



DEPÓSITOS TOBÁCEOS TERCIARIOS ZEOLITIZADOS DEL ÁREA DE PAGANZO (PROVINCIA DE LA RIOJA). SU POTENCIALIDAD TECNOLÓGICA

F. Agosto¹, M.E. Canafoglia¹, R. de Barrio², C. Cabello³, I. Schalamuk², G. Minelli⁴ e I.L. Botto^{1*}

¹ Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR-CONICET), Facultad de Ciencias Exactas, UNLP

² Instituto de Recursos Minerales (INREMI-CICBA) Facultad de Ciencias Naturales y Museo, UNLP

³ Centro de Investigación en Ciencias Aplicadas (CINDECA-CONICET), Fac. Ciencias Exactas, UNLP

⁴ Istituto Sistemi Complessi (ISC-CNR) Università La Sapienza, Roma, Italia

* botto@quimica.unlp.edu.ar

Palabras clave: Zeolitas, Area de Paganzo, La Rioja, caracterización físico-química

INTRODUCCIÓN

Durante el Terciario, en el oeste del actual territorio argentino se dieron condiciones particularmente favorables para la formación de depósitos zeolíticos. El intenso volcanismo indujo importantes cambios climáticos (transformación en árido-semiárido) conjuntamente con el desarrollo de cuencas continentales. El material piroclástico fino depositado en las mismas sufrió procesos hidrolíticos de alteración, actuando como precursor zeolítico.

Es bien conocido que el grado de zeolitización de un precursor así como la composición química y estructura cristalina de la zeolita dependen de factores físicos y químicos relacionados al material sólido depositado, a la solución salina de hidrólisis así como a la cinética del proceso, definiendo la presencia de material cristalino y/o criptocristalino y de los productos de alteraciones posteriores. Por consiguiente, la génesis de tobas zeolitizadas es dependiente de los ambientes geológicos e hidrológicos.

Si bien el mayor número de manifestaciones de zeolitas se encuentra en rocas sedimentarias, no deben descartarse las ocurrencias de tipo ígneo y metamórfico. Sin embargo, los depósitos sedimentarios presentan un mayor interés para su prospección por ser los más aptos desde el punto de vista de su extensión y de la homogeneidad estructural.

En el sector patagónico se registra la presencia de heulandita y natrolita en el Grupo Chubut (Casanova, 1933) así como también en la zona de Cañadón Hondo, donde Mason et al. (1960) describen la presencia de la especie clinoptilolita. Teruggi y Andreis (1963) realizan una revisión de zeolitas sedimentarias. Posteriormente se reporta el hallazgo de clinoptilolita (Andreis e Iñiguez, 1968) en F. La Matilde, Provincia de Santa Cruz. Por su parte Riggi (1978) cita niveles zeolíticos en la F. Patagonia, Pcia. de Santa Cruz; en tanto que Iñiguez et al (1987) e Iñiguez y Zalba (1993) reportan la presencia de clinoptilolita y analcima en el Grupo Chubut (edad cretácica). Más recientemente, Manassero et al., (2000) hacen referencia a la presencia de analcima, clinoptilolita y mordenita en Chubut. Resulta interesante destacar que muchas de las menciones referidas se encuentran asociadas con las actividades de explotación petrolífera, registrándose la presencia de zeolitas en las perforaciones realizadas.

En el NO de nuestro país, en particular en la provincia de La Rioja y asociada a la Cuenca de Pagancillo, Passarelli (1983) hace referencia a la explotación de materiales puzzolánicos, procedentes de depósitos de origen piroclástico, sin mencionar la presencia de zeolitas. En dicho estudio se establece la potencialidad del material en la industria de la construcción. En ese mismo sentido, Schalamuk et al. (1983) cita la existencia de cenizas volcánicas en el mencionado sector.

