

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO



---

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

ÁREA ACADÉMICA DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y  
MATERIALES

**CARACTERIZACIÓN DEL DEPÓSITO “EL PUERTO”  
UBICADO EN ZIMAPÁN, HGO. Y SU USO METALÚRGICO**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES

**PRESENTA:**

***Ing. Marcelino García Ramírez***

**DIRECTORES DE TESIS:**

**DR. JUAN HERNÁNDEZ ÁVILA**

**DR. EDUARDO CERECEDO SÁENZ**

MINERAL DE LA REFORMA, HGO, AGOSTO DEL 2016  
MÉXICO



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO**  
**Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería**  
*Institute of Basic Sciences and Engineering*  
**Dirección**  
 Dean

ICBI-D/884/2016

**M. en A. Julio César Leines Medécigo**  
 Director de Administración Escolar  
 PRESENTE

Por este conducto le comunico que el jurado asignado al pasante, de la Maestría en Ciencias de los Materiales, **Marcelino García Ramírez**, con número de cuenta 085455, quien presenta el trabajo de tesis titulado **“Caracterización del depósito El Puerto ubicado en Zimapán, Hgo., y su uso Metalúrgico”**, después de revisar el trabajo en reunión de sinodales, ha decidido autorizar la impresión del mismo una vez realizadas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación se anotan las firmas de conformidad de los integrantes del jurado.

PRESIDENTE: Dr. Eduardo Cerecedo Sáenz  
 SECRETARIA: Dra. María Isabel. Reyes Valderrama  
 VOCAL: Dr. Juan Hernández Ávila  
 SUPLENTE: Eleazar Salinas Rodríguez



Sin otro particular, reitero a Usted la seguridad de mi atenta consideración.

ATENTAMENTE  
 “Amor, Orden y Progreso”  
 Mineral de la Reforma, Hidalgo, México, el 29 de agosto del 2016.




**Dr. Orlando Ávila Pozos**  
 Director del ICBI

Ciudad del Conocimiento  
 Carretera Pachuca - Tulancingo km. 4.5  
 Colonia Carboneras  
 Mineral de la Reforma, Hidalgo, México, C.P. 42184  
 Tel. +52 771 7172000 exts 2231, Fax 2109  
 direccion\_icbi@uaeh.edu.mx



[www.uaeh.edu.mx](http://www.uaeh.edu.mx)

Le doy gracias a Dios por haberme invitado a esta gran fiesta llamada vida, por la concesión de un nuevo día y una nueva oportunidad porque cada día es siempre una nueva oportunidad de comenzar de nuevo.

A familiares, amigos, compañeros, profesores y colegas (los cuales son muchas personas) por el gran apoyo moral, económico y de conocimientos compartidos en el desarrollo de este trabajo ya que sin su ayuda no hubiera sido posible concluirlo.

Al Dr. Juan Ávila Hernández y Dr. Eleazar Salinas y demás asesores por creer en este proyecto y darme la oportunidad de realizarlo.

Al AACTyM de la UAEH por las facilidades otorgadas en los laboratorios y a CONACYT por la beca concedida para la realización de los estudios de maestría.

A Diana y Diego que son mis dos grandes amores, pilares, motivo de vivir y superación. Que este trabajo sea un precedente e inspiración a sus grandes proyectos. LOS AMO MUCHO.

# Índice

	Página
RESUMEN	i
INTRODUCCIÓN	ii
HIPÓTESIS	iv
OBJETIVO GENERAL	iv
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	iv
CAPÍTULO I GENERALIDADES	1
1.1. Aspectos generales.	2
1.1.1. Localización.	2
1.1.2. Fisiografía.	4
1.1.3. Geología regional.	7
1.1.4. Geología local.	9
1.1.5. Geología estructural.	13
1.1.6. Alteración hidrotermal.	13
1.2. Fundamentos teóricos.	19
1.2.1. Definición de las zeolitas.	19
1.2.2. Clasificación.	21
1.2.3. Estructura.	22
1.2.4. Clasificación estructural.	23

	Página
1.2.5. Propiedades de la zeolita.	24
1.2.6. Clinoptilolita-heulandita. Características y propiedades.	28
1.2.7. Yacimientos de zeolitas naturales.	31
1.2.8. Usos y aplicaciones de la zeolita.	37
1.3. Estado del arte.	39
CAPÍTULO II DESARROLLO EXPERIMENTAL	43
2.1. Diagrama general del desarrollo experimental.	44
2.2. Estudio de campo.	46
2.2.1. Cálculo del potencial del depósito “El Puerto”.	46
2.3. Muestreo.	46
2.3.1. Reducción de tamaño y homogenización.	47
2.4. Caracterización.	47
2.4.1. Difracción de rayos X (DRX).	47
2.4.2. Fluorescencia de rayos X (FRX).	47
2.4.3. Microscopía electrónica de barridos (MEB) y microanálisis elemental (EDS).	48
2.4.4. Espectroscopia infrarroja con transformada de fourier (FTIR).	48
2.4.5. Analisis termogravimétrico (TGA).	48
2.4.6. Calorimetria diferencia de barrido (DSC).	49
2.4.7. Espectroscopía de absorción atómica (AA).	49
2.5. Determinación de propiedades.	49
2.5.1. Estabilidad térmica.	49

	Página
2.5.2. Densidad.	50
2.5.3. Propiedades texturales.	50
2.5.4. Capacidad de intercambio catiónico.	51
2.5.4.1. Capacidad de intercambio catiónico teórica (CIC- Teórica).	51
2.5.4.2. Capacidad de intercambio catiónico experimental (CIC Exp).	51
2.6. Separación de fases.	52
2.6.1. Separación gravimétrica.	52
2.6.2. Separación magnética.	52
2.7. Pruebas de intercambio catiónico.	53
2.7.1. Capacidad de intercambio catiónico real (CIC-Real).	53
2.7.2. Balance de masa.	53
CAPÍTULO III RESULTADOS Y DISCUSIÓN	54
3.1. Estudio de campo.	55
3.1.1. Cálculo de potencial del depósito.	59
3.2. Muestreo.	60
3.3. Caracterización.	61
3.3.1. Fluorescencia de rayos X (FRX).	61
3.3.2. Difracción de rayos X (DRX).	65
3.3.3. Espectroscopía infrarroja con transformada de fourier (FTIR).	78
3.3.4. Análisis termogravimétrico (TGA).	87
3.3.5. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).	89

	Página
3.3.6. Microscopía electrónica de barrido (MEB) y microanálisis elemental (EDS).	93
3.4. Separación de fases.	102
3.4.1. Separación gravimétrica.	102
3.4.2. Separación magnética.	104
3.5. Determinación de propiedades.	106
3.5.1. Estabilidad térmica.	106
3.5.2. Propiedades texturales.	112
3.5.3. Capacidad de intercambio catiónico.	117
3.5.3.1. Capacidad de intercambio catiónico teórico.	117
3.5.3.2. Capacidad de intercambio catiónico experimenta.	118
3.6. Pruebas de intercambio catiónico.	119
3.6.1. Intercambio catiónico con solución de Ag NO <sub>3</sub> . (CIC-Real).	119
3.6.2. Balance de masa	121
3.6.3. Difracción de rayos X (DRX).	122
3.6.4. Microscopia electrónica de barrido (MEB) y microanálisis elemental (EDS).	123
CONCLUSIONES	128
ANEXOS	132
REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA	148

## Índice de Figuras

	Página
1 Localización del municipio de Zimapán, Estado de Hidalgo.	2
2 Ubicación del depósito “El Puerto”.	3
3 Provincias fisiográficas de México (INEGI 2008).	4
4 Provincias fisiográficas del Estado de Hidalgo (INEGI 2008).	5
5 Subprovincias del Eje Neovolcánico y Sierra Madre Oriental (INEGI, 2008).	6
6 Fisiografía local.	7
7 Provincias geológicas de México.	8
8 Carta geológica-minera Tecozautla F14-C68 (Sánchez González, Ávila Lugo, & de la Calleja Moctezuma, 2002).	11
9 Sección B-B' de la Carta Geológica-minera Tecozautla F14-C68.	11
10 Columna geológica de Carta Geológica-minera Tecozautla F14-C68.	12
11 Asociaciones de minerales de alteración comunes en sistemas hidrotermales (Corbett & Leach, 1998).	18
12 Unidad estructural básica de una zeolita, así como la estructura compleja formada por la unión de varios tetraedros.	22
13 Estructura cristalina de la clinoptilolita (Baerlocher, Mc. Cudker, & Olson, 2007).	30
14 Sección de la Carta geológica-minera Tecozautla F-14-C68 (Sánchez González, Ávila Lugo, & de la Calleja Moctezuma, 2002).	55
15 Formación Las Espinas.	56
16 Formación Las Espinas.	56
17 Depósito El Puerto.	57
18 Toba lítica.	58
19 Toba litocristalina.	58
20 Dimensiones del depósito.	59
21 Mapa de muestreo detallado del depósito “El Puerto”.	61
22 Detalle del diagrama de clasificación TAS.	63

	Página
23 Difractogramas de muestras del depósito “El Puerto”, fuente de irradiación Co K $\alpha$ 1 ( $\lambda=1.789010$ Å).	66
24 Comparación de difractogramas Co K $\alpha$ 1 vs Cu K $\alpha$ 1.	68
25 Reflexiones características de montmorillonita, clorita, illita y zeolita.	70
26 Plano característico de la esmectita (060).	72
27 Reflexiones características de cuarzo, cristobalita, tridimita, zeolita, illita, magnetita y calcita.	74
28 Reflexiones características de sanidina férrica, sanidina desordenada, anortita rica en sodio, bitownita y andesina.	76
29 Espectros infrarrojos de muestras.	79
30 Gráficas TGA de muestras del depósito “El Puerto”.	88
31 Curvas DSC de muestras del depósito “El Puerto”.	89
32 Gráfica TGA y DSC de M-3.	91
33 Gráfica TGA y DSC de M-5.	91
34 Micrografías y análisis EDS de M-3.	94
35 Micrografía de feldespato a 200X.	95
36 Micrografía de esmectita a 3,300X.	96
37 Micrografía ópalo a 700X.	96
38 Micrografías de mica y feldespato potásico.	97
39 Partícula de zeolita de M-5.	98
40 Micrografía de M-5 a 2,000X.	99
41 Micrografía de illita a 10,000X.	100
42 Micrografía a 15,000X.	101
43 Difractogramas de prueba de separación gravimétrica M-3.	102
44 Difractogramas de prueba de separación gravimétrica M-5.	103
45 Difractogramas de prueba de separación magnética.	105
46 Difractogramas de prueba de calcinación de M-5.	107
47 Comportamiento de las zeolitas durante el tratamiento térmico.	109

	Página
48 Difractogramas de pruebas de calcinación de M-5 rango 25 – 35° 2 $\theta$ .	110
49 Isoterma adsorción-desorción de N <sub>2</sub> de M-5.	114
50 Gráfica de recta BET de M-5.	115
51 Distribución de tamaño de poro calculando por el método DFT.	116
52 Distribución de tamaño de poro calculando por el método BJH.	116
53 Análisis EDS de muestra M-5 concentrada.	118
54 Comparación de las CIC Leyva R. (2005) vs M-5.	121
55 Difractograma de prueba de intercambio catiónico de M- 5.	122
56 Micrografía a 200X, prueba de intercambio catiónico con solución de AgNO <sub>3</sub> a una concentración de 100 ppm.	123
57 Micrografía a 5,000X, cristal de illita.	124
58 Mapeo de partícula de M-5 intercambiada con Ag.	125
59 Mapeo por elementos de M-5.	126

## Índice de Tablas

	Página
1 Clasificación de las zeolitas según su tamaño de poro.	21
2 Características generales de las zeolitas.	22
3 Clasificación estructural de las zeolitas (Meirer, Olson, & Baerlocher, 1968).	24
4 Nomenclatura y propiedades de la serie heulandita-clinoptilolita (Boles, 1972).	28
5 Diversidad de zeolitas en México (Ostrooumov, 2003).	41
6 Localización de muestras.	60
7 Resultados de fluorescencia de rayos X y densidad.	62
8 Especies mineralógicas.	65
9 Picos principales, intensidades relativas y distancia interplanares de la heulandita con fuente de irradiación de cobalto y cobre.	67
10 Balance mineralógico aproximado de muestras zeolitizadas.	78
11 Bandas características de la esmectita e illita.	80
12 Bandas características de la heulandita y clinoptilolita.	81
13 Bandas características de ópalos.	82
14 Bandas características del cuarzo.	83
15 Bandas características de carbonatos.	84
16 Bandas representativas de feldespatos potásicos.	85
17 Bandas características de las plagioclasas.	86
18 Bandas características de las cloritas.	86
19 Comportamiento de algunas arcillas con el incremento de temperatura (Capel Martínez, Linares González, & Fernando, 1983).	87
20 Comportamiento de la zeolita con el incremento de temperatura.	87
21 Fases indexadas en la prueba de tratamiento térmico de M-5.	106
22 Propiedades texturales de M-5.	113

	Página
23 Resultados de capacidad de intercambio teórico.	118
24 Capacidad de intercambio catiónico de clinoptilolita de distintos estados comparada con M-5.	119
25 Capacidad de intercambio catiónico de M-5.	120
26 Balance de masa de iones intercambiados a 22°C y pH 5.4	122

## RESUMEN

En el presente trabajo se muestra la caracterización microestructural y fisicoquímica de muestras procedente del depósito denominado “El Puerto”, ubicado en el ejido La Estanzuela perteneciente al municipio de Zimapán, Estado de Hidalgo, México.

Por medio, del análisis instrumental: microscopía electrónica de barrido en conjunción de espectroscopia de energía dispersivas (MEB-EDS), difracción de rayos X (DRX), espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de absorción atómica (AA), fluorescencia de rayos X (FRX), análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC). Se logró identificar los grupos mineralógicos; la morfología, composición localizada; fases cristalinas; arreglos moleculares, composición promedio de los elementos que constituyen a la muestra, estabilidad térmica y cambios de fases y datos texturales.

Los resultados son favorables para M-5 dicha muestra contiene una pureza aproximada del 37.8 % zeolita (heulandita y clinoptilolita), la cuantificación de reservas probadas es de 92,092 toneladas, en el proceso de concentración de elevó la calidad hasta 60% aproximadamente, su estabilidad térmica es de 350°C, la capacidad de intercambio catiónico es de 0.89 meq/gr.

Con los resultados obtenidos se sugiere utilizar dicho material como intercambiador catiónico en las diferentes industrias tales como; mejorador de suelo agrícola, en la eliminación de metales pesados y  $\text{NH}_4^{-1}$  de aguas residuales industriales y municipales, en la purificación de agua potable, en la dieta en la crianza de ganado, etc.

## INTRODUCCIÓN

En las últimas dos décadas en el Estado de Hidalgo ha crecido el interés en los depósitos de minerales no metálicos debido a su importancia económica, estratégica y su factibilidad en su explotación, e impulsar el desarrollo económico en zonas marginales.

Por otro lado, el municipio de Zimapán, Hgo. ha sido un distrito minero desde hace 400 años extrayendo minerales tanto metálicos como no metálicos, dado su importancia económica en el año 2008 se hizo un inventario físico de los recursos minerales del municipio como resultado de la creciente demanda de los recursos minerales no metálicos, en particular las zeolitas, el municipio de Zimapán se ha convertido en un lugar estratégico para su prospección.

Existe un especial interés en el depósito denominado “El Puerto”, ubicado en el ejido La Estanzuela, del municipio de Zimapán, el cual se identificó recientemente como roca feldespática por el Servicio Geológico Mexicano, el depósito está constituido por tobas riolítica y andesíticas, además se localizaron zonas de alteración epitermal cercas del área de interés por zeolitas.

Cabe mencionar que la ocurrencia de las zeolitas puede asignarse a varios tipos ambientes geológicos o sistemas hidrológicos, uno de ellos es por alteración hidrotermal que resulta de gradientes geotermales anómalamente altos en áreas de actividad volcánica, comúnmente asociado a manantiales calientes. El depósito “El Puerto” tiene condiciones para la formación de tobas zeolitizadas debido a alteraciones hidrotermales.

El presente trabajo pretende caracterizar el depósito “El Puerto” donde exista el potencial de tobas zeolitizadas para posteriormente determinar un uso metalúrgico, el estudio se divide en 2 etapas, en la primera se determina el área de estudio, se toma muestras representativas del área de interés, después se hace una evaluación

geológica, posteriormente se realiza la caracterización de dichas muestras mediante técnicas instrumentales, tales como: microscopía electrónica de barrido (SEM) en conjunción con espectroscopia por dispersión de energía (EDS), difracción de rayos X (DRX), espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), análisis termogravimétrico (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y Fluorescencia de rayos X (FRX) lo que permite identificar los grupos mineralógicos, la morfología, tamaño de partículas, composición localizada, fases cristalinas, arreglos moleculares y composición promedio de los elementos que constituyen la muestra, además de seleccionar muestras zeolitizadas para determinar las propiedades físicas: estabilidad térmica, densidad, capacidad de intercambio catiónico y propiedades texturales. En la segunda etapa se realizan pruebas de intercambio catiónico con una solución de nitrato de plata y se caracterizan por difracción de rayos X, microscopia electrónica de barrido en conjunto con espectroscopia por dispersión de energía (EDS) y espectroscopia de absorción atómica.

## HIPÓTESIS

Si se caracteriza de forma física, química y microestructuralmente las muestras procedentes del depósito “El puerto”, ubicado en el ejido La Estanzuela perteneciente al municipio de Zimapán, Estado de Hidalgo, por técnicas instrumentales, se podrá identificar de mejor forma las aplicaciones del material, y quizá se obtenga un mayor valor agregado.

