincias fisiográficas del estado de San Luis Potosí.	300
Figura 99.	Banco de zeolitas (Fuente: Consejo de Recursos Minerales IRM, 2004).	301
Figura 100.	Afloramiento de zeolitas en el poblado de <i>Escalerillas</i> (Fuente: Consejo de Recursos Minerales IRM, 2004).	302
Figura 101.	Vista panorámica de la localidad de <i>Carranco Blanco</i> (Fuente: Servicio Geológico Mexicano).	305
Figura 102.	Vista de un afloramiento de roca zeolitizada en la localidad <i>Piedra China</i> (Fuente: Servicio Geológico Mexicano).	305
Figura 103.	Evolución comparativa de las resistencias mecánicas en el tiempo (Fuente: Costafreda, J.L., 2011).	312
Figura 104.	Comparación entre los distintos grados de incremento del peso de las probetas de morteros en diferentes períodos de tiempo (Fuente: Costafreda, J.L., 2011).	313
Figura 105 a y b.	Variación de los índices de puzolanidad a diferentes tiempos (Fuente: Costafreda, J.L., 2011).	219

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación estructural de las zeolitas según Meier, W.M. (1968).	23
Tabla 2. Localidades donde yacen las principales manifestaciones de zeolitas naturales de la República Argentina, ordenadas por provincias geopolíticas y por fajas litogenéticas.	113
Tabla 3. Composición química de las areniscas zeolitizadas de la Formación Corda.	144
Tabla 4. Resultados de ensayos físicos llevados a cabo en la Escuela de Minas y Energía de Madrid, con una muestra de arenisca zeolitizada de la Cuenca de Parnaíba	144
Tabla 5. Composición química de zeolitas de la Secuencia Estratificada de Valle Nevado.	159
Tabla 6. Composición química de la zeolita del yacimiento Valentina.	161
Tabla 7. Composición química de las zeolitas del yacimiento Trinidad.	162
Tabla 8. Producción de zeolitas por regiones (2002-2011) (t).	166
Tabla 9. Composición mineralógica de algunas especies de zeolitas comunes en los yacimientos de la República de Cuba.	192
Tabla 10. Composición química de algunas especies de zeolitas comunes en los yacimientos de la república de Cuba.	193
Tabla 11. Localización de los principales yacimientos de tobas zeolitizadas por zonas y regiones.	195
Tabla 12. Composición química obtenida del estudio de muestras de zeolitas procedentes de algunos yacimientos de la provincia de Pinar del Río.	196
Tabla 13. Composición química de muestras de tobas zeolitizadas de algunos yacimientos de la zona central de Cuba. Análisis por FRX+A. Atómica (Sodio). Instituto Geológico y Minero de España.	198
Tabla 14. Composición química de algunas muestras de zeolita del yacimiento Loma Blanca, San Andrés, provincia Holguín, en la región oriental de Cuba.	200
Tabla 15. Composición química promedio de las tobas zeolitizadas del yacimiento Palmarito de Cauto, con contenido de mordenita que supera el 70 por ciento.	204
Tabla 16. Composición química en % en peso de tobas alteradas a zeolitas (1) y a montmorillonita (2) en Palenque, Yateras (Orozco, G., 1987)..	204
Tabla 17. Composición química promedio de las tobas zeolitizadas del yacimiento Caimanes, según Orozco, G. (1996) y Frazao-Ndumba, M. <i>et al.</i> (2007).	207
Tabla 18. Comparación de las cuentas obtenidas por DRX a partir de las muestras procedentes del campus de la ESPOL	226
Tabla 19. Resultados obtenidos por fluorescencia de rayos X.	227
Tabla 20. Resultados de los análisis de superficie BET, volumen y diámetro de poro.	227
Tabla 21. Capacidad de intercambio catiónico de bases y amonio.	228
Tabla 22. Compost 1.	235
Tabla 23. Biol 1.	235
Tabla 24. Comportamiento productivo de pollos de ceba en camadas de zeolitas y serrín.	237
Tabla 25. Dosificación para la elaboración de morteros.	238