En esta comunicación profundizaremos el conocimiento de las características fisicoquímicas de material tobáceo de ambiente sedimentario localizado en el sector central de la provincia de La Rioja, seleccionando muestras procedentes de la Cantera El Toba, situada a 7 Km al este de la localidad de Paganzo en las cercanías de la ruta nacional N° 150. La potencialidad tecnológica del material se analiza en función de los parámetros de estructura, de estabilidad y de intercambio iónico. A tal efecto se hace uso de diferentes técnicas y procedimientos de análisis (difracción de RX, espectroscopía

FTIR, análisis químicos (ICP-MS y XRF), microscopía petrográfica y electrónica (SEM-EDAX), estudios de superficie (BET) y térmicos (TG-DTG), así como tratamientos químicos en medio ácido y de intercambio catiónico.

GEOLÓGIA DEL ÁREA

El sector bajo estudio presenta una morfología suave donde afloran esencialmente los denominados Estratos Calchaqueños de edad neoterciaria.

Bodenbender (1912) fue el primer geólogo que reconoció estos depósitos en el sector central de la provincia de La Rioja describiéndolos como un conjunto de areniscas, pelitas, calizas y cenizas volcánicas de coloraciones rojizas, grises y blanquecinas.

Ramos (1999) los identifica como los depósitos sinorogénicos del segmento central (27-33°) de la región Andina donde se han originado numerosos depocentros y las secuencias cenozoicas más potentes de la Argentina.



Fig. 1. Detalle de los bancos de tobas zeolitizadas del área de Paganzo.

Estas acumulaciones sedimentarias continentales corresponden al extremo austral de la cuenca de Pagancillo. La secuencia clástica del área estudiada se encuentra dominada por limonitas arcillosas algo calcáreas, de colores pardos y castaños grisáceos claros en bancos tabulares dispuestos en una estructura homoclinal con un rumbo general NNO-SSE e inclinaciones entre 60 y 70° al este.

Intercalados en la sucesión sedimentaria se observan niveles piroclásticos constituidos por tobas de caída finas a chonitas, algo retrabajadas, de colores blanquecinos y espesores oscilantes entre unos pocos centímetros y máximos de 1,00 metro que son los portadores del material zeolítico estudiado (Fig. 1).

Estudios petrográficos realizados sobre las muestras analizadas químicamente han confirmado las investigaciones llevadas a cabo por Alvarez y Hernández (1975) que indican que los niveles piroclásticos están constituidos generalmente por un 80 % de vidrio, de coloración castaña a incolora y un 20 % de fragmentos cristalinos (feldespatos, cuarzo y biotita) que permiten clasificar a las rocas como tobas vitrocrystalinas.

CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DEL MATERIAL ZEOLITIZADO

En general, el material se presenta en agregados de color blanco a verdoso claro (áspero al tacto) y bien litificado, mostrando una baja proporción de cristales y litoclastos. El material zeolítico microcristalino y criptocristalino es variable, observándose escasos minerales autigénicos. En algunos sectores la presencia de fase vítrea es más destacable, según las observaciones al microscopio petrográfico, lo que indica variaciones locales tanto en la composición del precursor volcánico como en el proceso de su alteración.



RESULTADOS Y DISCUSIÓN

ANÁLISIS QUÍMICOS

La tabla 1 muestra los resultados del análisis químico según técnicas de XRF e ICP-MS. Los elementos mayoritarios se expresan en % óxidos en tanto que los elementos traza se expresan en ppm.

En primer lugar el contenido de sílice indica que el material proviene de un volcanismo mesosilícico. Asimismo, resultan bajos los contenidos de hierro observándose un marcado predominio de elementos alcalinos respecto a alcalino-térreos.

Los contenidos de elementos traza inmóviles resultan de utilidad para obtener alguna indicación adicional respecto a la composición del material precursor. Valores elevados (superiores a 350) de la relación Zr/TiO_2 y entre 0,2 y 1 para la relación Nb/Y aseguran el origen riolítico del magma original (Stamatakis, 1996).

La relación $CaO/(CaO+Na_2O+K_2O)$ oscila entre 0,05 y 0,5 indicando variaciones locales en la composición salina y/o volcánica durante el proceso de alteración hidrolítica del precursor, determinando la ocupación de distintos sitios catiónicos en la red zeolítica.