## OBJETIVO GENERAL

Caracterizar el depósito “El Puerto” ubicado en Zimapán, Hgo, mediante técnicas instrumentales para determinar posible uso metalúrgico.

## OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Determinar el área de estudio y estimar las reservas probadas del depósito “El Puerto” con el fin de conocer la viabilidad de un proyecto económicamente rentable.

Evaluar geológicamente el área de estudio para ampliar el conocimiento de los eventos geológicos suscitados mediante visita de campo y consultas de estudios previos.

Caracterizar el material mediante técnicas instrumentales (MEB, EDS, DRX, FRX, FTIR, AA, TGA Y DSC) con el propósito de que los datos en conjunto contribuyan a definir el posible uso metalúrgico.

Determinar y realizar pruebas metalúrgicas para evaluar el buen desempeño en la aplicación sugerida, mediante pruebas a nivel laboratorio.

# CAPÍTULO I

# GENERALIDADES

## 1.1. ASPECTOS GENERALES.

## 1.1.1. LOCALIZACIÓN.

Como se observa en la figura 1, el municipio de Zimapán se localiza al noroeste del estado de Hidalgo, entre las coordenadas geográficas  $20^{\circ}34'00''$  -  $20^{\circ}58'00''$  de latitud norte y longitud oeste  $99^{\circ}11'00''$  –  $99^{\circ}30'00''$  con una altitud media de 1800 msnm.

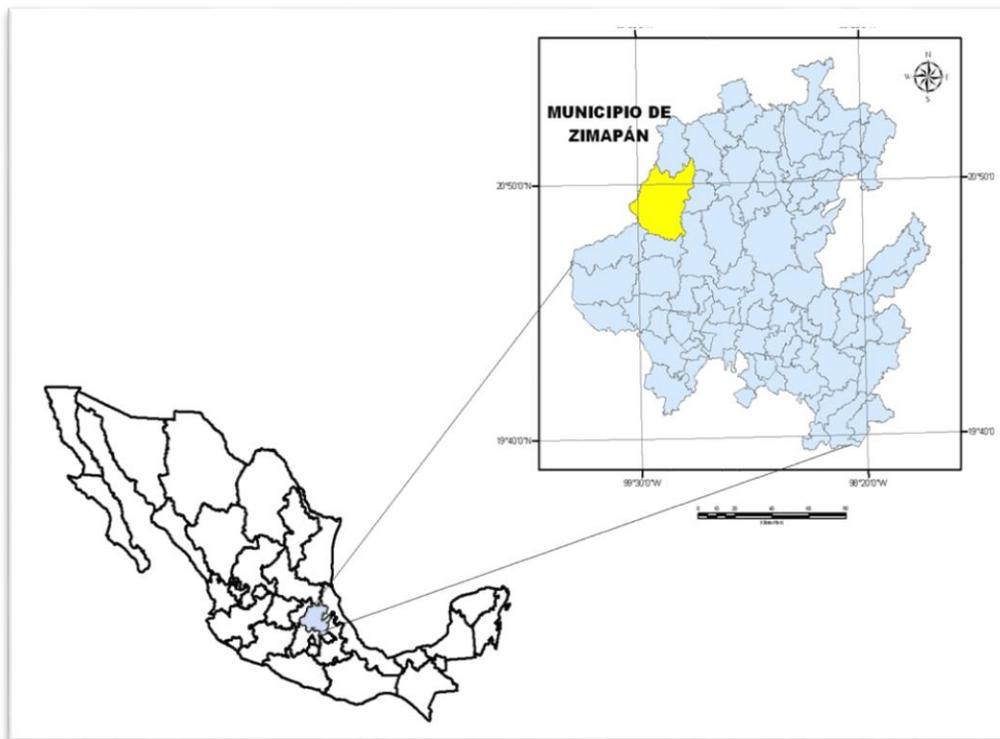
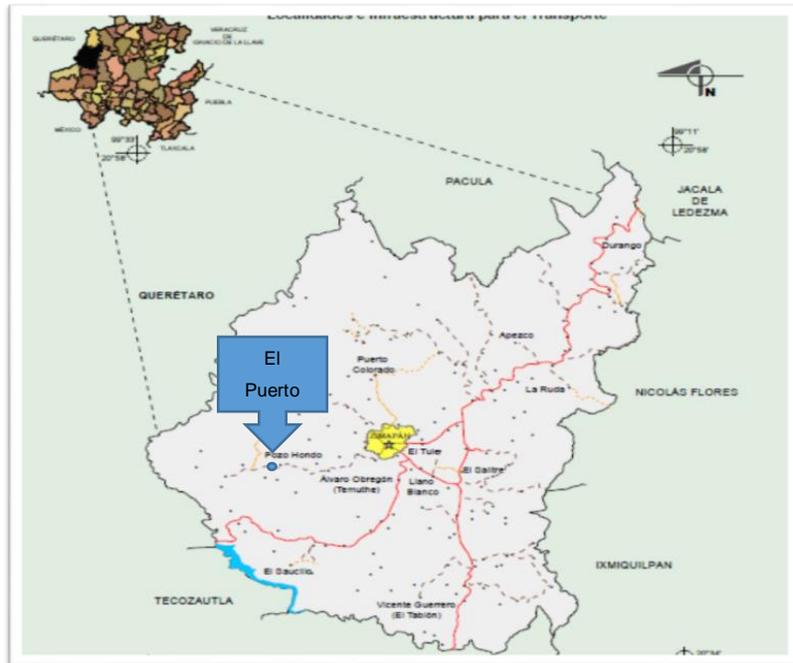


Figura 1 Localización del municipio de Zimapán, Estado de Hidalgo.

El depósito “El Puerto” está ubicado al suroeste del municipio con coordenadas geográficas  $20^{\circ}42'25.1''$  de latitud norte y longitud oeste  $99^{\circ}28'09.14''$ , una altitud media de 1965 msnm, se encuentra a 20 km de la localidad y el acceso es por un camino de terracería que lleva al ejido “La Estanzuela”. Cuenta con los servicios principales. En la imagen satelital de la figura 2 se nota el área de estudio de color verde (INEGI, Espacios y datos de México, 2016).



a) Mapa topográfico.



b) Imagen satelital.

Figura 2 Ubicación del depósito “El Puerto”.

## 1.1.2. FISIOGRAFÍA.

El relieve es la forma en que se presenta la superficie de la tierra. La fisiografía de una región implica la identificación de los principales rasgos del relieve, la explicación de los procesos que intervinieron en su moldeado y que le han dado su aspecto actual. Las provincias fisiográficas son regiones en el que el relieve es el resultado de la acción de un mismo conjunto de agentes moldeadores del terreno, así como de un mismo origen geológico, además de un mismo o muy semejante tipo de suelo y de la vegetación, se dividen en subprovincias, que a su vez se conforman típicas de la provincia, pero que su frecuencia, magnitud o variación morfológica son diferentes a los de la provincia. México está dividido en 15 regiones fisiográficas (ver figura 3).



- |  |  |                                       |
|--|--|---------------------------------------|
| I.- Península Baja California            | II.- Llanura Sonorense                 | III.- Sierra Madre Occidental         |
| IV.- Sierras y Llanuras del Norte        | V.- Sierra Madre Oriental              | VI.- Grandes Llanuras de Norteamérica |
| VII.- Llanura Costera del Pacífico       | VIII.- Llanura Costera del Golfo Norte | IX.- Mesa del Centro                  |
| X.- Eje Neovolcánico                     | XI.- Península de Yucatán              | XII.- Sierra Madre del Sur            |
| XIII.- Llanura Costera del Golfo del Sur | XIV.- Sierras de Chiapas y Guatemala   | XV.- Cordillera Centroamericana       |

Figura 3 Provincias fisiográficas de México (INEGI 2008).

En el territorio de Zimapán se encuentran 2 provincias, que son: el Eje Neovolcánico y la Sierra Madre Oriental (ver figura 4), el primero es conocido también como Sierra Volcánica Transversal, es una de las provincias con mayor variación de relieve y tipo de roca, se extiende desde el Océano Pacífico hasta el Golfo de México, consta de una ancha franja de 130 km y una longitud de 880 km, siendo la cordillera más alta del país, la región está integrada por sierras volcánicas y coladas lávicas, conos dispersos o en enjambre, depósito de arenas y ceniza. La Sierra Madre Oriental está situada al este del país, inicia al sur del estado de Texas y termina al sur de Veracruz, hasta su punto de contacto del Eje Neovolcánico, el tipo de roca predominante en la superficie es sedimentaria, principalmente de origen marino, estas rocas fueron levantadas y plegadas siguiendo un eje de dirección aproximada sur-norte.

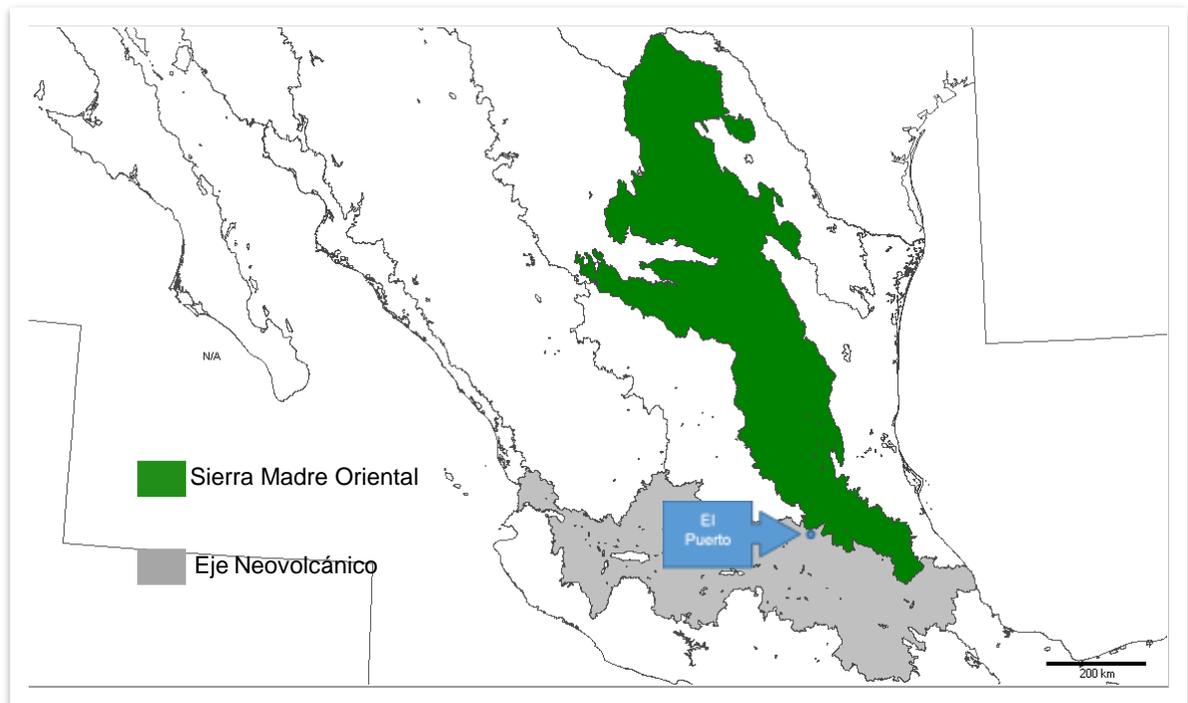


Figura 4 Provincias fisiográficas del Estado de Hidalgo (INEGI 2008).

El eje Neovolcánico está dividido en 15 subprovincias, y la Sierra Madre Oriental cuenta con 8, el depósito El Puerto se encuentra en los límites de la subprovincia Llanuras y Sierras de Querétaro e Hidalgo y Carso Huasteco (ver figura 5).

El Carso Huasteco es una de las más extensas del país, gran parte de esta subprovincia queda dentro del Estado de Hidalgo, consiste de una sierra plegada, posee los rasgos de un carso mayor y presenta un fuerte grado de disección (desarrollo de cañones) por la acción de los ríos que fluyen en ella, dominan las rocas calizas, que al ser disueltos por el agua originan rasgos de carso (dolina, pozos y grutas).

La subprovincia Llanos y Sierras de Querétaro e Hidalgo abarca parte de los estados de Guanajuato, Querétaro, Hidalgo y Veracruz, de poniente a oriente presenta un corredor de lomeríos bajos de material volcánico y llanuras. Dentro del estado de Hidalgo queda comprendida casi la mitad oriental de esta subprovincia. Hacia el oeste dominan los sistemas de lomeríos de rocas volcánicas intermedias, interrumpidas por sierras volcánicas aisladas, entre las que destacan el conjunto Nopala-Caldera de Huichapan. (INEGI, Características edafológicas, fisiográficas, climáticas e hidrográficas de México, 2008).

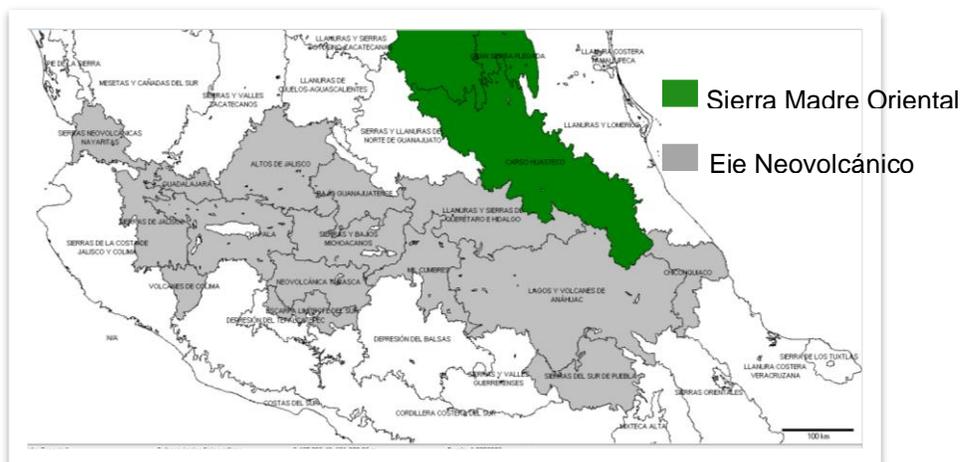


Figura 5 Subprovincias del Eje Neovolcánico y Sierra Madre Oriental (INEGI, 2008).

Así, tenemos que, el área de estudio está conformado por pequeños lomeríos y domos riolítica producto del eje neovolcánico mostrados en la figura 6.

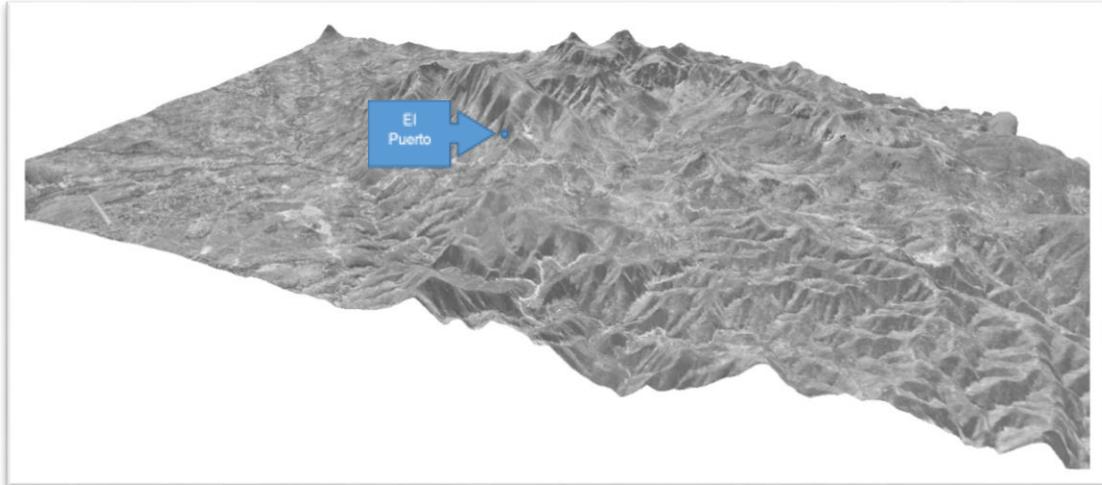


Figura 6 Fisiografía local.

### 1.1.3. GEOLOGÍA REGIONAL.

En el estado de Hidalgo confluyen 3 provincias geológicas (ver figura 7), las características litológicas y estructurales de las rocas que afloran en las provincias del Cinturón Mexicano de Pliegues y Fallas, Faja Volcánica Transmexicana y Plataforma de Valle-San Luis Potosí que cubren el estado, indican los diferentes eventos geológicos ocurridos, siendo de tipo orogénico que asociados al vulcanismo y el relleno de cuencas oceánicas dieron el carácter estructural a la entidad.

El Cinturón Mexicano de Pliegues y Fallas consiste en rocas sedimentarias marinas mesozoicas plegadas y falladas, incluye en parte a la Sierra Madre Oriental, es una

cadena montañosa con más de 800 km de longitud y de 80 a 100 km de amplitud, formado por sedimento marinos mesozoico y continentales deformados del cenozoico, su basamento está constituida por rocas gnéisicas del Precámbrico. Esta provincia fue deformada durante la orogenia Laramide y afectada por transgresión y por cuerpos ígneos de pequeñas dimensiones (SGM, 2008).