Tabla 26. Resumen de los resultados obtenidos mediante diversos ensayos.	242
Tabla 27. Puntos de muestreo en el Estero Salado de Guayaquil.	243
Tabla 28. Resultados de los ensayos de adsorción de amonio, conductividad y salinidad con diferentes granulometrías.	244
Tabla 29. Resultados de los análisis de fases mediante difracción de rayos x de algunos especímenes de zeolitas procedentes del yacimiento <i>San José-Los Escullos</i> .	260
Tabla 30. Dosificación de mezclas, indicándose también los porcentajes de adición vs sustracción de los componentes de los morteros.	269
Tabla 31. Resistencias mecánicas obtenidas en un período de veintiocho días a partir de probetas elaboradas con diferentes dosificaciones.	270
Tabla 32. Distribución de los hallazgos de zeolitas en diferentes estados de México.	282
Tabla 33. Composición mineralógica determinada en muestras de menas zeolíticas tomadas en algunos yacimientos de México.	289
Tabla 34. Relación de especies zeolíticas procedentes de diferentes estados de México, determinadas por difracción de rayos X.	290
Tabla 35. Determinación de las densidades y capacidad de absorción de una muestra del yacimiento <i>Escalerillas, México</i> , y su comparación con otras zeolitas procedentes de Cuba y España.	293
Tabla 36. Resultados del análisis químico de una mena zeolítica procedente del yacimiento <i>Escalerillas, San Luis Potosí (México)</i> .	294
Tabla 37. Resultados del análisis químico de la misma muestra mediante fluorescencia de rayos X (FRX).	295
Tabla 38. Relación de yacimientos de rocas zeolitizadas de los yacimientos <i>La verdolaga, El Huizache, Arroyo Juachín y La Virgen</i> .	301
Tabla 39. Relación de yacimientos de rocas zeolitizadas del poblado <i>Escalerillas, San Luis Potosí, México</i> .	302
Tabla 40. Yacimientos de rocas zeolitizadas de la zona <i>Ahualulco</i> , en <i>San Luis Potosí</i> .	303
Tabla 41. Yacimientos de rocas zeolitizadas de la zona <i>Villa de Reyes</i> , en <i>San Luis Potosí, México</i> .	304
Tabla 42. Determinación de los tiempos de fraguado y estabilidad de volumen para una muestra de mena zeolítica del yacimiento <i>Escalerilla</i> .	310
Tabla 43. Resultados de los ensayos de resistencias a flexión y a compresión para diferentes períodos de tiempo.	311
Tabla 44. Exigencias mecánicas y físicas para diferentes clases de cementos de acuerdo con sus resistencias iniciales y normales (UNE EN 196-1:2005).	312
Tabla 45. Índice de actividad resistente de la muestra de zeolita natural para un período de fraguado de 28 días, en relación al 75% del valor de resistencia mecánica del cemento de referencia.	313
Tabla 46. Evolución del peso de las probetas de morteros con zeolita y cemento puro para diferentes períodos.	313
Tabla 47. Resultados del cálculo de la masa, volumen, densidad y superficie específica de algunas menas de zeolitas pertenecientes a distintos ambientes de yacencia.	315
Tabla 48. Resultados del análisis químico de puzolanidad a 7 y 15 días (UNE-EN 196-5:2006).	317

LAS ZEOLITAS NATURALES
DE IBEROAMÉRICA





LAS ZEOLITAS NATURALES DE IBEROAMÉRICA

| Jorge Luis Costafreda Mustelier |

| Domingo Alfonso Martín Sánchez |

| Jorge Luis Costafreda Velázquez |



ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR
DE INGENIEROS DE MINAS



Fundación
Gómez Pardo



POLITÉCNICA