	3976 a	3976b	3977a	3977b	3978
SiO ₂	61,8	60,69	61,49	61,84	62,74
Al ₂ O ₃	13,21	13,81	13,43	13,84	12,51
Fe ₂ O ₃	1,51	2,18	1	1,97	0,64
CaO	3,73	2,76	2,13	1,77	0,42
MgO	0,89	1,05	0,84	1,02	0,55
Na ₂ O	1,94	3,39	3,98	4,18	6,43
K ₂ O	1,34	1,53	1,13	1,44	1,2
TiO ₂	0,31	0,36	0,16	0,33	0,12
MnO	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01
P ₂ O ₅	0,06	0,09	0,05	0,1	0,03
LOI	14,8	13,9	15,4	13,1	15,3
Co	2,1	3,6	1,7	4	0,8
Ga	11,5	12,9	11,6	14,6	13,8
Hf	5,7	5,9	3,1	3,9	3,7
Nb	6,4	5,5	18,4	17,8	19,7
Rb	34,8	52,9	26,9	48,1	34,2
Sr	1549,4	1263,7	1618,3	1506,3	610,3
Th	20,4	9,4	14,4	10,7	20,2
U	2,1	1,9	1,6	2,9	3,4
V	29	41	22	39	25
Zr	152,1	172,3	78,8	114,3	76,2
Y	18	30,8	15,9	28,6	19,5
La	29,8	18,7	17,4	20,7	25,1
Ce	62	43,7	36,7	46	55,5
Nd	27,7	23,9	15,4	23,3	20
Ba	294,2	243,7	154,6	448,6	175,5
Cu	3,8	8	10,3	15	3,1
Pb	2,5	2,9	0,9	2,9	2,1
Zn	15	14	11	18	6
Ni	1	1,2	0,7	2,1	0,5
As	3,6	8	1,7	4,8	6,2

Tabla 1: resultados del análisis químico de algunas muestras de la zona estudiada

ASPECTOS ESTRUCTURALES

Se analizaron muestras procedentes de diferentes sectores del depósito estudiado mediante la técnica de difracción de RX (XRD). Los diagramas se registraron en un difractómetro Phillips PW 1729 con cámara de alta temperatura Antón PAAR (HTK) 10, flujo gaseoso de aire y programador de temperatura. Se utilizó la radiación Cu Ka y filtro de níquel registrándose las medidas a una velocidad de barrido de 1° de 2θ /min. Los diagramas de XRD muestran las reflexiones típicas de la especie Clinoptilolita (CLI), de acuerdo al patrón PDF 89-7539. No fue identificada la presencia de cuarzo (microcristalino) ni de carbonato de calcio.

La CLI pertenece estructuralmente a la familia de la heulandita (HEU) de la que se diferencia por una relación $Si/Al > 4$ y la presencia dominante de cationes intercambiables monovalentes (alcalinos) respecto a los divalentes (alcalinos-terreos), aspectos que le confieren mayor estabilidad estructural. Cristaliza en el sistema monoclinico con parámetros de celda $a = 17,7 \text{ \AA}$, $\beta = 17,9 \text{ \AA}$, $c = 7,4 \text{ \AA}$, $b = 116,2^\circ$, $Z = 1$. Presenta un sistema bidimensional de canales (B y A) de 8 y 10 miembros, perpendiculares a un tercero (C) de 8 miembros, de modo que

$$[100] \ 8 \ 2,6 \times 4,7' \ \leftrightarrow \{[001] \ 10 \ 3 \times 7,6' + 8 \ 3,3 \times 4,6'\}.$$

Los iones Ca^{++} y Na^+ ocupan dos tipos de sitios catiónicos de coordinación pseudo octaédrica en canales A y B, tanto en la HEU como en la CLI. En esta última existen además otros tipos de sitios ocupados por Mg^{++} en coordinación octaédrica y por K^+ y/o Ba^{++} en coordinación mayor (canal C). El Na^+ , Ca^{++} y K^+ presentan una coordinación mixta de moléculas de agua y átomos de oxígeno de la red, en tanto que el Mg^{++} se halla coordinado sólo a moléculas de agua. Algunos sitios por su proximidad no pueden ocuparse simultáneamente (Arcoya et. al, 1996) siendo el número máximo de cationes en la celda igual a 6.