- |                                      |  |   |  |
|--------------------------------------|--|---|--|
| 1.- Plataforma de Yucatán            | 10.- Zapoteca                                | 19.- Miogeoclinal del Golfo de México       | 28.- Cuenca Deltaica de Sonora-Sinaloa   |
| 2.- Cuenca deltaica de Tabasco       | 11.- Mixteca                                 | 20.- Cinturón Mexicano de Pliegues y Fallas | 29.- Sonorense                           |
| 3.- Cinturón Chiapaneco de pliegues  | 12.- Chatina                                 | 21.- Plataforma de Coahuila                 | 30.- Delta del Colorado                  |
| 4.- Batolito de Chiapas              | 13.- Juchateca                               | 22.- Zacatecana                             | 31.- Batolito de Juárez-San Pedro Mártir |
| 5.- Macizo ígneo de Soconusco        | 14.- Plataforma de Morelos                   | 23.- Plataforma Valle-San Luis Potosí       | 32.- Cuenca Vizcaíno-Purísima            |
| 6.- Cuenca de Tehuantepec            | 15.- Faja Volcánica Transmexicana            | 24.- Faja Ignimbrítica mexicana             | 33.- Cinturón Orogénico Cedros-Vizcaíno  |
| 7.- Cuenca deltaica de Veracruz      | 16.- Complejo Orogénico de Coima y Guerrero. | 25.- Cinturón Orogénico Sinaloense          | 34.- Faja Volcánica de la Giganta        |
| 8.- Macizo volcánico de los Tlaxtlas | 17.- Batolito de Jalisco                     | 26.- Chihuahuense                           | 35.- Complejo Plutónico de La Paz        |
| 9.- Cuicatea                         | 18.- Macizo ígneo de Palma Sola              | 27.- Cuenca de Nayarit                      |  |

Figura 7 Provincias geológicas de México.

#### 1.1.4. GEOLOGIA LOCAL.

En la zona se reconocen 2 paleoelementos, que son La Cuenca de Zimapán y El Complejo Arrecifal El Doctor, la primera consiste en una cuenca intracatónica constituida por sedimentos arcillo-calcáreos y vulcanosedimentarios de la Formación Trancas-Santuario (no afloran en la región) de edad Kimmeridgiano-Aptiano (Jk-Kap), cubierta por sedimentos calcáreos de edad Albiano-Cenomaniano representados por la Formaciones Tamabra y Tamaulipas superior. El Complejo Arrecifal El Doctor se caracteriza por presentar rocas calcáreas de tipo arrecifal.

En la región de estudio y sus alrededores las rocas aflorantes varían en edad del Cretácico Superior al Reciente. A continuación, se hace una breve descripción de las diferentes unidades litológicas (ver figura 8, 9 y 10) en orden cronoestratigráfico para comprender los eventos geológicos y su relación con los procesos que originaron rocas y minerales.

##### Formación Tamabra (Kace Cz-Mg).

Se le atribuye una edad Albinano-Cenomaniano, corresponde a una secuencia sedimentaria de talud típica de mar abierto, asociado al frente arrecifal, consta de calizas de color gris oscuro intercalas con bandas de pedernal.

##### Formación El Doctor (Kace Cz).

El paquete calcáreo presenta 4 facies:

Facie San Joaquín, conformada por calizas de color gris oscuro de estratificación gruesa y nódulos de pedernal.

Facie la Negra, consiste en calizas de 10 a 20 cm de espeso, con bandas de pedernal negro de 1 a 10 cm con láminas de material clástico de grano fino y lutitas intercaladas.

Facie El Socavón, constituida por calcarenitas de estratificación gruesa y conglomerados de grano fino.

Facie Cerro Ladrón, consiste en calizas de estratificación gruesa y un conglomerado calcáreo de grano fino.

#### Formación Soyatal (Kc Lu-Ar).

Es una alternancia de lutitas, areniscas, limolitas y calizas que varía en su porción superior a lutitas con capas intercaladas de areniscas.

#### Conglomerado El Morro (Teo Cgp-Brp).

Se trata de un conglomerado polimíctico, constituido por fragmentos angulosos de caliza gris a parda y fragmentos de andesita que le da el tono verdoso. La matriz la constituye arena calcárea, cuarzo, feldespatos y mica.

#### Formación Las Espinas (Tm B-A).

Son roca de composición variable, que van desde cuarzolatíticas hasta andesíticas de piroxeno y olivino e incluso basaltos de olivino e hiperstena, además de tobas y aglomerados andesíticos. Estas rocas afloran ampliamente en el sureste del municipio, están representadas por derrames andesíticos, andesitas basálticas, tobas andesíticas y aglomerados andesíticos, con intercalaciones de derrames riolíticos.

Toba riolítica-andesita (Tm TR-A).

Consiste en una alternancia de tobas líticas, litocristalinas, brechas intercaladas con andesitas, dacitas, tobas dacíticas, coronadas por derrames e ignimbritas de composición riolíticas.

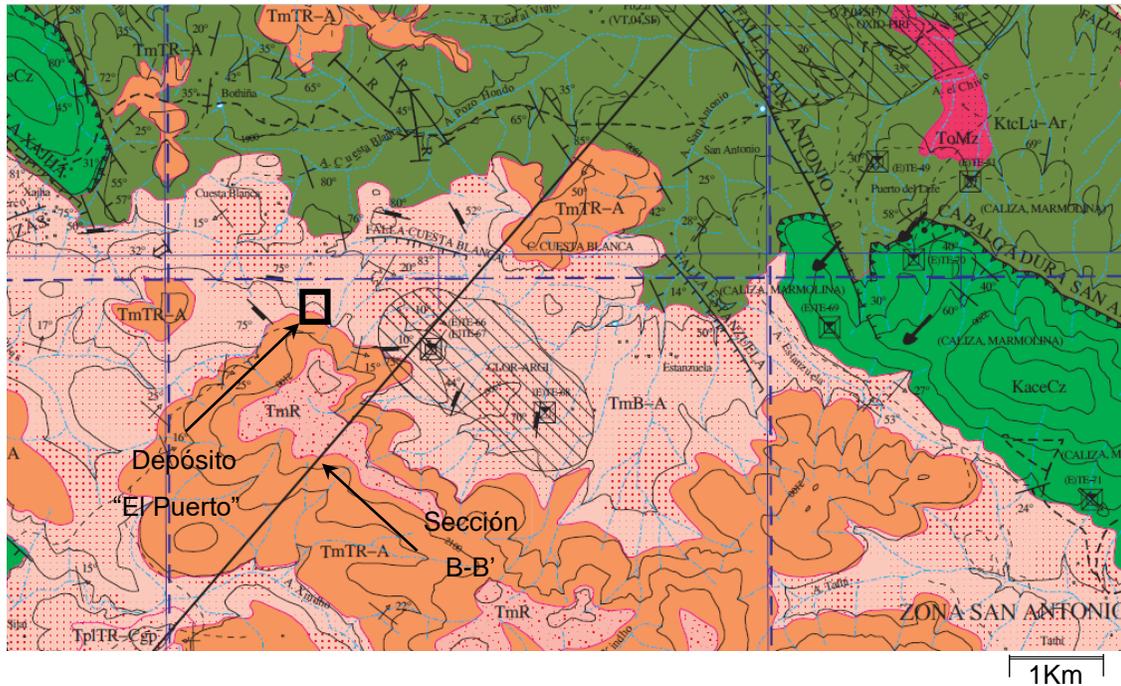


Figura 8 Carta geológica-minera Tecozautla F14-C68 (Sánchez González, Ávila Lugo, & de la Calleja Moctezuma, 2002).

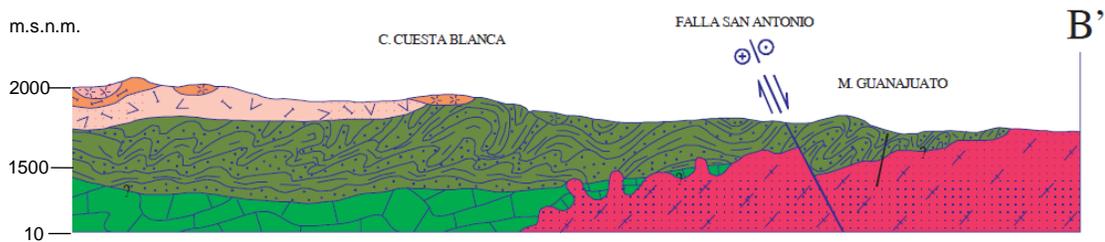


Figura 9 Sección B-B' de la Carta geológica-minera Tecozautla F14-C68.

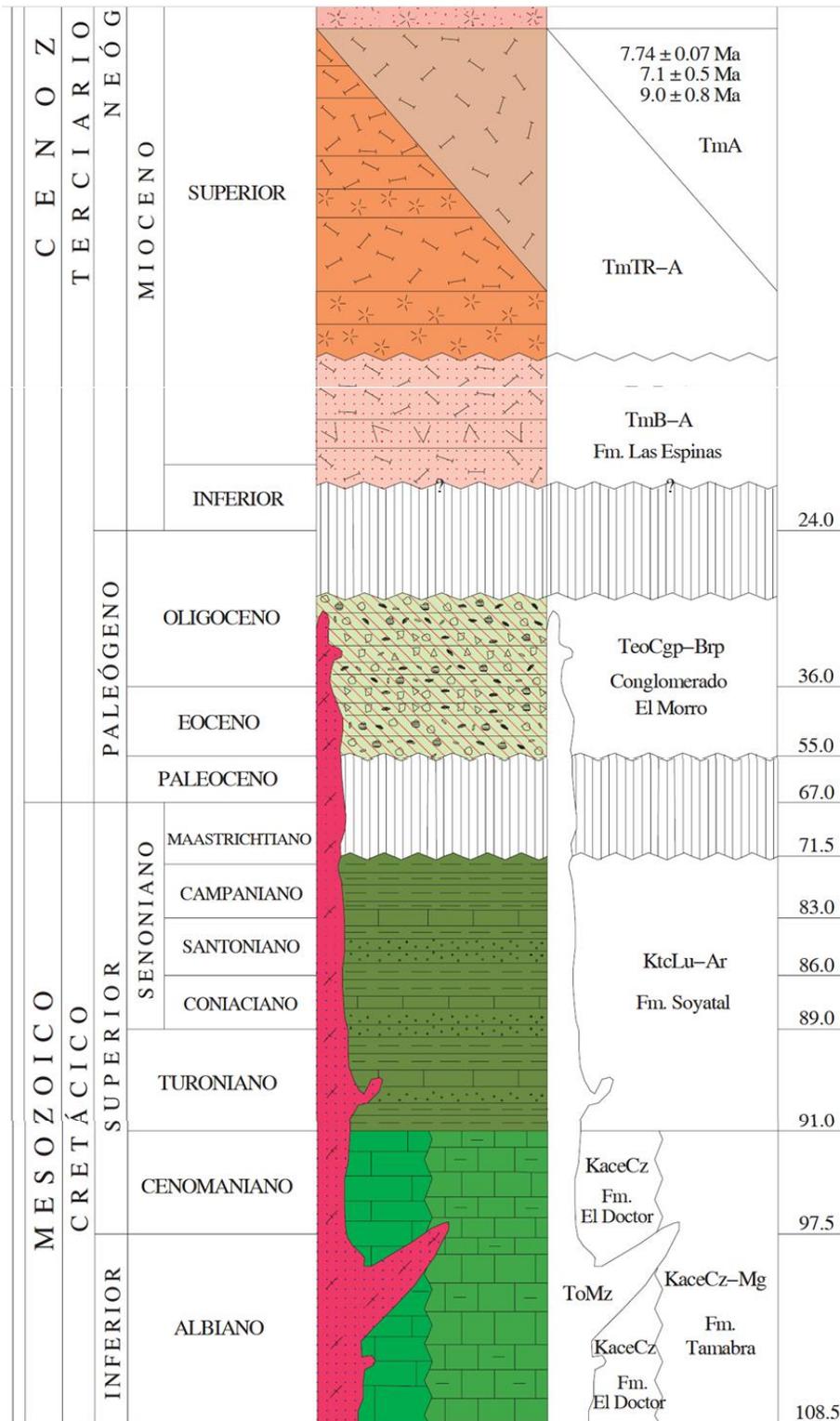


Figura 10 Columna geológica de Carta Geológica-minera Tecozautla F14-C68.

### 1.1.5. GEOLOGÍA ESTRUCTURAL.

Las estructuras del dominio dúctil-frágil están representadas por plegamientos y cabalgaduras en unidades sedimentarias y las estructuras del dominio frágil, están representadas por fallas de tipo normal (ver figura 8), las cabalgaduras en los alrededores son; El Doctor y San Antonio con una orientación general NW-SE, en donde las calizas de la Formación El Doctor se sobrepone a la Formación Soyatal. Las fallas ubicadas en las cercanías son; Falla San Antonio, El espolón, Sijai y Estanzuela, todas con orientación NW.

### 1.1.6. ALTERACIÓN HIDROTHERMAL.

La alteración hidrotermal es un término general que incluye la respuesta mineralógica, textural y química de las rocas a un cambio ambiental, en términos químicos y termales en presencia de agua caliente, vapor o gas. ocurre mediante la transformación de fases, formación de nuevos minerales, disolución, precipitación y reacción de intercambio iónico entre los minerales constituyentes de la roca y fluido caliente.

La temperatura y el pH de la solución son los factores más relevantes en la asociación mineralógica resultante de los procesos de alteración hidrotermal, más que la litología.

La alteración hidrotermal es un tipo de metamorfismo que involucra la recristalización de la roca a nuevos minerales más estables bajo las condiciones hidrotermales. La característica distintiva de la alteración hidrotermal es la importancia del fluido hidrotermal en transferir constituyentes y calor, involucra la circulación de volúmenes relativamente grandes de fluidos calientes atravesando las rocas permeables debido a la presencia de fisuras o poros interconectados, los factores que controlan la alteración hidrotermal en las rocas son las siguientes:

- ✓ Temperatura y la diferencia de temperatura ( $\Delta t^\circ$ ) entre la roca y el fluido que la invade: mientras más caliente el fluido mayor será el efecto sobre la mineralogía original.
- ✓ Composición del fluido (pH) mientras más bajo pH mayor será el efecto.
- ✓ Permeabilidad de la roca: una roca permeable permite el flujo de fluidos, los fluidos pueden producir fracturamiento hidráulico o disolución de minerales generando permeabilidad secundaria.
- ✓ Duración de la interacción agua/roca: mientras mayor volumen de agua caliente circule por las rocas y por mayor tiempo, las modificaciones mineralógicas serán más completas.
- ✓ Composición de la roca: la proporción de minerales es relativamente para grados menores de alteración.
- ✓ Presión: es un efecto indirecto, pero controla los procesos secundarios como la profundidad de ebullición de fluidos, fracturamiento hidráulico (generación de brechas hidrotermales) y erupción o explosiones hidrotermales.

Hemley & Jones (1964) clasificaron las alteraciones hidrotermales en los siguientes tipos.

Propilítico; existe presencia de epidota y/o clorita y ausencia de apreciable metasomatismo catiónico o lixiviación de álcalis, se puede agregar a la roca  $H_2O$ ,  $CO_2$  y S y comunmente se presentan albita, calcita y pirita. Este tipo de alteración presenta un grado bajo de hidrólisis de los minerales de las rocas y por tanto su posición en zonas de alteración tiende a ser marginal.

Argílica intermedia; hay importante cantidades de caolin, montmorillonita, esmectita o arcillas amorfas que reemplazan a las plagioclasas, un una importante lixiviación de Ca, Na y Mg de las rocas. Esta tipo de alteración representa el grado mas alto de hidrólisis en comparación a la propilítica.

Sericita o cuarzo-sericita; ambos feldespatos (plagioclasas y feldespato potásico) son transformados a sericita y cuarzo, con cantidades menores de caolinita, también los minerales máficos están completamente destruidos.

Argílica avanzada; gran parte de los minerales de las rocas son transformados a dickita, caolinita, pirofilita, diasporo, alunita y cuarzo. Este tipo de alteración representa un ataque extremo de las rocas, que incluso se rompen los enlaces del Al en los silicatos originando sulfatos de Al (alunita) y óxidos de Al (diásporo).

Potásica; es la alteración de las plagioclasas y minerales máficos a feldespatos potásicos y/o biotita. Esta alteración corresponde a un intercambio catiónico con la adición de K a las rocas. Este tipo de alteración no implica hidrólisis y ocurre en pH neutro o alcalino a altas temperaturas (350°-550°C).

Corbett & Leach (1998) hicieron un diagrama de clasificación de los diferentes tipos de alteración hidrotermal, se incluye las principales características de alteraciones ordenados en función del pH del fluido y la temperatura (ver figura 11). Además están separados por grupos de ciertos minerales que a continuación se enlistan.

Grupo de la sílice; estos son los únicos minerales estables en forma significativa en fluidos de pH bajo. La sílice, opalina, cristobalita y tridimita ocurren en ambientes superficiales de un sistema hidrotermal ( $t^{\circ} < 100^{\circ}\text{C}$ ). El cuarzo es el mineral principal a mayores temperaturas. A pH más altos se forma sílice amorfa ( $t^{\circ} < 100^{\circ}\text{C}$ ). El cuarzo está presente prácticamente ( $> 100^{\circ}\text{C}$ ), también puede formar sílice amorfa de un fluido a  $200^{\circ}\text{C}$  si este se enfría rápidamente.

Grupo del caolín; estos minerales derivan de la acción de fluidos de pH moderadamente bajo (aproximadamente pH 4). La caolinita se forma a profundidades someras en condiciones de baja temperatura ( $t^{\circ} < 150\text{-}200^{\circ}\text{C}$ ) y la pirofilita se forma a profundidades mayores a mayor temperatura, en un rango intermedio se forma dickita.