La estabilidad térmica de las especies CLI y HEU es marcadamente diferente y también depende del contenido de Ca^{++} en la red. La HEU ($Ca^{++} \gg Na^+, K^+$), a diferencia de la CLI, comienza a manifestar cambios estructurales por efectos térmicos a partir de los $160^\circ C$, en tanto que por tratamiento a $450^\circ C$ durante 12 horas pierde su cristalinidad (Giannetto Pace et al, 2000). Sin embargo, en la serie estructural CLI-HEU es posible la presencia de una CLI rica en Ca^{++} , cuyo comportamiento térmico queda condicionado por la proporción del divalente (Tsitsishvili et al., 1992).

La Fig. 2 muestra los resultados del estudio comparativo mediante XRD de las muestras 3978 y 3976a, representativas de las tobas analizadas por contener los valores extremos en CaO. En la muestra 3978 la estructura se mantiene sin cambios en el rango de temperatura estudiado en tanto que en la restante se observan claros signos de descomposición a temperaturas del orden de $500^\circ C$. En las restantes muestras estudiadas las temperaturas de descomposición son superiores a los $500^\circ C$. Resulta evidente que la distribución de los átomos de aluminio en la celda está relacionada a la presencia y solubilidad de especies alcalinas y alcalino-terreas. Es también evidente que el contenido de divalentes (particularmente calcio) en todas las muestras analizadas ha resultado insuficiente para la evolución de la red hacia una HEU, propiciando la formación selectiva de CLI rica en calcio (menor relación SiO_2/Al_2O_3) en algunos sectores y de una CLI rica en monovalentes, particularmente sodio en otros (mayor relación SiO_2/Al_2O_3). Por las relaciones entre Ca, Na y K como cationes de intra-red es posible definir que las fases estudiadas se encuentran comprendidas en el rango Ca-CLI y CLI.

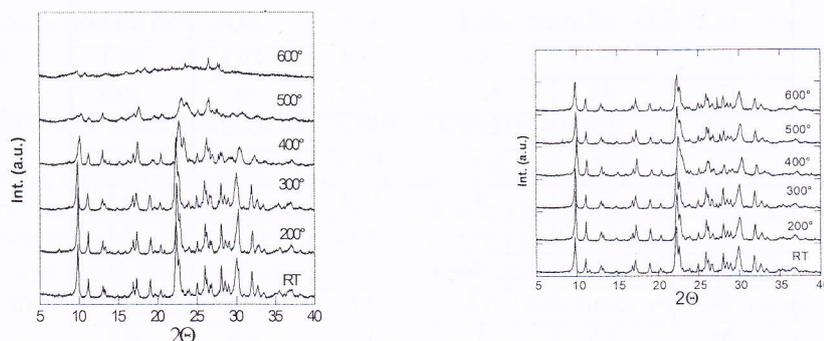


Fig. 2: XRD de muestras 3976a (izquierda) y 3978 (derecha)

El análisis de la relación entre los datos estructurales y químicos permite estimar la fórmula química sobre la base de los 72 átomos de oxígeno de la fórmula tipo. Se deja aclarado que en ese cálculo se ha incluido al hierro como especie catiónica de red. Para la muestra 3978 la fórmula es $\text{Fe}_{0,22}\text{Ca}_{0,21}\text{Mg}_{0,38}\text{Na}_{3,11}\text{K}_{0,72}\text{Si}_{29,67}\text{Al}_{6,95}\text{O}_{72}$. El balance de cargas positivas supera muy ligeramente las 144 cargas negativas, lo que sugiere la posibilidad de existencia de una pequeña proporción de fase oxidada de hierro segregada, no detectable a los RX. Los valores de Z (definido por la suma $(\text{Si} + \text{Al} + \text{Fe})$), X (suma de las especies mono y divalentes) y R (relación Si/Z) son 36,84, 4,42 y 0,80 respectivamente, en coincidencia con los valores típicos de la especie clinoptilolita (Watheley et al, 1996). En la muestra 3976a, con la mayor proporción de divalentes, la fórmula estimada es $\text{Fe}_{0,53}\text{Ca}_{1,87}\text{Mg}_{0,61}\text{Na}_{0,93}\text{K}_{0,80}\text{Si}_{29,00}\text{Al}_{7,25}\text{O}_{72}$. Los correspondientes valores de $Z = 36,78$, $X = 4,21$ y $R = 0,79$ también se ajustan a los valores del tipo estructural involucrado (Watheley et al, 1996).

CARACTERÍSTICAS TEXTURALES Y MORFOLÓGICAS

Los valores de superficie específica (BET) de todas las muestras estudiadas, registradas en un equipo Micromeritics, varían entre 10 y 13 m^2/g .

Para la muestra 3978 el valor obtenido resultó 11,51 m^2/g . Sin embargo, la superficie específica pudo incrementarse considerablemente, sin que se observen signos de alteración estructural, mediante diferentes tratamientos con ácido clorhídrico. Los resultados dependen de las condiciones operativas (temperatura, concentración de ácido y tiempo de reacción), conduciendo a un proceso de decationización. En ese sentido, el tratamiento en etapas con HCl 0,25M y temperaturas no superiores a 70°C permitió alcanzar valores del orden de 90 m^2/g para muestras de granulometría 1-2 mm.

La morfología general de las muestras analizadas corresponde a la observada en las micrografías de la Fig. 3, registradas en un microscopio electrónico de barrido (SEM) Phillips 505. Las mismas corresponden a las muestras con contenidos extremos de CaO (3978 y 3976 a) observándose una distribución relativamente uniforme de cristales laminares. Un comportamiento similar se observa en las restantes muestras analizadas.

Al respecto, la morfología de las zeolitas de la serie HEU-CLI pueden correlacionarse con la composición química (contenidos de iones mono y divalentes), manifestándose laminares las ricas en sodio, tabulares las ricas en calcio y en forma de listones las ricas en potasio (Giannetto Pace et al., 2000).

ESTUDIO TERMOGRAVIMÉTRICO

Los diagramas térmicos de las muestras 3978 y 3976a indican valores de pérdidas de peso totales coincidentes con los datos registrados en tabla 1. Sin embargo, las pérdidas parciales a bajas temperaturas no son comparables coincidiendo con las posibilidades de hidratación de cationes de diferente tipo. A 500°C, la pérdida de peso registrada para la primera es de 13,6 % en tanto que la restante es de 12,4 %.

COMPORTAMIENTO ESPECTROSCÓPICO (FTIR)

Los espectros FTIR de las muestras, registrados entre 4000 y 400 cm^{-1} , en un espectrómetro Bruker EQUINOX 55 mediante el método de pastillas de KBr, presentan bandas de absorción en las zonas típicas de las zeolitas: 3500 cm^{-1} asignable a los estiramientos OH (agua de coordinación interaccionada a la red covalente con diferente magnitud), 1600 cm^{-1} atribuida a las deformaciones angulares de la molécula de agua, 1000 cm^{-1} correspondiente a los estiramientos antisimétricos de los grupos tetraédricos $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$ y debajo de 700 cm^{-1} donde se observan las libraciones de las moléculas de agua así como las deformaciones angulares de las unidades tetraédricas. Si bien los espectros de HEU y CLI son muy similares, la banda de máxima intensidad se desplaza desde 1035 cm^{-1} para HEU hacia 1074 cm^{-1} para CLI, dependiendo del contenido de Ca (Tsitsishvili et al, 1992). Las posiciones de dicha banda para las muestras 3978 y 3976 a son 1078 y 1055 cm^{-1} respectivamente.