Grupo de la illita; en fluidos con pH 4-6 dominan los minerales del grupo de la illita y coexisten con el grupo del caolín en pH del fluido 4-5, dependiendo de la temperatura y salinidad del fluido. A bajas temperaturas se presentan esmectitas (<100-150 °C), la illita-esmectita interlaminada se forma alrededor de 100-200°C, la illita se forma aproximadamente a 200-250°C y la moscovita a mayor de 250°C. La sericita es una moscovita de grano fino que puede contener illita y es transicional entre la illita y moscovita bien cristalizada. El contenido de esmectita dentro de las arcillas interlamnadas de illita-esmectita decrece progresivamente al aumentar la temperaatura sobre el rango de 100-200°C. La cristalinidad de la illita y sericita aumentan con el aumento de la temperatura.

Grupo de la clorita; en condiciones levemente ácidas a neutras de pH los minerales clorita y carbonatos son dominantes, coexistiendo con el grupo de la illita en ambientes cuyo pH es de 5-6. La clorita-illita interlaminada ocurre a baja t° gradando a clorita a mayor t°.

Grupo de los calco-silicatos; estos minerales se forman en condiciones de pH neutro a levemente alcalino, en condiciones frías se forman zeolitas-cloritas-carbonato y epidota, seguida de alféboles secundarios (actinolita). Las zeolitas son particularmente sensitivas a la t°. Las zeolitas hidratadas predominan en condiciones frías (150-200°C), mientras que las menos hidratadas como la laumontita (150-200°C) y la wairakita (200-300°C) se presentan progresivamente en niveles más profundos y calientes del sistema hidrotermal.

Grupo de los carbonatos, se encuentran en un amplio rango de pH y temperatura, se asocian con caolín, illita, clorita y fases calcosilicadas. Los carbonatos se presentan en todos los niveles de sistema hidrotermal, dese la superficie hasta ambientes de tipo pórfidos o skarn.

Grupo de los feldespatos, están asociados tanto a la clorita como con los minerales calco-silicatados, los feldepatos secundarios son generalmente estables en condiciones de pH neutro o alcalino. La albita se forma cuando los fluidos tienen una alta relación  $\text{Na}^+/\text{K}^+$  y los feldepatos potásicos es a baja relación  $\text{Na}^+/\text{K}^+$ .

		>>> Incremento de pH >>>								
<<< Incremento de temperatura <<<	Op Cr Tri	Al, Hal Sílice	Hal Sílice	Hal, Sm Sílice	Sm Sílice	Cl-Sm/Cl Sílice Cb	Cl-Sm/Cl Sílice Zeo Ct/Do	Chab, Nat	Epitermal	
		Al, K Sílice	K Sílice	K, Sm ±Sid						
	Q	Al Q	Al K Q	K Q	K-Sm Q ±Sid	Sm, Cb Q/Cd	Cl/ Cl-Sm Sm Q/Cd Cb	Cl/Cl-Sm Q/Cd Zeo Ct/Do		Stb, Heu, Mor, Zeolitas
					K, I-Sm Q ±Sid	I-Sm Q/CD Cb	Cl, Cb I-Sm Q/Cd	Cl, Q/Cd Ad/Ab Ct/Do		
			Al K, Dik Q ±Dp	K, Dik Q ±Dp	K, Dik I/I-Sm Q±Sid	I Q Cb	Cl, I Ad/Ab Q, Cb	Cl, Q, Ep Zeo, Ct/Do Ad/Ab		Lau Wai
			Al K, Dik Q ±Dp	Dik Q ±Dp	Dik, I Q±Sid					
			Al Dik Q ±Dp	Dik Q ±Dp	Dik, I Q±Sid	Ser Q Cb	Ser Fel Q, Cl Cb	Cl, Q, Ep Ad/Ab, Ct/Do		
			Al Dik, Pir Q ±Dp	Dik Pir Q ±Dp	Dik Pir Ser, Q					
	Al, Pir Q ±Dp	Pir Q ±Dp	Pir Se Q	Mica-Ser Q, Cb	Mica-Ser Fel, Cb Q±Cl	Act, Q Fel, Cl	Tr, Q Ct/Do			
	Al, Pir Q ±Dp	Pir Q ±Dp	Pir Se Q							
	And, Al, Q	And, Al Pir, Q	And Pir, Q	And Mica, Q	Mica, Q ±Cb	Mica Fel Q±Cb	Bio, Act Fel, Q	Cpx, Q Ct/Do	Pórfido	
				And, Mica Cor, Q	Mica Cor, Q	Bio-Fel Cpx, Mt	Gr, Q Wo, Ves Mt			
	Si	Al	Al-K	K	I-K	I	Cl	Calcolisilicatos		

Abreviación: Ab-albita; Act-Actinolita; Ad-Adularia; Al-Alunita; An-Andalusita; Bio-Biotita; Cb-Carbonatos (Ca, Mg, Mn, Fe); Cd-Calcedonia; Chab-Chabacita; Cl-Clorita; Cl-Sm-Clorita-Esmectita; Cor-Corindon; Cpx-Clinopixeno; Cr-Cristobalita; Ct-Calcita; Dik-Dikita; Do-Dolomita; Dp-Diasporo; Ep-Epidota; Fel-Feldespato; Gr-Granate; Hal-Halosita; Heu-Heulandita; I-Illita; I-Sm-Illita-Esmectita; K-Caolin; Lau-Laumontita; Mor-Mordenita; Mt-Magnetita; Nat-Natrolita; Op-Ópalo; Pi-Pirofilita; Q=Cuarzo; Se-Sericita; Si-Sílice; Sid-Siderita; Sm-Esmectita; Stb-Stilbita; Tr-Tremolita; Tri-Tridimita; Ves-Vesivianita; Wai-Wairakita; Wo-Wollastonita; Zeo-Zeolita.

- Alteración Potásica
- Alteración Propilítica
- Alteración Subpropilítica
- Alteración Fílica
- Skarn
- Alteración Argílica
- Alteración Argílica avanzada

Figura 11 Asociaciones de minerales de alteración comunes en sistemas hidrotermales (Corbett & Leach, 1998).

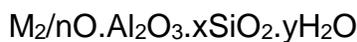
## 1.2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.

### 1.2.1. DEFINICIÓN DE LAS ZEOLITAS.

Las zeolitas comprenden un grupo de aluminosilicatos cristalinos e hidratados de aluminio, con cationes alcalinos y alcalino-térreos, con una ordenación tridimensional (tectosilicatos) donde predomina una estructura abierta que le aporta gran capacidad para incorporar y ceder agua y cationes, sin cambios importantes la estructura cristalina. Constituyen el grupo mineral más variado y extenso de los que forman la corteza terrestre (Bosch & Schifter, 1989).

En el armazón estructural de la zeolita el  $Al^{+3}$  sustituye al  $Si^{+4}$  en el centro de los tetraedros estructurales y los cationes de intercambio se sitúan en diversas posiciones equilibrando las cargas eléctricas; ocasionalmente otros cationes pueden ocupar posiciones estructurales o de intercambio.

Al deshidratarse desarrollan, en el cristal ideal, una estructura porosa con diámetros de poro mínimos de 3 a 10 Å, que forman cavidades ocupadas por iones grandes y moléculas de agua con gran libertad de movimiento, lo que permite el intercambio iónico y la deshidratación reversible. La fórmula empírica de la zeolita es:



Donde:

M: es un catión de valencia n

x: es el número de átomos de aluminio, toma valores entre 2 y 10

y: es el número de átomos de silicio, toma valores entre 2 y 8

Todos los cationes representados por M se llaman cationes de intercambio, mientras que los representados por "x" y "y" reciben el nombre de cationes estructurales.

Las zeolitas poseen redes tridimensionales, en las que todos los átomos de oxígeno pertenecen simultáneamente a dos tetraedros de  $\text{SiO}_4$  (forman redes unidas tridimensionalmente).

En los espacios abiertos de la microestructura se introducen las moléculas de agua que no participan en la cohesión de la red y se conoce generalmente con el nombre de "agua zeolítica", razón por la cual forman vapor al calentarse. A esta propiedad se debe su nombre: "piedra que hierve", del griego, zeo: hiervo y lithos: piedra.

Esta agua se encuentra impregnando toda la red cristalina del mineral, rodeando a los cationes de intercambio en los espacios abiertos; no juega ningún papel, ni desde el punto de vista químico ni estructural en la estabilidad de la estructura y se puede eliminar sin que la red se destruya.

El agua constituye entre un 10% y un 20% en peso de la zeolita, y se puede extraer de forma más o menos continua y reversible por calentamiento hasta unos  $350^\circ\text{C}$ ; los canales quedan vacíos y son capaces de adsorber cationes o radicales del tamaño adecuado, que ocupan determinadas posiciones internas, muy próximas a los tetraedros estructurales.

La estructura presenta canales y cavidades de dimensiones moleculares variables, en los cuales, además de moléculas de agua, adsorbatos y sales, se encuentran los cationes de compensación. Este tipo de estructura microporosa hace que las zeolitas presenten un área interna extremadamente grande en relación a su superficie externa.

## 1.2.2. CLASIFICACIÓN.

Una primera clasificación de las zeolitas puede establecerse a partir del número de átomos de oxígeno que forman los anillos o poros por los cuales se penetra al espacio intracrystalino. La tendencia a la microporosidad y las características estructurales de estos materiales, permite la transferencia de materia entre el espacio intracrystalino y el medio circundante; esta transferencia está condicionada por el diámetro de los poros, por lo que sólo podrán ingresar o salir del espacio intracrystalino aquellas moléculas cuyas dimensiones sean inferiores a un cierto valor crítico, el cual varía de una zeolita a otra, ver tabla 1 (Scyrcery, 1984).

Tabla 1 Clasificación de las zeolitas según su tamaño de poro.

Zeolita	Átomos de O en la abertura	Diámetro de poro $\theta$ (Å)	Ejemplos (zeolitas naturales y sintéticas)
Poro extragrande	$\geq 4$	$\theta > 9$	AlPO <sub>4</sub> -8; VPI-5
Poro grande	12	$6 < \theta < 9$	Y; $\beta$ ; $\Omega$ , Mordenita
Poro mediano	10	$5 < \theta < 6$	ZSM-5; ZSM-11
Poro pequeño	8	$3 < \theta < 5$	Herionita; A; SAPO-34

El hecho de presentar diversos diámetros moleculares les proporciona a las zeolitas una propiedad muy particular, de gran uso industrial, conocida como selectividad geométrica o de forma. Los tetraedros  $(AlO_4)^{-5}$  inducen cargas negativas en la estructura, las cuales se neutralizan por cationes de composición intercambiables. Estos cationes, junto con las moléculas de agua, se encuentran ocupando el espacio intracrystalino de estos aluminosilicatos. Entre las características generales de las zeolitas tenemos las siguientes mostradas en la tabla 2.

Tabla 2 Características generales de las zeolitas.

Diámetro de poro	2 a 12 Å
Diámetro de cavidades	6 a 12 Å
Superficie interna	Varios cientos de m <sup>2</sup> /g
Capacidad de intercambio catiónico	0 a 650 meq/100g
Capacidad de adsorción	<0.35 cm <sup>3</sup> /g
Estabilidad térmica	desde 200°C hasta más de 1000°C

### 1.2.3. ESTRUCTURA.

El bloque de estructura primaria de las zeolitas, es un tetraedro, de hibridación  $sp^3$ , de átomos de  $Si^{4+}$  o  $Al^{3+}$ , coordinados a cuatro átomos de oxígeno. En la estructura condensada, cada uno de estos átomos de oxígeno está compartido por dos tetraedros, formando una estructura tridimensional (ver figura 12).

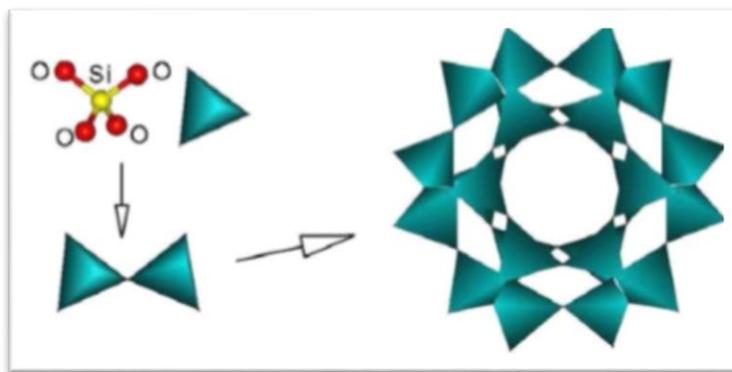


Figura 12 Unidad estructural básica de una zeolita, así como la estructura compleja formada por la unión de varios tetraedros.

La sustitución de  $Si^{4+}$  por  $Al^{3+}$ , define las cargas negativas de la estructura, la cual es compensada por cationes mono y divalentes (de bajo potencial iónico), generalmente hidratados o asociados a moléculas de agua que se localizan en los canales y

cavidades. La relación carga/radio determina que sean fácilmente sustituidos y en última instancia definen la capacidad de intercambio. La relación Si/Al para las zeolitas varía entre 1 y 6. El límite inferior, está dado por las reglas de Löwenstein, en la cual un tetraedro de Al no puede estar unido a otro tetraedro de Al. El límite superior está dado por las zeolitas naturales, tales como; clinoptilolita, mordenita, ferrerita que se encuentran entre 4 y 6 de acuerdo con la abundancia relativa de Si en la naturaleza (Gottardi & Alberti, 1988).

#### 1.2.4. CLASIFICACIÓN ESTRUCTURAL.

Las propiedades de las zeolitas como materiales de aplicación quedan definidas no sólo por su composición química, sino también por su estructura cristalina. Si bien en las zeolitas la unidad estructural básica o “unidad primaria de construcción” es la configuración tetraédrica de cuatro átomos de oxígeno alrededor de un átomo central, generalmente de Si y Al, también conocido como (TO<sub>4</sub>), esta distribución es insuficiente para describir los diferentes tipos estructurales. Una forma más fácil de visualizar es a través de unidades estructurales comunes denominadas “unidades secundarias de construcción” (SBU) originada por la unión de tetraedros, la combinación sencilla de estas unidades finitas, conducirá a las diferentes estructuras cristalinas de las zeolitas.

La primera clasificación la propuso Meier, W.M. (1968), planteó una clasificación estructural de las zeolitas apoyándose en estudio cristalográficos, la cual está basada en la existencia de 8 BSU, estas se muestran en la tabla 3.

La *Structure Commission of the International Zeolites Association* (IZA) es la encargada de clasificar a las zeolitas y materiales semejantes basándose en la SBU, ignorando la relación Si/Al, los cationes y las moléculas de agua presentes en los canales zeolíticos, las estructuras se encuentran en el Atlas of Zeolites Framework Types.

Tabla 3 Clasificación estructural de las zeolitas (Meirer, Olson, & Baerlocher, 1968)

Grupo C4 (Grupo de la filipsita)			Grupo C8-T1 (Grupo de la mordenita)			Grupo C6-C6 (Grupo de la faujasita)		
Zeolita	TO <sub>4</sub>	Si/Al	Zeolita	TO <sub>4</sub>	Si/Al	Zeolita	TO <sub>4</sub>	Si/Al
Li-ABW	8	1-3	Bikitaita	9	4-7	Linde	24	1-3
Filipsita	16		Dischiardita	24		Rho	46	
Harmotoma	16		Epistilbita	24		ZK5	96	
Gismondita	16		Ferrierita	36		Faujasita	192	
Na-P	16		Mordenita	48		Paulingita	672	
Amicita	16		ZSM-5	96	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	1-3	Sodalita	12	2,5-4,0	Brewsterita	16	2,2-5,0
Leucita	48		Cancrinita	12		Heulandita	36	
Wairakita	48		Oferita	18		Estilbita	72	
A	48		Losod	24		Stellerita	72	
Grupo C4-T1 (Grupo de la natrolita)			Gmelinita	24			Barretita	
Edingtonita	10	1-2	Liotita	36	GRUPO C8 (Grupo de la laumontita)			
Gonnardita	20		Chabazita	36	Laumontita	24	1-2	
Thomsonita	40		Mazzita	36				
Natrolita	40		Erionita	36				
Scolecita	40		Aghanita	48				
Mesolita	120		Levynita	54				

TO<sub>4</sub>: Número de tetraedros por celda unitaria / Si/Al Relación silicio-aluminio en el grupo estructural.

### 1.2.5. PROPIEDADES DE LA ZEOLITA.

#### Intercambio iónico y selectividad.

El intercambio iónico es una de las propiedades más importantes de las zeolitas, ya que se pueden modificar para cambiar sus propiedades superficiales (afinidad por compuestos orgánicos), por otro lado, la propiedad de intercambio es útil en más de un proceso industrial.

El comportamiento de intercambio iónico de una zeolita depende:

- ✓ Topología de la red.
- ✓ El tamaño del ion y su carga.

.....

- ✓ La densidad de carga de la zeolita.
- ✓ La concentración del electrolito en solución.

La selectividad de la zeolita por determinados iones, se basa en los calores de hidratación de los cationes involucrados en el proceso de intercambio iónico. La chabacita, la clinoptilolita y la mordenita, que tienen una alta relación Si/Al, pueden intercambiar sus cationes, selectivamente, por cationes grandes como el Cs<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup> o Sr<sup>2+</sup>. Este fenómeno se debe a los calores de hidratación de los cationes; es decir: Ha (Cs<sup>+</sup>)= -280 kJ/mol; Ha (Rb<sup>+</sup>)= -312 kJ/mol; Ha (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)= - 326 kJ/mol; Ha (K<sup>+</sup>)= -339 kJ/mol; Ha (Na<sup>+</sup>)= -423 kJ/mol; Ha (Ba<sup>2+</sup>)= -1339 kJ/mol y Ha (Sr<sup>2+</sup>)= -1477 kJ/mol. El calor de intercambio iónico se puede calcular mediante la expresión:

$$Q = \Delta H - DH \quad (1)$$

Donde:

$\Delta H$ : es el calor desarrollado en la zeolita durante el proceso de intercambio catiónico.