El efecto del tratamiento térmico (deshidratación) produce asimismo un corrimiento de las bandas en la zona de 1000 y 500 cm^{-1} hacia mayores frecuencias (refuerzo del enlace Si, Al-O por ruptura

de puentes de hidrógeno) así como la disminución y/o eliminación de las bandas en las zonas de 3500, 1600 y 700 cm^{-1} . Dichos corrimientos son más evidentes en las muestras con mayor contenido de cationes divalentes, indicando claramente una mayor proporción de los mismos en sitios catiónicos de la red.

Por otra parte, la ausencia de bandas en la región de 1400 cm^{-1} corrobora la ausencia de carbonatos de modo que las especies divalentes no se encuentran asociadas a los mismos.

CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO (CIC)

El proceso de modificación química de una zeolita parte del conocimiento de su CIC, la que disminuye con el incremento de la relación Si/Al y con el porcentaje de fase vítrea. El valor reportado para la CIC de la clinoptilolita es de 2,6 meq/ g (Breck, 1974). Los patrones de selectividad hacia

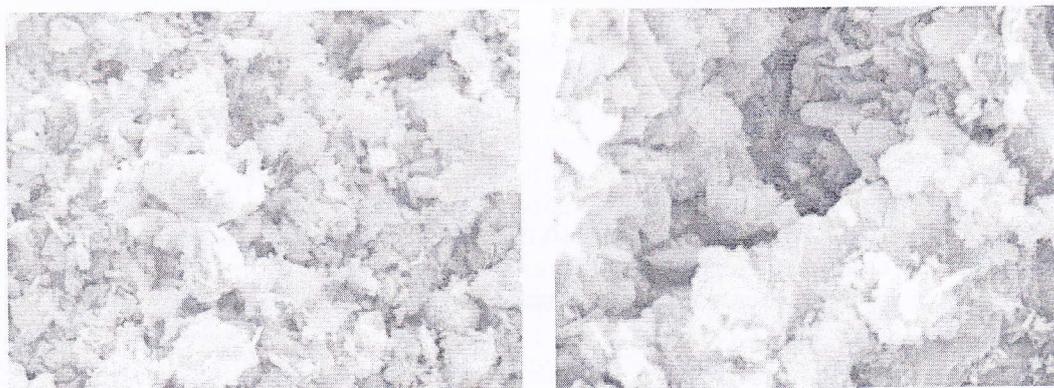


Fig 3: Micrografías SEM de muestras 3976 a (izquierda) y 3798 (derecha). Magnificación x 1500

cationes alcalinos y alcalinotérreos y amonio en la clinoptilolita se encuentran gobernados por efectos de tamaño y termodinámicos, de modo que es posible determinar el siguiente orden: $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ \approx \text{Ba}^{++} > \text{K}^+ \approx \text{NH}_4^+ \approx \text{Sr}^{++} > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{++} > \text{Mg}^{++} \approx \text{Li}^+$. Los radios iónicos en coordinación octaédrica, en Å, son los siguientes: $\text{Cs}^+ = 1,67$, $\text{Ba}^{++} = 1,35$, $\text{Sr}^{++} = 1,18$, $\text{Rb}^+ = 1,52$, $\text{K}^+ \approx \text{NH}_4^+ = 1,38$, $\text{Na}^+ = 1,02$, $\text{Ca}^{++} = 1,00$, $\text{Mg}^{++} = 0,72$, $\text{Li}^+ = 0,76$ (Shannon, 1969). Asimismo, es posible citar diversos factores que afectan la cinética del intercambio catiónico tales como la concentración del electrolito, la temperatura y el tamaño de partícula.

Las experiencias de intercambio catiónico se realizaron utilizando una solución de cloruro de amonio. Se adoptaron las siguientes condiciones de tratamiento: 20 g de zeolita tamizada (tamaño entre 1 y 2 mm), previamente humedecida en agua durante 24 horas, se mezclaron con 200 ml de solución 2 N de cloruro de amonio durante 96 hs en recipiente cerrado a temperatura ambiente, determinando la concentración inicial y final de amonio mediante el método Kjeldahl.

Los datos experimentales realizados con la muestra 3978 conducen a valores que oscilan entre 2,00 y 2,38 meq/ g. Según la literatura, el grado de intercambio del amonio en una CLI tipo es de aproximadamente 90% (Langella et al, 2000). Los resultados obtenidos sugieren que el contenido máximo de fase vítrea en la muestra no supera el 10 %.

AGUA ÚTIL O RETENCIÓN HÍDRICA

Los estudios térmicos permiten el cálculo de la pérdida de agua estructural, coordinada a las especies catiónicas, valor que oscila entre 11 y 14 %, según lo observado en la tabla 1.

La capacidad de retención hídrica, parámetro de utilidad en el estudio de suelos, se determinó con el equipo de Richard, a partir de la diferencia de peso de una cantidad dada de muestra (secada a 105° C, 24 hs) en contacto con agua a baja presión (0,3 atm) durante un determinado tiempo (48 hs). El ensayo que se realizó con la muestra 3978 (tamaño de partícula entre 1 y 2 mm) conduce a un valor máximo de retención hídrica del orden del 33%.



CONCLUSIONES Y POTENCIALIDAD TECNOLÓGICA

En lo que respecta a la aplicación de las zeolitas naturales a través de sus formas químicamente modificadas es bien conocida la importancia que revisten en diversas áreas de la industria (alimentos, catálisis, agricultura, medicina, producción de fármacos, protección ambiental, etc). La abundancia, accesibilidad y bajo costo de estos minerales constituyen factores esenciales que impulsan la realización permanente de exploraciones geológicas y de estudios tecnológicos. En ese contexto, la profundización del conocimiento de los depósitos portadores de zeolitas de la Mina El Toba, Cuenca de Pagancillo, ha permitido aclarar aspectos interesantes de su geología y cristalografía, de utilidad en el análisis de su aprovechamiento industrial.

Tanto los aspectos geográficos de la zona estudiada como la caracterización fisicoquímica de los materiales sugieren la ocurrencia de sucesivos eventos de depositación volcánica, cuya composición ha jugado un rol tan importante como el de la concentración salina hidrolizante y el proceso de cristalización. Sin embargo, existe un solo tipo estructural zeolítico, encuadrado en la serie CaCli-Cli. Las diferencias observadas muestran para la primera una menor estabilidad estructural y térmica.

La potencialidad tecnológica de dichos recursos fue analizada mediante la aplicación de diferentes técnicas físico químicas de análisis, evaluando propiedades estructurales, térmicas, de adsorción y de intercambio catiónico. La homogeneidad del material y el tipo estructural que determina la selectividad hacia cationes grandes, ha permitido poner en marcha un proyecto de aplicación en procesos dirigidos a la preservación del medio ambiente así como a la reposición de suelos empobrecidos por un uso agropecuario intensivo (fertilizantes portadores de nitrógeno, potasio y otros nutrientes).

AGRADECIMIENTOS

A la ANPCyT por su aporte financiero (Proyecto 14-12174/02). A las licenciadas M. Curci, y A. Ramis por su colaboración en las tareas de campo en el levantamiento geológico de los perfiles estratigráficos y muestreos.