DH: es la diferencia entre los calores de hidratación de los cationes intercambiados.

En las zeolitas con una alta relación Si/Al calor es menor que el desarrollado en la solución y, por tanto, la zeolita intercambia selectivamente los cationes de bajos calores de hidratación (Olguín, 2003).

El intercambio de iones en las zeolitas depende de varios factores, entre los cuales se pueden destacar:

- ✓ La naturaleza de las especies catiónicas, principalmente de su carga.
- ✓ La temperatura.

.....

- ✓ La concentración de las especies catiónicas en solución.
- ✓ El tamaño del ion y su carga.
- ✓ Las especies aniónicas asociadas al catión en solución.
- ✓ El solvente (la mayor parte de los intercambios se efectúan en solución acuosa, aunque también algo se hace con solventes orgánicos).
- ✓ Las características estructurales de la zeolita en particular.

Las características de los poros de la zeolita son muy relevantes a la hora de definir su importancia y la regularidad de su estructura es utilizada para tamizar moléculas, atrapar compuestos y absorber gases. Con el intercambio iónico es posible alterar el tamaño de los canales por los que circulan las moléculas y fijar metales con propiedades químicas peculiares en algunas de esas posiciones.

Las zeolitas a diferencia de otros tectosilicatos ( $\rho = 2.6 - 2.7 \text{ g/cm}^3$ ), tienen estructuras abiertas ( $\rho = 2.1 - 2.2 \text{ g/cm}^3$ ); el volumen de los espacios vacíos puede alcanzar el 50%. Cada zeolita tiene una estructura característica, por tanto, propiedades físicas y químicas específicas. Las moléculas muy grandes pasan alrededor de la partícula y no son adsorbidas (efecto tamiz molecular). La superficie de adsorción puede llegar a cientos de metros cuadrados por gramo; algunas zeolitas ganan hasta un 30% de su peso seco adsorbiendo gases.

Además de la adsorción por tamaño existe adsorción por afinidad dipolar, debido a la distribución de las cargas en los canales de una zeolita seca; ciertas zeolitas adsorben con preferencia el  $\text{CO}_2$  (polar), antes que el  $\text{CH}_4$  (no polar), con lo que se puede purificar el gas natural y aumentar su poder calorífico.

La adsorción selectiva de agua de una zeolita seca es mayor que cualquier adsorción de gas o líquido. Por tal propiedad, algunas zeolitas se usan como adsorbentes en procesos de almacenamiento de energía solar.

Capacidad de intercambio catiónico (CIC), la capacidad de intercambio catiónico está determinada por el número de átomos de aluminio en la celda unidad ( $N^{Al}$ ) según la ecuación siguiente:

$$CIC = \frac{N^{Al}}{(N_{Av})(\rho)(Vc)} \quad (2)$$

Donde:

$N_{Av}$ = número de Avogadro

$\rho$ = densidad de la zeolita

$Vc$ = volumen de la celda unidad

El intercambio catiónico es una de las propiedades principales inherentes a las zeolitas: los cationes de intercambio están débilmente unidos a la estructura tetraédrica, y pueden removerse con facilidad mediante lavado con una solución catiónica más fuerte. Las capacidades de intercambio de muchas zeolitas alcanzan 2 ó 3 meq/g, aproximadamente el doble que las arcillas bentoníticas; esta propiedad es una función del grado de sustitución de  $Si^{4+}$  por  $Al^{3+}$  en la estructura, es decir, cuanto más alta sea esta tasa, mayor deficiencia de cargas positivas, mayor es el número de cationes alcalinos o alcalinotérreos necesarios para neutralizar la carga total. Hay otros factores que también intervienen, por ejemplo: algunos cationes ocupan posiciones estructurales, y no es fácil cambiarlos, otras veces los cationes son muy grandes para pasar por los canales y no se intercambian (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). Los cationes de alta energía de campo (muy polarizantes) se hidratan y por lo que su acercamiento a la estructura zeolítica es muy difícil (a diferencia de intercambiadores catiónicos no cristalinos, como resinas orgánicas o geles aluminosilicatados). Por tanto, se intercambian mejor los cationes no muy polarizantes (Costafreda Mustelie, 2008).

### 1.2.6. CLINOPTILOLITA-HEULANDITA. CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES.

De las 40 especies existentes de minerales zeolíticos, la clinoptilolita es la más abundante en suelos y sedimentos. La clinoptilolita pertenece a la familia de la heulandita. (Ming & Dixon, 1987).

La composición química de la serie heulandita-clinoptilolita se caracteriza por notables cambios en la relación Si/Al, así como también por la composición de los cationes intercambiables. Especies con baja sílice están enriquecidas con calcio y a menudo contienen Ba y Sr, mientras que las de alto contenido de sílice, están enriquecidas con K, Na y Mg. De los cationes de los metales alcalinos, el sodio es el más característico de la heulandita y el potasio para la clinoptilolita (Tsitsishvili, Andronikashvili, & Kirov, 1992).

Con base en los estudios de Boles, se identificaron 4 variedades de minerales: heulandita, heulandita de alta sílice y clinoptilolita de baja y alta sílice. Tradicionalmente la clinoptilolita de alta sílice se llama simplemente clinoptilolita, mientras que las variedades de baja sílice son conocidas como Ca-clinoptilolita. Esta clasificación está íntimamente asociada con las características ópticas, térmicas y otras propiedades de la muestra (ver tabla 4).

Tabla 4 Nomenclatura y propiedades de la serie heulandita-clinoptilolita (Boles, 1972)

	HEULANDITA	HEU alta sílice	Clinoptilolita-Ca	CLI alta sílice
Si/Al	2.7 - 3.5	3.5 - 4.0	4.0 - 4.5	4.55 - 5-5
Ca:Na:K	Ca>>Na>K	Ca>Na ≥K	Ca>Na≤K	Ca<Na<>K
Descomposición(°C)	350	400	450 - 550	750
Efecto endotérmico (DTA)	210 y 340°C		160°C	
Índice de refracción promedio	1.507 - 1.496 α→b		1.490 - 1.478 β→b	
v (cm <sup>-1</sup> )	1035	1050	1065	1075

La clinoptilolita cristaliza en el sistema monoclinico con parámetros de celda ideal;  $a=17.5 \text{ \AA}$ ,  $b=17.6 \text{ \AA}$ ,  $c=7.40 \text{ \AA}$ ,  $\beta=116^\circ 1'$  (Baerlocher, Mc.Cudker, & Olson, 2007). La estructura (ver figura 13 a y b) consiste en un sistema de dos dimensiones, con tres tipos de canales: dos paralelos, A y B de 10 y 8 miembros respectivamente en el plano (001), además de un canal perpendicular C de 8 miembros en el plano (100) . Las dimensiones de canales pueden variar debido a la variable flexibilidad de la estructura.

En la figura 13 c) se muestra la estructura de la clinoptilolita, en donde se incluye los sitios catiónicos. (Olguín, 2003). A continuación se indica la posición de los cationes en la estructura:

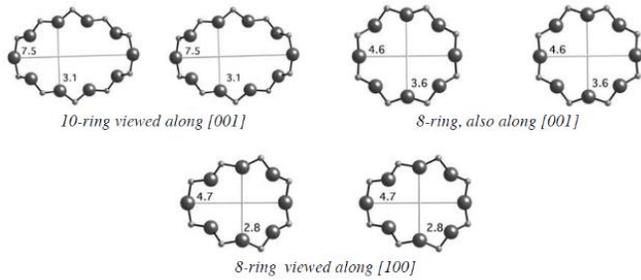
M(1), localizado en el canal A, coordina con 2 átomos de oxígeno de la estructura y 5 moléculas de agua, una de esas moléculas puede no estar directamente asociada al sitio M(1), mostrando una coordinación pseudo-octaédrica. Este sitio es ocupado por  $\text{Ca}^{2+}$  y preferentemente por  $\text{Na}^+$ .

M(2), situado en el canal B, coordina con 3 átomos de oxígeno de la estructura y 5 moléculas de agua. Es ocupado por  $\text{Na}^+$  y preferentemente por  $\text{Ca}^{+2}$ .

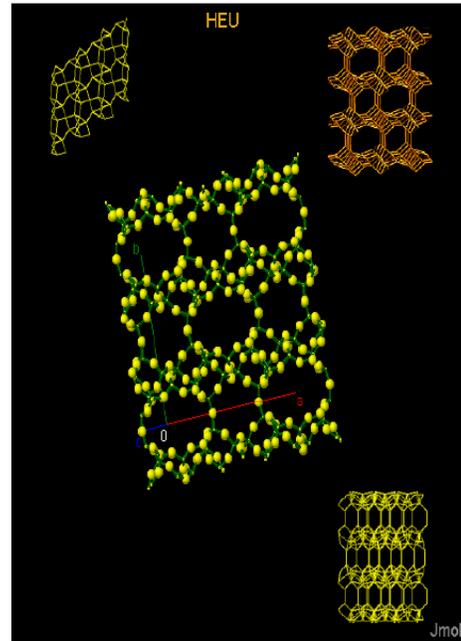
M(3), se encuentra en el canal C, coordina con 6 átomos de oxígeno de la estructura y 3 moléculas de agua, este sitio es ocupado por átomos de  $\text{K}^+$  y probablemente por  $\text{Ba}^{+2}$ . Como esta posición está muy próxima al sitio M(1) no es posible que ambos sitios esten ocupados simultaneamente.

M(4) está localizado en el canal A junto al sitio M(1), pero con un centro de inversión. Tiene una coordinación octaédrica asociado a 6 moléculas de agua. Es una posición que en general está poco ocupada y cuando lo está, la ocupa el  $\text{Mg}^{+2}$ .

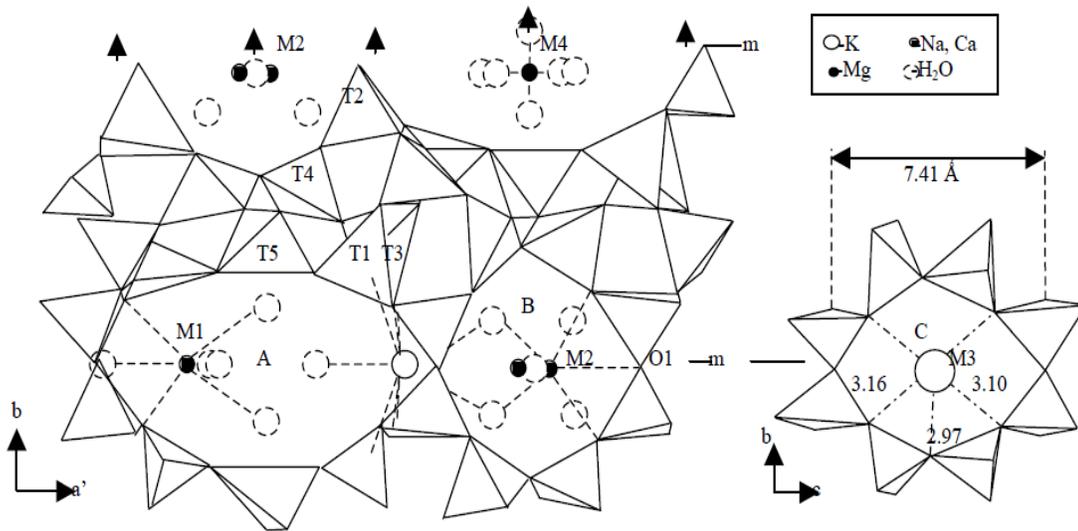
Según las posibilidades isomórficas, los sitios M(1) y M(2) albergan a los iones di y monovalentes de similares características.



a) Dimensiones de los canales A, B y C.



b) Estructura tridimensional de la clinoptilolita- heulandita.



c) Sitios catiónicos M1, M2, M3 y M4.

Figura 13 Estructura cristalina de la clinoptilolita (Baerlocher, Mc.Cudker, & Olson, 2007).

## 1.2.7. YACIMIENTOS DE ZEOLITAS NATURALES.

Las zeolitas naturales se encuentran entre los minerales autógenos más comunes en las rocas sedimentarias, se forman en un amplio rango de rocas de diferentes orígenes, edad y ambiente geológico de deposición. Existen cuatro ambientes o tipos genéticos de yacimientos zeolíticos; diagenéticos, metamórficos, hidrotermales y magmáticos, cada uno de ellos con varios subgrupos que lo caracterizan (Pérez, Buxó, & Maza, 1997).

Tipo diagenético:

- ✓ Diagénesis en suelos
- ✓ Diagénesis en un sistema hidrológico abierto
- ✓ Diagénesis en un sistema hidrológico cerrado
- ✓ Diagénesis en sedimentos marinos
- ✓ Génesis en geoautoclaves

Tipo metamórfico:

- ✓ Diagénesis de enterramiento
- ✓ Metamorfismo de contacto

Tipo hidrotermal:

- ✓ Zeolitas en coladas volcánicas continentales
- ✓ Zeolitas en campos geotérmicos
- ✓ Zeolitas de hidrotermalismo submarino
- ✓ Zeolitas en estadios hidrotermales tardíos de rocas plutónicas y pegmatíticas

Tipo magmático:

- ✓ Magma.

Yacimientos tipo diagenético.

El proceso de diagénesis corresponde a la cristalización de un mineral por alteración (transformación secundaria) de los componentes preexistentes del sedimento mediante condiciones de baja temperatura (menos de 200°C). Gottardi, G. (1989) establece una distinción entre los tipos de diagénesis y su afectación a la formación de zeolitas: en función del nivel freático, una por encima del nivel freático y la otra por debajo. La diagénesis de zeolitas sobre el nivel freático puede producirse en suelos, en sistemas hidrológicos abiertos, cerrados y en geoautoclaves. Por debajo del nivel freático tiene lugar en sedimentos marinos, en la diagénesis de enterramiento o en un metamorfismo de muy bajo grado.

-Diagénesis en suelos:

En suelos de regiones áridas es bien conocida la presencia de áreas muy ricas en carbonatos y bicarbonatos de sodio, donde se ha identificado la caracterización de trona  $[\text{Na}_3(\text{HCO}_3)(\text{CO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ . La concentración de bicarbonatos de sodio puede elevarse por evaporación hasta valores que desencadenan una reacción con minerales arcillosos (montmorillonita) para formar zeolita (analcima).

- Diagénesis en un sistema hidrológico abierto:

La formación de estos yacimientos es por alteración de piroclastos a causa de la acción de los fluidos meteóricos que percolan en ellos, se forman por la reacción del vidrio volcánico y el nivel freático, compuesto por agua de origen meteórico, por tanto, es el resultado de la percolación lenta de agua meteórica a través de capas de tobas que a medida que adquiere profundidad, el agua se vuelve más alcalina y salina, subiendo su pH. Se produce así una variación zonal de las características químicas del agua que reacciona con la roca encajonante, lo cual se traduce en la zonación vertical de los minerales producto de esta reacción. De este modo en la parte superior el vidrio se

altera a arcilla; bajo este nivel aparecen las zeolitas (clinoptilolita, chabacita y filipsita). A más profundidad, se desarrolla la analcima, en el nivel más bajo cristalizan feldespatos alcalinos autigénicos.

-Diagénesis en un sistema hidrológico cerrado:

Un sistema hidrológico cerrado tiene lugar en una cuenca endorreica (sin corrientes efluentes) desarrollada en sustratos volcanosedimentarios. Dicha cuenca puede hallarse caracterizada por la presencia actual o antigua de lagos de salinidad alcalina próximos a su parte central. Los yacimientos en un sistema cerrado, se forman por la reacción del vidrio volcánico con el agua atrapada durante la sedimentación de este tipo de lagos (Karakas & Selahattin, 2000).

Durante la percolación, el agua meteórica puede salinizarse levemente, por disolución de minerales silicatados y por evaporación. A consecuencia de ello, el agua se convierte en una solución básica, rica en álcalis (salmuera), con un pH generalmente superior a 9. Si la superficie está formada por tobas, las aguas superficiales tienden a aumentar su alcalinidad; este hecho provoca una más rápida disolución del vidrio volcánico, favoreciendo así la cristalización de zeolitas (Gottardi G. , 1989).

- Diagénesis en sedimentos marinos:

Estos depósitos están relacionados con sedimentos marinos, donde las zeolitas se hallan formando capas dentro de una arcilla de fondo marino; las variedades más frecuentes en este medio son la clinoptilolita y la filipsita, aunque también pueden encontrarse heulandita, mordenita, harmotoma, chabacita, erionita, gmelinita, laumontita, natrolita y thomsonita.

También las zeolitas se forman en fondos submarinos, por la reacción del vidrio volcánico y materiales aluminosilicatados poco cristalinos con agua de mar

enriquecidas en sílice. La formación de zeolitas en hialoclastitas está originada por reacción del agua de mar con fragmentos de vidrio volcánico de origen basáltico de grano muy fino. Por reacciones continuas entre este vidrio y el agua marina el primer producto que se forma es la palagonita, es cual es un vidrio hidratado (Iijima & Harada, 1969).

-Génesis en geoautoclaves:

Se forman en zonas donde yacen rocas piroclásticas, esencialmente ignimbritas; en las partes superior e inferior de las formaciones donde yacen estas rocas se desarrollan dos capas de tobas, el conjunto de las tres capas tiene una composición química similar, pero sólo la capa de ignimbrita se encuentra homogeneizada a chabacita, por lo que este depósito no puede ser explicado como un sistema hidrológico abierto. La zeolitización completa de la ignimbrita viene dada por las altas temperaturas, la elevada presión de vapor existente en la roca y la rápida deposición de la misma.

García Hernández (1993) estudió yacimientos zeolíticos asociados a ignimbritas de composición traquítica y fonolítica, así como tobas. En estos depósitos, la alta temperatura y presión de vapor que existe dentro de la roca, inmediatamente después de su deposición, provocó una zeolitización homogénea.

Yacimientos tipo metamórfico.

Diagénesis de enterramiento y metamorfismo de muy bajo grado:

Las rocas afectadas por un metamorfismo de muy bajo grado o una diagénesis profunda pueden sufrir zeolitizaciones importantes. Existen dos factores que promueven el proceso de zeolitización: por una parte, el incremento de la temperatura a causa del gradiente térmico; por otra, la existencia de series muy potentes de

materiales de composición apropiada (niveles de grauvacas, materiales piroclásticos o lavas). Estas zonas pueden verse afectadas por fluidos hidrotermales de intracuenca que alteran y modifican la distribución de zeolitas, su mineralogía está limitada a clinoptilolita, heulandita, analcima y laumontita.

- Metamorfismo de contacto:

Cuando un plutón intruye una serie que contiene rocas de composición apropiada (generalmente volcánicas o volcanosedimentarias, de básicas a medias), pueden formarse zeolitas en las posiciones más distales de las aureolas de contacto (a bajas temperaturas) en relación al plutón. En la medida en que disminuye la distancia hacia el endocontacto se forman sucesivamente, estilbita, clinoptilolita, heulandita, laumontita, prehnita y pumpellita, finalizando la serie con actinolita y hornblenda (Pérez, Buxó, & Maza, 1997).

#### Yacimientos tipo hidrotermal.

Los yacimientos de zeolitas de génesis hidrotermal se distinguen de los diagenéticos por la variación de dos parámetros básicos: temperatura y el fluido mineralizante enriquecido en iones alcalinos, motivo por el cual es muy difícil establecer límites entre ambos tipos de yacimientos (Ostroumov & Corona Chávez, 2003). Se conocen tres ambientes geológicos en los que la formación de zeolitas se halla claramente condicionada por el hidrotermalismo: los campos hidrotermales, las pegmatitas y las coladas volcánicas continentales (Pérez, Buxó, & Maza, 1997).

-Zeolitas en coladas volcánicas continentales.

Las zeolitas formadas en ambientes de coladas volcánicas continentales se encuentran preferentemente asociadas a coladas basálticas y basanitas, traquitas y riolitas. La edad de los materiales zeolitizados es cuaternaria o neógena, sin que se

vean éstos afectados por fenómenos metamórficos importantes. Las mineralizaciones se producen en el interior de vacuolas o fracturas, presentan disposiciones en forma de anillo, formando cristales euhedrales. Las variedades de zeolitas formadas en este ambiente son: filipsita, chabacita, 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, Buxó, & Maza, 1997).

-Zeolitas en campos geotérmicos:

Las zeolitas formadas en campos geotérmicos (Keith & Thompson, 1983) son productos de alteración de materiales volcánicos y rocas feldespáticas, 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. Los minerales formados por sustitución isomórfica, rellenan poros intergranulares o vetas. En sentido general la mineralogía es variable, pero se destacan zeolitas cálcicas como, laumontita, escolecita, estilbita, chabacita y thomsonita.

-Zeolitas de hidrotermalismo submarino:

Durante el hidrotermalismo submarino, las zeolitas se forman en zonas alteradas relacionadas con mineralizaciones de Pb, Zn y Cu tipo Kuroko; en estos ambientes la analcima puede formarse por la reacción de la clinoptilolita y merlionita con una solución rica en calcio, con aparición de mordenita (Utada , 1988).

-Zeolitas en estadios hidrotermales tardíos de rocas plutónicas y pegmatíticas:

Las zeolitas pueden formarse, además, en los estadios hidrotermales tardíos de rocas plutónicas y pegmatíticas, cuando los minerales primarios pueden ser alterados por fluidos hidrotermales, dando lugar a numerosas especies. Estas asociaciones son muy

características de los complejos intrusivos básicos alcalinos, en los que aparece una variada paragénesis de zeolitas sódicas, tales como la chabacita, estilbita, escolecita y prehnita (Pérez, Buxó, & Maza, 1997).

#### Yacimientos tipo Magmático.

En las zeolitas magmáticas, la analcima es la única que cristaliza a partir de un magma. Los fenocristales de esta especie cristalizan en algunas rocas intrusivas básicas alcalinas a temperaturas entre 600-640°C y presiones de 5 a 13 Kbar. Por lo general, la analcima se forma por la alteración de leucita por soluciones ricas en sodio (Roux & Hamilton , 1976).

#### 1.2.8.USOS Y APLICACIONES DE LA ZEOLITA.

A continuación, se enlistan algunas aplicaciones de la clinoptilolita-heulandita:

Como producto desecante en la remoción de humedad y olores (Martín Hervé & Velázquez Garrido, 2012).

En la descontaminación de efluentes minero-metalúrgicos donde contienen metales pesados (Curi, Wilmer, & Hernani, 2006).

Eliminación de residuos radioactivos, como trampa para elementos radioactivos en afluentes líquidos de instalaciones nucleares y como material de relleno y cubierta de residuos en su almacenamiento (Osmanlioglu, 2006), (Inglezakis & Zorpas, 2012).

Como intercambiadores iónicos: mediante ablandamiento de aguas industriales y domésticas (remoción de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ ); eliminación de iones de  $\text{NH}_4^+$ , (Chmielewska, 2012).

En la fabricación de vidrio sódico-cálcico como sustituto de feldespatos (Jordán H., Faria P., Rodríguez F., Díaz T., & Zayas S., 2008).

En la dermatología: mediante la elaboración de ungüentos con zeolita natural ricas en cobre y zinc para combatir la dermatosis (Ahmedova, 2010).

Como material híbrido para la regeneración de tejido, el cual es un talco con una mezcla de zeolita natural y extracto de plantas para tratar pacientes con úlcera de pie diabético (Hernández, Rojas, & Salgado, 2012).

En la ganadería: se mejora los índices de conversión de alimentos, reduce los efectos de altas concentraciones de amoníaco en los fluidos rúmiales, capta el amoníaco, el dióxido de carbono, el ácido sulfúrico y el exceso de agua de las excretas, así como la total desodorización de éstas últimas, favorece la adsorción intestinal de los nutrientes (Castro, Martínez, & Ayala, 2009). Se ha demostrado que la adición del 1 al 5% de clinoptilolita a la dieta del animal reduce la utilización de alimento, mejora el crecimiento y disminuye la incidencia y severidad de diarrea de cerdos, ganado y pollo.

En la agricultura: como sustitución de fertilizantes con altas dosis de productos químicos, aumenta los contenidos de fosfatos solubles para que sean asimilables por las plantas, reducción de contenido de nitrato, control de acidez del suelo (SAGARPA, 2013).

En la horticultura el propósito de la zeolita es la liberación lenta de los nutrientes a la planta o una combinación de intercambio catiónico y reacción de disolución del mineral (zeoponía). Se usa principalmente clinoptilolita saturada con K o  $\text{NH}_4^+$  (Ming, Bata, Golden, Galindo, & Henniger, 1995).

Medio filtrante para controlar el nivel de acidez, alcalinidad, olor y sabor, color y turbidez, cloro libre, gérmenes y bacterias patógenas y estabilidad de la calidad del agua en general (Márquez Canosa, Herrera Vasconcelos, & Gutiérrez Duque, 2000).

Adsorción de gases de efecto invernadero ( $N_2O$ ,  $CH_4$ ,  $SO_2$ ,  $CO_2$  y entre otros), utilizando nanodepositos de cationes en zeolitas para incrementar la capacidad de adsorción (Aguilar, Hernández, & Flores, 2001), (Hernández, Portillo, Rojas, & Petranoskii, 2010) y (Hernández Huesca, Pérez Arcos, Hernaández Vargas, & Pérez Cruz, 2016).

### 1.3. ESTADO DEL ARTE.

El estudio de dicho mineral lo empieza Cronsted (1876) en Suecia, al descubrir la estilbita, observando que el mineral hervía al ser calentado, a mediados del siglo pasado empezaron los estudios de las propiedades de las zeolitas, sin embargo, no tuvo auge en aplicaciones industriales. Mumpton (1973) hace el primer descubrimiento de zeolita en el estado de Oaxaca, siguieron posteriores descubrimientos de yacimientos zeolíticos en Sonora (Rios García & Badillo Cruz, 1978), San Luís Potosí y otros estados. En los últimos años existe un apogeo en la investigación, descubrimiento de yacimientos, caracterización y aplicación de las diferentes especies de zeolitas que hay a lo largo de la corteza terrestre debido a su gran diversidad de aplicación y su bajo costo de extracción, en la tabla 5 se muestran las diferentes especies zeolíticas en México. A continuación, se mencionan algunos trabajos realizados en depósitos de clinoptilolita en nuestro país:

Se reporta la ocurrencia, mineralogía y proceso de formación de clinoptilolita-CaK, chabacita-NaK, heulandita-NaK, erionita-NaK, y filipsita-Na en rocas piroclásticas del área de Calvillo-Jalpa-Nochixtlán, en la Provincia de la Mesa Central. Las zeolitas

ocurren en tobas del Oligoceno-Mioceno temprano asociadas al volcanismo de la Sierra Madre Occidental (de Pablo, Doval, & Soriano, 2014).

Se descubrió un nuevo depósito de material zeolítico alrededor de la Laguna de Cuitzeo, cercas de Morelia, Michoacán, se realizó una caracterización mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), difracción de rayos X (DRX), fluorescencia de rayos X (FRX), espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), RAMAN, análisis termogravimétrico TGA/DTG, se reporta la presencia de un isomorfo de heulandita-clinoptilolita con una pureza de más de 70% de zeolita (Ostrooumov, Cappelletti, & de Genaro, 2012).

Se realizó una caracterización química y mineralógica de muestras de distintos depósitos zeolíticos del municipio de San Felipe, Guanajuato, mediante difracción de rayos X (DRX), análisis termogravimétrico TGA/DTGA y análisis químico (AA) se reporta heulandita y clinoptilolita, los cuales existen muestras con un 60% de pureza (Sandoval Juárez, Gallaga Ortega, & Guzmán Andrade, 2011).

Se estudiaron los niveles volcánicos con potencial zeolitífero de las regiones de San Miguel Tulancingo, Etna, Mitla y Laogalla, en el estado de Oaxaca, el estudio se realizó por medio de su caracterización mineralógica y química, análisis petrográficos, difracción de rayos X (DRX), análisis de peso específico y análisis químico cuantitativo por elementos mayores. Todos los lugares mencionados de estudio reportan zeolitas de la variedad clinoptilolita, los cuales son potenciales para la exploración de zeolitas (Calderon Velázquez, 2004).

En la actualidad se sigue haciendo investigación en la aplicación de la heulandita-clinoptilolita en México, a continuación, se citan algunos de ellos donde se estudia la propiedad de intercambio catiónico:

Tabla 5 Diversidad de zeolitas en México (Ostrooumov M. , 2003)

Estado	Tipo de zeolita
Baja California Norte	Analcima, Chabacita, Escolecita, Estilbita, Mesolita, Natrolita y Tomsonita
Baja California Sur	Heulandita, Mesolita y Natrolita
Chihuahua	Estilbita, Harmotomo, Clinoptilolita, Mordenita, Lomontita, Natrolita y Tomsonita
Guanajuato	Chabacita, Estilbita, Clinoptilolita, Lomontita, Mesolita, Mordenita y Natrolita
Guerrero	Heulandita y Clinoptilolita
Hidalgo	Analcima, Clinoptilolita, Chabacita, Lomontita, Natrolita y Estilbita
Jalisco	Analcima, Chabacita, Escolecita, Estilbita, Gmelita, Heulandita, Clinoptilolita, Mesolita y Natrolita
Michoacán	Clinoptilolita, Mordenita, Escolecita, Estilbita, Mesolita, Harmotoma, Taumasita y Wairakita
Estado de México	Estilbita y Harmotoma
Morelos	Mesolita y Natrolita
Oaxaca	Chabacita, Clinoptilolita, Mordenita y Heulandita
Puebla	Clinoptilolita y Mordenita
San Luis Potosí	Escolecita, Estilbita, Clinoptilolita, Mordenita y Natrolita
Sonora	Clinoptilolita, Harmotoma, Herionita, Estilbita, Lomontita y Mordenita
Tlaxcala	Clinoptilolita
Veracruz	Clinoptilolita
Zacatecas	Escolecita, Estilbita, Gismondina, Natrolita y Taumasita

Se ha realizado la investigación de utilizar zeolita (clinoptilolita) como sustrato en la propagación, aclimatación y reintroducción de cactáceas en zonas ecológicas del noreste de México (Nuevo León y Coahuila), siendo un éxito la reincorporación en las 2 zonas, se concluye que la cactácea *Mammillaria prolifera* tuvo el mayor porcentaje de supervivencia (Salas Cruz, 2014).

Se utilizó clinoptilolita procedente del municipio de la Haciendita de estado de Chihuahua, el cual se modificó con una solución de NaCl para mejorar el intercambio catiónico, se estudió la capacidad de intercambio catiónico de Cd en presencia de otros cationes ( $\text{Na}^{+1}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  y  $\text{NH}_4^{+1}$ ), los cuales son más selectivos en la zeolita, se reporta que los iones  $\text{Ca}^{+2}$  interfieren en la eficiencia del intercambio catiónico (Teutli Sequeira, 2007).

# CAPÍTULO II

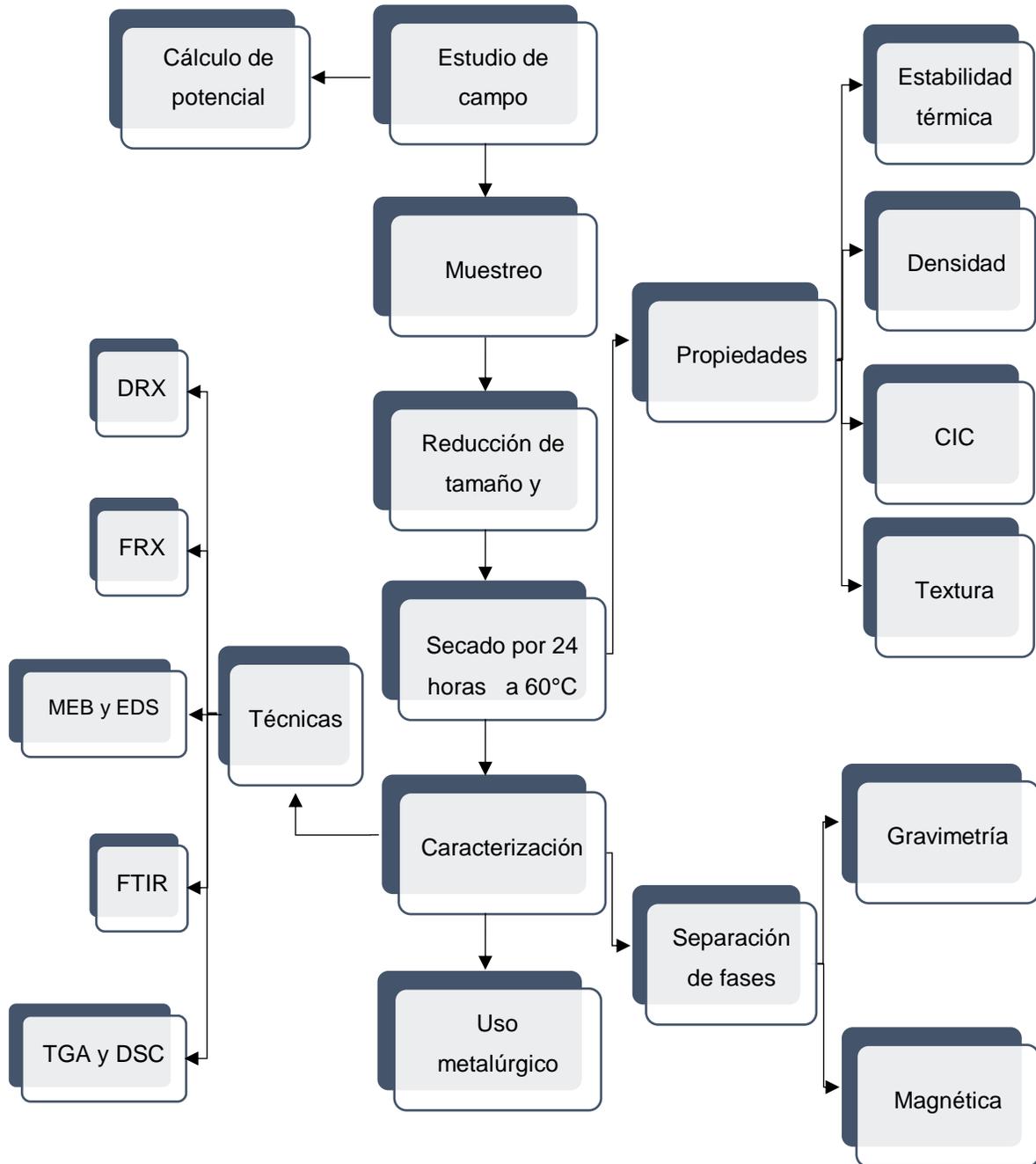
# DESARROLLO

# EXPERIMENTAL

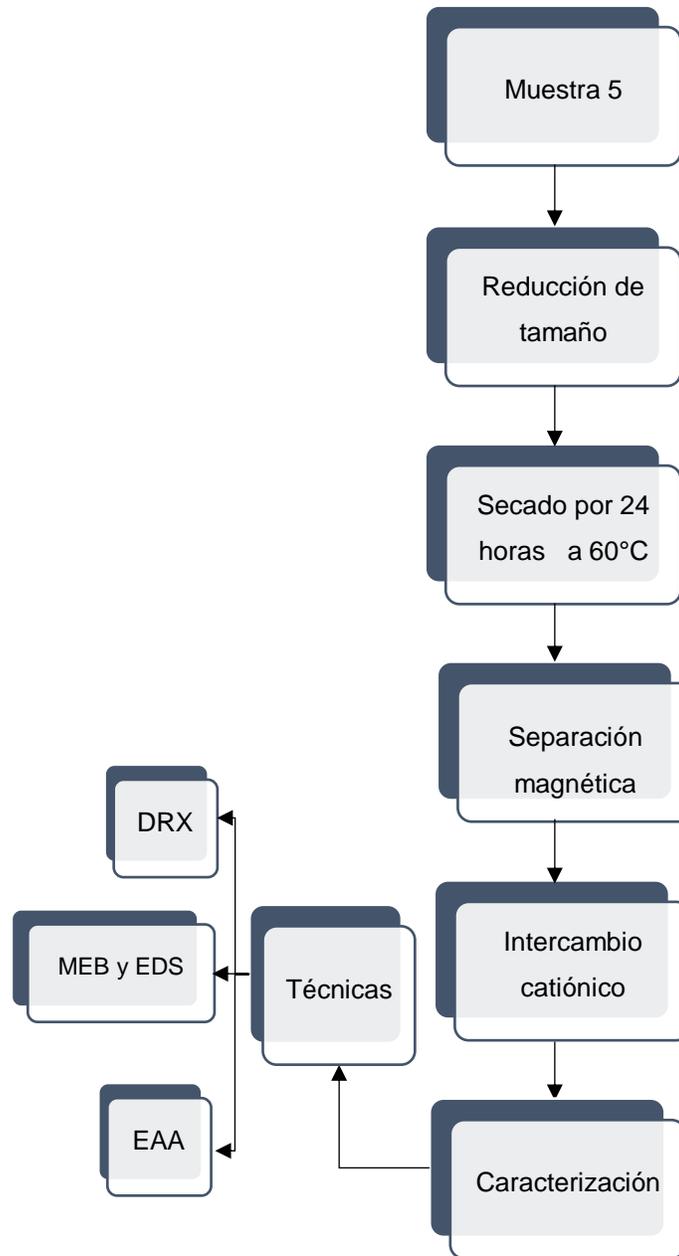
2.1. DIAGRAMA GENERAL DEL DESARROLLO EXPERIMENTAL.