REFERENCIAS

- Alvarez, 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 n° 252 y 1285. Inéditos.
- Andreis, R. e Iñiguez Rodriguez, A. M., 1968. Clinoptilolita de la Formación La Matilde. (Jurásico Superior) Provincia de Santa Cruz. Revista del Museo de La Plata. (Nueva Serie). Sección Geología. Tomo VI, páginas 221-234. Facultad de Ciencias Naturales y Museo. U.N.L.P
- Arcoya, A., Gonzalez, J.A., Llabre, G., Travieso, N. y Seoane, X.L., 1996. Role of the counter-cations on the molecular sieve properties of a clinoptilolite, *Microporous Materials*, 7, 1-13.
- Bodenbender, G., 1912. Parte meridional de la provincia de La Rioja y regiones limítrofes. Constitución geológica y productos minerales. Anales Ministerio Agricultura Nac., sección Geología, Mineralogía y Minería 7 (3). BsAs.
- Breck, D.W., 1974. Zeolite Molecular Sieves, John Wiley & Sons, New York, 529
- Casanova, M., 1931. Apuntes petrográficos sobre los terrenos atravesados por los pozos de Comodoro Rivadavia y alrededores. YPF. Contribuciones a la Primera Reunión Nacional de Geografía. 1 – 44.
- Giannetto Pace, G., Montes Rendón, A. y Rodríguez Fuentes, G., 2000. Zeolitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales, Edit. Innovación tecnológica, Venezuela.
- Iñiguez, A.M., Zalba, P y Maggi, J., 1987. Clinoptilolita y analcima en miembro del Grupo Chubut entre Paso de Indios y Las Plumas. Provincia de Chubut, Argentina. X Congreso Geológico Argentino, S.M. de Tucumán. Actas I, 75-78.
- Iñiguez, M. y Zalba, P., 1993. Zeolitas del Grupo Chubut (Cretácico), Provincia de Chubut, Argentina. Zeolitas'91. Memorias de la 3^{era} Conferencia sobre Ocurrencia, Propiedades y Usos de las Zeolitas Naturales, Abril 9-12 de 1991. La Habana, Cuba. Parte I, 43-48.
- Langella, A., Pansini, M., Cappelletti, P., de Gennaro, B., de Gennaro, M. y Colella, C., 2000. NH₄⁺, Cu⁺⁺, Zn⁺⁺, Cd⁺⁺ and Pb⁺⁺ exchange for Na⁺ in a sedimentary clinoptilolite, North Sadinia, Italy, *Microporous and Mesoporous Materials*, 37, 337-343.
- 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*. Vol 27 N 1, 13-26.



- Mason, B. y Sand, L., 1960. Clinoptilolite from Patagonia the relationship between clinoptilolite and heulandite. *The American Mineralogist*. Vol 45, March – April : 341 - 350.
- Meier, W. M., Olson, D. H., Baerlocher, Ch., 1996. *Atlas of Zeolite Structure Types*, Elsevier.
- Passarello, J.C., 1983. Puzzolanas de la provincia de La Rioja, República Argentina. II Congreso Nacional de Geología Económica. U.N.S.J. Tomo II. 693-707.
- Ramos, V.A., 1999. Los depósitos sinorogénicos terciarios de la región andina. En *Geología Argentina* (Ed. R. Caminos). Instituto de Geología y Recursos Minerales, SEGEMAR, Anales 29, cap. 22: 651-682. Bs As.
- Riggi, J., 1978. La importancia de los sedimentos piroclásticos y de la sílice biogenética en la estratigrafía de la Formación Patagonia. *Revista de la Asociación Geológica Argentina XXXIII* (2) : 158 – 171.
- Schalamuk, I.B., Fernández, R.R. y Etcheverry, R.O., 1983. Los yacimientos no metalíferos y rocas de aplicación de la región NOA. Ministerio de Economía, Subsecretaría de Minería, Anales XX. Bs As.
- Shannon, R.D. y Prewitt, C.T., 1976. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in Halides and Chalcogenides, *Acta Crystal.* A32,751-767.
- Stamatakis, M.G L., Hall, A. y Hein, J.R., 1996. The zeolite deposits of Greece. *Mineralium Deposita* 31, 473-481.
- Teruggi, M. y Andreis, R., 1963. Revisión de las zeolitas con especial referencia a su importancia sedimentológica. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*. Tomo XVIII, N° 1-2, 73-95.
- Teruggi, M., 1962. Sobre la presencia de Analcima Sedimentaria en el Chubutiano del codo del Río Senguerr. (Chubut). *Revista del Museo de la Plata (Nueva Serie)*. Sección Geología. Tomo V. Páginas. 193-217. Facultad de Ciencias Naturales y Museo. U.N.L.P.
- Tsitsishvili, G.V., Andronikashvili T. G., Kirov G.N., Filizova L.D., *Natural Zeolites*, Ellis Horwood, England, 1992
- Watheley, M. K. G., Querol, X., Fernández Turiel, J.L. y Tuncali, E., 1996. Zeolites in Tertiary coal from the Cayirhan mine, Bey pazari, Turkey, *Mineralium Deposita* 31, 529-538.