En el siguiente diagrama se muestran las principales etapas que se proponen para desarrollar la parte experimental del trabajo de investigación.

Etapa I. Determinación y separación de fases minerales.



Etapa II. Pruebas metalúrgicas.



## ETAPA I DETERMINACIÓN Y SEPARACIÓN DE FASES MINERALES.

## 2.2. ESTUDIO DE CAMPO.

El estudio de campo se realizó reconociendo el terreno a pie, conociendo los tipos de rocas existentes en el área de estudio, tipos de alteraciones, extensión superficial y profundidad máxima observada de las rocas alteradas.

## 2.2.1. CÁLCULO DEL POTENCIAL DEL DEPÓSITO “EL PUERTO”.

Se hizo un mapa en 3 dimensiones mediante el programa Global Map, la base de datos que se utilizó fueron: la ortofoto y el modelo digital de elevaciones de la carta Tecozautla F14-C68, con la imagen en 3 D se trazó un polígono cubriendo el área de estudio.

En el cálculo de las reservas probadas del depósito “El Puerto” se hizo con la siguiente fórmula:

$$R_p = A * h * \rho = \text{Toneladas} \quad (3)$$

Donde:

$R_p$ =Reservas probadas

A= área de estudio

h= profundidad del depósito

$\rho$ =densidad de la roca

## 2.3. MUESTREO

Para la toma de muestra se realizó de la siguiente forma: en un área de 100 cm de largo y 10 cm de ancho se retiró una capa superficial de 10 cm para eliminar la meteorización de la roca y así obtener muestras frescas, con la ayuda de un pico se obtuvieron esquirlas de las rocas de interés, se colocaron en una bolsa de plástico plenamente identificadas, la localización de los puntos de muestro se hizo con un sistema de localizador global (GPS).

### 2.3.1. REDUCCIÓN DE TAMAÑO Y HOMOGENIZACIÓN.

Las muestras fueron trituradas en una quebradora de quijada marca Allis Mineral hasta obtener un tamaño de partícula de 100% a  $\frac{1}{4}$ ", posteriormente en un pulverizador marca Holmes se redujo el tamaño del 80% a -#200 (serie Taylor), con la ayuda de una lona las muestras se fueron homogenizando y cuarteando hasta obtener 200 gramos de material, por último, dichas muestras se secaron en una estufa a 60°C durante 24 horas.

## 2.4. CARACTERIZACIÓN.

### 2.4.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).

La identificación de las especies mineralógicas existentes en las muestras se logró mediante la técnica de difracción de rayos X, las muestras se redujeron de tamaño 100% a -#200 mallas (-740  $\mu\text{m}$ ) con un mortero de ágata, posteriormente se analizaron con un difractómetro marca INEL modelo Equinox 2000, los difractogramas se obtuvieron a temperatura ambiente en un intervalo  $2\theta$  de 5–100°, la fuente de irradiación fue Co ( $\lambda=1.789010 \text{ \AA}$ ), con un detector curvo, la distancia entre canales fue de 0.29  $2\theta$ , 30 mA de corriente y un voltaje de 25 kV. Los patrones de difracción de rayos X se indexaron con el programa Match y se compararon con las tarjetas PDF-02.

### 2.4.2. FLUORESCENCIA DE RAYOS X (FR).

En la determinación de la composición química de las muestras, se analizaron por fluorescencia de rayos X, para ello se utilizó un espectrómetro marca SIEMENS operado en vacío, se irradia con una fuente de Rh empleando los siguientes cristales LiF200, Ge111 y T1AP, la calibración del equipo se realizó con diferentes óxidos minerales de composición conocidos.

### 2.4.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDOS (MEB) Y MICROANÁLISIS ELEMENTAL (EDS).

Para conocer la morfología de los materiales de estudio se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), las muestras se depositaron sobre una cinta de grafito adherido a un portamuestra, posteriormente se bañaron con oro y se colocaron en un microscopio de barrido de alta resolución marca JEOL modelo JSM-6701F, con una distancia de trabajo de 16 mm y una aceleración de voltaje de 15.0 kV, equipado con un detector de energía retrodispersiva de rayos X (EDS).

En la validación del intercambio catiónico de la solución a la muestra se hicieron los siguientes pasos: se colocaron 2 muestras en una probeta con resina, una sin intercambio catiónico y la otra intercambiada con Ag, se desbastó hasta malla 325, posteriormente se pulió con paño, se secó por 24 horas a 60°C y por último se aplicó un recubrimiento de oro. Se realizaron microanálisis EDS y mapeos por elementos presentes en la muestra.

### 2.4.4. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).

Se conocieron los grupos funcionales principales existentes en las muestras, mediante la utilización de la espectroscopia infrarroja con transformada de fourier, para la elaboración de las pastillas se utilizó KBr con una relación de (1:100), los análisis se realizaron a longitudes de onda de 4000 – 370  $\text{cm}^{-1}$  en un equipo Perkin Elmer Sytem 2000.

### 2.4.5. ANALISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA).

Para notar la variación (pérdida o ganancia) de masa a través de los cambios de temperatura, se realizaron pruebas termogravimétricas con un equipo Mettler Toledo

TGA/SDTA 551e, bajo una atmósfera de nitrógeno y una velocidad de calentamiento de 10°C/min hasta llegar a 900°C.

#### 2.4.6. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).

Mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido se pueden observar las reacciones endotérmicas y exotérmicas llevadas a cabo por el incremento de temperatura, el análisis se efectuó con un equipo Mettler Toledo DSC 822e, con atmósfera de nitrógeno y velocidad de calentamiento de 10°C/min hasta alcanzar una temperatura de 620°C, para el análisis térmico se utiliza alúmina- $\alpha$  como referencia.

#### 2.4.7. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA (AA).

La concentración de Ag, Na, K, Ca y Mg en solución acuosa se determinó con un espectrofotómetro de absorción atómica marca Pekín Elmer modelo 2380.

### 2.5. DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES.

#### 2.5.1. ESTABILIDAD TÉRMICA.

Debido a que las rocas zeolíticas son mezclas de minerales, tanto la clinoptilolita y heulandita pueden coexistir y se torna difícil diferenciar una de otra, es por eso que se recurre a la estabilidad térmica. La clinoptilolita es estable hasta los 700°C y la heulandita hasta los 400°C. Se pesan 5 g de la muestra M-5 y se calienta a varias temperaturas; 200°, 400°, 600° y 800°C en una mufla. Posteriormente las muestras se analizaron por DRX. La rampa de calentamiento fue de 10°C/min y el tiempo de permanencia de 3 horas.

## 2.5.2. DENSIDAD.

La densidad se determinó mediante la técnica del picnómetro, el procedimiento fue el siguiente: se verificó que el material estuviera limpio y libre de impurezas, se pesó la muestra antes de ser introducida, se pesó el picnómetro vacío, se llenó de agua el picnómetro y se pesó, se introdujo la muestra y agua en el picnómetro, se tapó el picnómetro y se eliminó el exceso de agua, se pesó el picnómetro y se tomó la temperatura del agua, mediante la siguiente fórmula se obtuvo la densidad.

$$m = M1 = \text{gramos}$$

$$V = \frac{M1 + M2 - M3}{d} = \text{cm}^3$$

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{\text{gramos}}{\text{cm}^3} \quad (4)$$

Donde:

$\rho$ =densidad

m=masa

V=volumen

M1= peso de la muestra

M2= peso del picnómetro + agua

M3= peso del picnómetro + agua + muestra

## 2.5.3. PROPIEDADES TEXTURALES.

La isoterma de adsorción-desorción con nitrógeno a 77.36 K se realizó con equipo Autosorb C-1 de Quantachrome, la muestra se calentó previamente a 60°C, durante 2 horas, con corriente de nitrógeno. Del análisis de la isoterma adsorción-desorción de nitrógeno a 77.35 K se obtuvieron los resultados texturales (área superficial, volúmenes de poro y distribución de tamaño de poro) por medio de: la ecuación de BET (Gregg & Sing, 1982), la ecuación de Langmuir (Ruthven & Kaul, 1993), la ecuación D-R de Dubinin-Radushkevich (Dubinin, 1979), el modelo BJH de Barrett-Joyner-Halenda (Barrett, Joyner, & Halenda, 1951) y el modelo DFT (Evans & Tarazona, 1984).

## 2.5.4. CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO.

## 2.5.4.1. CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO TEÓRICA (CIC-Teórica).

La capacidad de intercambio catiónico de una zeolita depende de la cantidad de tetraedros de aluminio ( $AlO_4$ )<sup>-5</sup> que se encuentran en la estructura del mineral, los tetraedros están cargados eléctricamente por el desequilibrio de cargas de los átomos de Al. En estos tetraedros se intercambian los cationes y son conocidos como sitios catiónicos. La capacidad de intercambio catiónico teórica (CIC-Teórica) se refiere a la cantidad de sitios catiónicos presentes en la zeolita, se estimó evaluando la cantidad de Al contenida en la muestra 5 por medio de la siguiente ecuación:

$$CIC\ teórica = \frac{(meq\ de\ Al)}{masa\ de\ la\ muestra * Peq} = \frac{meq}{g} \quad (5)$$

## 2.5.4.2. CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO EXPERIMENTAL (CIC Exp).

Para calcular la capacidad de intercambio catiónico; se utilizó 0.50 gramos de M-5 con un tamaño de partícula de -#25 de la serie ASTM (-71  $m\mu$ ), previamente secado a 80°C durante 24 horas, se colocó la muestra en un vaso de precipitado de 250 ml y se le agregó 50 ml de una solución 1N de acetato de sodio ( $CH_3COONa$ ) por 24 horas posteriormente la zeolita se separó por decantación. Esta etapa se efectuó 3 veces. Después el material saturado de sodio se lavó 3 veces con alcohol isopropílico para eliminar los residuos de acetato de sodio. Luego a la muestra lavada se le agregó 50 ml de una solución 1N de acetato de amonio ( $CH_3COONH_4$ ) durante 24 horas y la solución se separó por decantación, esta etapa se efectuó 3 veces.

La solución de las 3 decantaciones se colectó en un matraz volumétrico de 250 ml, se aforó con agua desionizada, posteriormente se determinó la concentración de los iones de Na. La capacidad de intercambio catiónico se obtuvo con la siguiente fórmula:

$$CIC_{Exp} = \frac{[Na] \cdot 25}{m \cdot PEq} = \frac{meq}{g} \quad (6)$$

Donde:

[Na]= Concentración de Na

m=masa de la zeolita

PEq= Peso equivalente del Na

## 2.6. SEPARACIÓN DE FASES.

### 2.6.1. SEPARACIÓN GRAVIMÉTRICA.

Para esta prueba, se utilizó una mesa concentradora Wilfley, se preparó una pulpa con 10% de sólidos, la mesa concentradora trabajó a 120 pulsaciones por minuto y una inclinación de 10°, el flujo de la pulpa fue de 20 litros/minuto y un flujo de agua de 2 l/min.

### 2.6.2. SEPARACIÓN MAGNÉTICA.

Se utilizó un imán de ferrita, el cual se hizo pasar por la superficie de la muestra para retirar los minerales paramagnéticos, colectándose en un recipiente, esta operación se realizó tantas veces hasta que ya no hubo minerales paramagnéticos.

## 2.7. PRUEBAS DE INTERCAMBIO CATIONICO.

### 2.7.1. CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO REAL (CIC-Real).

Para el intercambio iónico real (CIC-Real), los datos experimentales se obtuvieron en un reactor con capacidad de 1 litro, se pesó 1 gramo de muestra con tamaño de partícula a 100% -#25 (710  $\mu\text{m}$ ), se agregó 250 ml de una solución de Nitrato de Plata ( $\text{AgNO}_3$ ) a una concentración de 100 ppm, una temperatura de 22°C, durante toda la prueba no hubo ajuste de pH. Usando un agitador mecánico a una velocidad de 250 rpm para mantener solo la solución en movimiento, quedando asentada las partículas de zeolita y evitar la reducción de tamaño por atrición. Se muestreó cada cierto tiempo y se determinó la concentración de Ag. La solución y la zeolita quedaron en contacto hasta que alcanzaron el equilibrio, es decir que la concentración de 2 muestras sucesivas en la solución no varió significativamente.

### 2.7.2. BALANCE DE MASA.

El balance de masa de los iones que intercambiaron de la solución a la zeolita y viceversa se hizo de manera similar al empleado para calcular la CIC-Real, se tomó una muestra inicial de la solución de 100 ppm de Ag para corroborar las concentraciones de Ag, Na, K, Ca y Mg, la prueba duró 7 días para que alcanzara el equilibrio, por último, se tomó una muestra para determinar las concentraciones finales de Ag, Na, K, Ca y Mg. La masa de cada ion intercambiado se calculó mediante un balance de masa, representada por la ecuación siguiente:

$$\text{Masa de ion intercambiado} = V (C_o - C_f) \quad (7)$$

Donde:

V= Volumen de la solución

C<sub>o</sub>= Concentración inicial

C<sub>f</sub>= Concentración final

# CAPÍTULO III

# RESULTADOS Y

# DISCUSIÓN

## 3.1. ESTUDIO DE CAMPO.

En el área de estudio estratigráficamente se observan 2 formaciones; la más antigua es la Formación Las Espinas (Tm B-A), la cual sobreyace a la Formación Soyatal (Ktc Lu-Ar), constituidas por andesitas, andesitas basálticas, tobas y aglomerados andesíticos y sobre ella la siguiente unidad es una secuencia de tobas riolítica-andesita (Tm TR-A) que consta de una alternancia de tobas líticas, litocristalinas, brechas, intercalada con andesitas, dacitas, tobas dacíticas, coronadas por derrames e ignimbritas de composición riolítica, según la Carta geológica-minera Tecozautla F-14-C68 escala 1: 50,000 (Sánchez González, Ávila Lugo, & de la Calleja Moctezuma, 2002), ver figura 14.

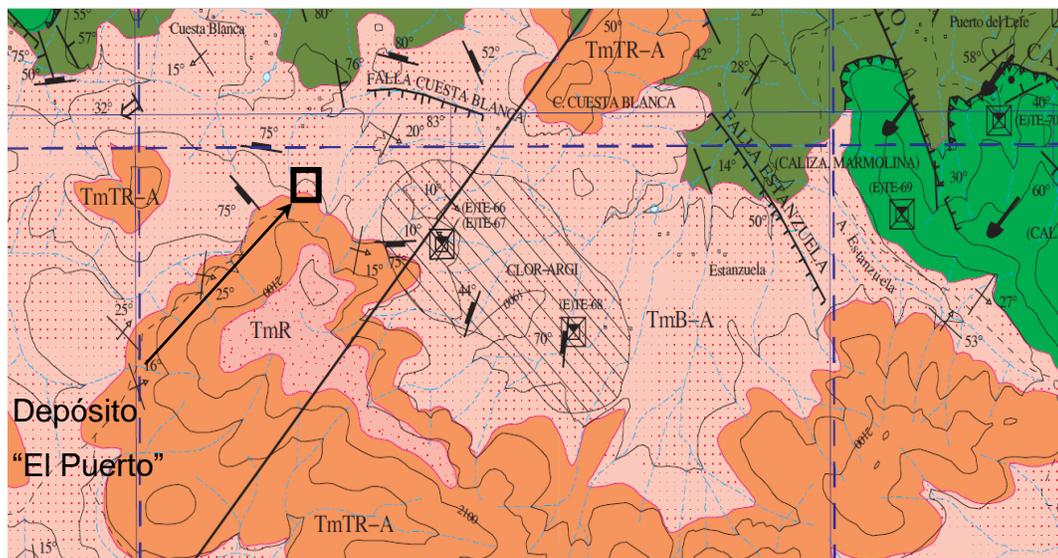


Figura 14 Sección de la Carta geológica-minera Tecozautla F-14-C68 (Sánchez González, Ávila Lugo, & de la Calleja Moctezuma, 2002).

En el estudio de campo, la Formación Las Espinas se notaron afloramientos de eyección de flujos lávicos, la roca consta de andesita de color café rojizo y verde, con cierta oxidación y cloritización (ver figura 15), posteriormente descansan derrames de rocas que van de andesitas a andesíticas basálticas que son de color café rojizo a rojo

(ver figura 16). Posteriormente se encuentra el depósito “El Puerto” (ver figura 17), el cual consta de una roca andesítica, brechoide con clastos de sanidina de color café rojizo y plagioclasas, el cementante andesítico alterado tiene colores que van del blanco a blanco verdoso producto de la alteración, su espesor va desde los 15 a 40 metros aproximadamente. En la muestra de mano, los minerales mayoritarios que se hallaron son: clastos de sanidina y plagioclasa, en la matriz se encontraron: zeolita, esmectita y clorita; los minerales minoritarios que se observan son: moscovita y ópalo.



a) Eyección de flujos lávicos.



b) Andesitas estratificadas.

Figura 15 Formación Las Espinas.



a) Roca andesítica sobre flujo lávico.



b) Andesita basáltica.

Figura 16 Formación Las Espinas.

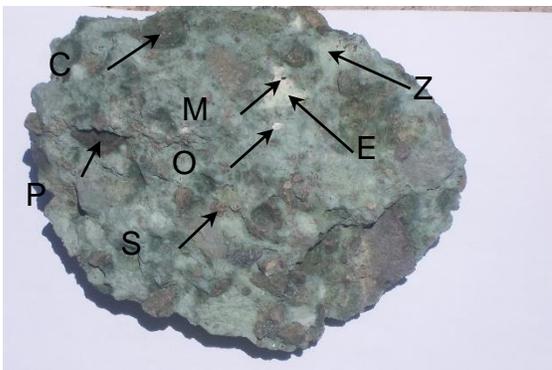
.....



a) Límites del depósito.



b) Contacto de andesita y brecha.



c) Constituyentes de la andesita. P: plagioclasa, C: clorita, S: sanidina, Z: zeolita, O: ópalo, E: esmectita y M: moscovita.

Figura 17 Depósito El Puerto.

Sobre el depósito El Puerto se encuentran una serie de tobas riolita-andesítica (Tm TR-A); la primera es una toba lítica de composición andesítica con un espesor de 6 metros (ver figura 18), posteriormente se encuentra una toba litocristalina de composición potásica, pseudoestratificadas, con textura afanítica, compuesta de clastos de perlita y sanidina, consta de una matriz de feldespática, tiene un espesor de 10 metros (ver figura 19).

Se observa en los alrededores que la zona está muy fallada debido al proceso de distensión, las fallas muestran una misma orientación NW, esto provocó el hidrotermalismo del área de estudio.



a) Sobreyacen al depósito El Puerto.

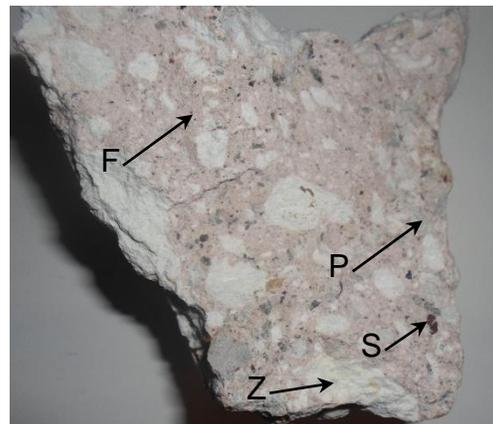


b) Subyace a las tobas litocristalinas.

Figura 18 Toba lítica.



a) Tobas Pseudoestratificadas.



b) Constituyentes de la toba F: feldespato potásico argilizado, P: perlita, S: sanidina Z: zeolita.

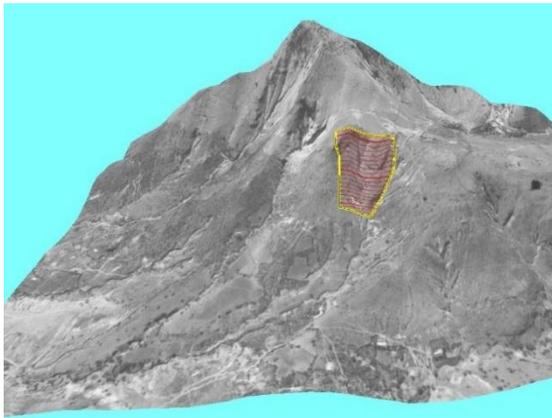
Figura 19 Toba litocristalina.

.....

El depósito El Puerto se encuentra cerca de una zona de alteración epitermal (UAEH & SGM, 1999), siendo una alteración de baja temperatura, además que en la figura 14 se observa zonas de cloritización y agilización, por tanto, nos indica que el área de interés también está influenciada por una alteración epitermal. De acuerdo a los minerales encontrados en el área hubo una alteración bimodal, es decir, hay indicios de una alteración argílica avanzada (formación de ópalo y cristobalita) con un pH ácido y una temperatura poco mayor de 200°C, posteriormente el pH fue cambiando a neutro y formó illita y esmectita con cambios leves de temperatura, por último, hubo una alteración subpropilítica, el pH fue cambiando a básico y la temperatura disminuyó, la cual tuvo las condiciones para forma zeolitas.

### 3.1.1. CÁLCULO DE POTENCIAL DEL DEPÓSITO.

Las reservas probadas del depósito son de 92,092 toneladas, para el cálculo de la profundidad sólo se consideró el avance de obra de 10 metros (ver figura 20), por tanto, podemos pronosticar las reservas probables en 46,046 toneladas y las posibles de 9,209 toneladas.



a) Polígono del área de estudio.



b) Avance de obra.

Figura 20 Dimensiones del depósito.

En la manzana “El Organal”, perteneciente al ejido “La Estanzuela”, como ya se mencionó existe una zona de alteración, donde también se detectó minerales zeolíticos, no se cuantificó debido que no fue motivo de estudio, sin embargo, es de considerarse para su explotación.

### 3.2. MUESTREO.

Se tomó un total de 7 muestras en orden descendente (ver figura 21), es decir, de las rocas más recientes a las más antiguas, abarcando las 2 unidades, con la finalidad de detectar las especies mineralógicas existentes y realizar su posterior análisis. en la tabla 6 se da a conocer las coordenadas, litología e identificación de cada muestra. De las tobas riolítica-andesíticas se colectaron 4 muestras (1-4), la muestra 5 corresponde al depósito El Puerto, la muestra 6 y 7 corresponden a flujos lávicos y roca andesítica de la Formación Las Espinas.

Tabla 6 Localización de muestras.

Muestra	Identificación	Coordenadas		Altura (msnm)	Litología
		Latitud norte	Longitud oeste		
1	M-1	20°42'19.53"	99°28'11.86"	2016	Toba lítica
2	M-2	20°42'24.2"	99°28'10.11"	2004	Toba lítica
3	M-3	20°42'24.3"	99°28'10.73"	2006	Toba litocristalina
4	M-4	20°42'25.2"	99°28'09.30"	1981	Toba lítica
5	M-5	20°42'25.1"	99°28'09.14"	1965	Brecha
6	M-6	20°42'34.65"	99°28'13.60"	1942	Riolita
7	M-7	20°42'35.2"	99°28'10.12"	1936	Andesita

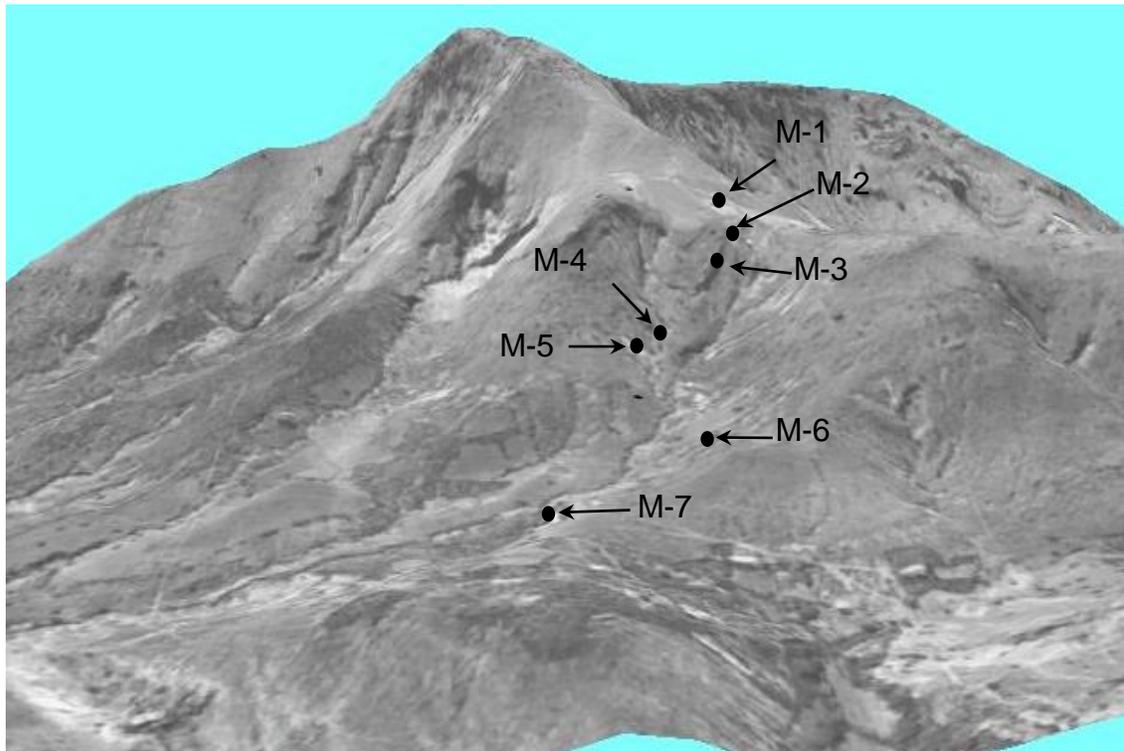


Figura 21 Mapa de muestreo detallado del depósito “El Puerto”.

### 3.3. CARACTERIZACIÓN.

#### 3.3.1. FLUORESCENCIA DE RAYOS X (FRX).

Los resultados de composición química con base en óxidos mayoritarios se muestran en la tabla 7, el contenido de  $\text{SiO}_2$  está en el rango de 52.07–76.15%, resultando rocas que van de intermedias a ácidas. Utilizando la composición química se realizó el diagrama TAS (Le Bas, Le Maitre, Streckeisen, & Zanettin, 1986) para clasificar las rocas ígneas ( ver figura 22), consiste en graficar el total de álcalis versus  $\text{SiO}_2$  de la roca, los contenidos de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{K}_2\text{O}$  se pueden modificar debido a las alteraciones hidrotermales, por tanto el resultado no es seguro en su totalidad, ya que, en el caso del área de estudio existe alteraciones tales como la silificación

provocando aporte de SiO<sub>2</sub>, el cual convierte a la roca más ácida, a continuación, se detallan los resultados de composición química y su relación con el diagrama TAS:

Para M-1 los contenidos son; SiO<sub>2</sub>:66.78%, Na<sub>2</sub>O:0.05% y CaO:4.24% y K<sub>2</sub>O: 3.99%, el diagrama TAS indica una toba dacítica, sin embargo, la toba contiene caliche producto de la incorporación de fluidos hidrotermales, es decir que parte del contenido de CaO es de un carbonato y de plagioclasas, el contenido de K<sub>2</sub>O muestra que la roca original fue una toba riolítica que se convirtió en dacítica por el aporte de Fe<sup>+2</sup> y Ca<sup>+2</sup> contenida en la solución hidrotermal.

Tabla 7 Resultados de fluorescencia de rayos X y densidad.

Compuesto		Muestra						
		M-1	M-2	M-3	M-4	M-5	M-6	M-7
Na <sub>2</sub> O	(% )	0.05	1.38	0.06	3.04	1.02	2.16	3.67
MgO		0.42	0.91	1.87	6.34	1.26	1.43	2.11
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		10.92	11.04	9.99	14.21	10.67	9.06	14.93
SiO <sub>2</sub>		66.78	74.54	71.13	52.07	64.54	76.15	62.29
K <sub>2</sub> O		3.99	3.75	3.06	1.62	4.20	1.11	1.84
CaO		4.24	1.24	2.41	10.18	1.62	3.59	4.55
TiO <sub>2</sub>		--	--	0.45	1.33	0.07	0.60	0.87
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		7.38	1.67	3.66	6.81	1.55	4.14	5.73
ZrO <sub>2</sub>		--	--	0.15	--	--	--	--
H <sub>2</sub> O		6.22	5.47	7.22	4.40	15.07	1.76	4.01
Si/Al		5.40	5.96	6.29	3.24	5.34	7.42	3.68
Si/(Al+Fe)		2.71	4.88	4.09	1.90	4.40	4.44	2.36
Fe/(Fe+Mg)	0.95	0.70	0.70	0.58	0.60	--	--	
Densidad	gr/cm <sup>3</sup>	2.27	2.18	2.24	2.86	2.46	2.98	3.01

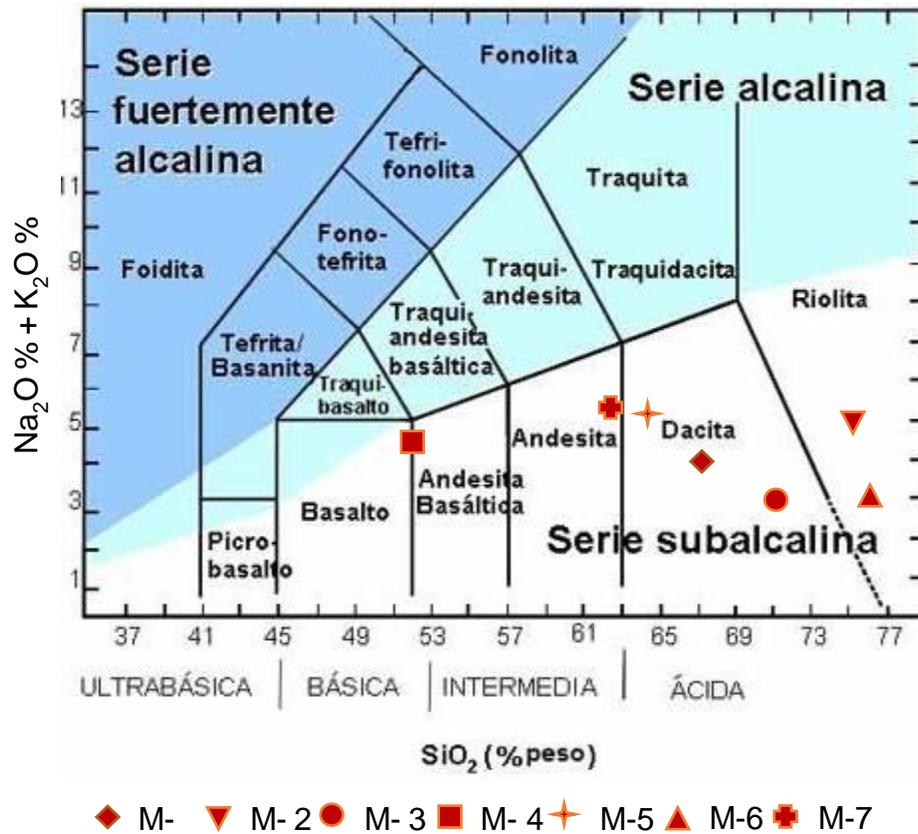


Figura 22 Detalle del diagrama de clasificación TAS.

Para M-2 los contenidos en Na<sub>2</sub>O:1.38% y CaO:1.24%, el contenido de K<sub>2</sub>O: 3.75% y SiO<sub>2</sub>:74.54% resulta una toba riolítica que se afirma en el diagrama TAS, en la muestra de mano resulta una toba lítica que no indica mucha alteración, conservando así su composición ácida.

En M-3 los contenidos bajos en Na<sub>2</sub>O:0.06% y CaO:2.41%, el contenido de SiO<sub>2</sub>:71.13% y K<sub>2</sub>O: 3.06% resulta una toba riolítica, esto se confirma en el diagrama TAS, además que en la muestra de mano se observa una matriz potásica con clastos de perlita evidenciando el alto contenido de SiO<sub>2</sub>.

Los contenidos de M-4 en  $\text{SiO}_2$ :52.07%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :14.21%,  $\text{Na}_2\text{O}$ : 3.04%,  $\text{CaO}$ :10.18%,  $\text{MgO}$ :6.34% y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ :6.81% denota una roca más básica y se comprueba en el diagrama TAS resultando en una roca andesítica-basáltica.

En la muestra de mano M-5 como ya se mencionó es una mezcla de rocas máficas en la matriz y félsicas en los clastos, el contenido de  $\text{SiO}_2$ : 64.54% y  $\text{K}_2\text{O}$ :4.20% y el contenido bajo de  $\text{Na}_2\text{O}$ :1.02% y  $\text{CaO}$ :1.62% indican en el diagrama TAS una roca dacítica en general, sin embargo, hay ópalo el cual incrementa el contenido de  $\text{SiO}_2$ . Por tanto, la roca original era de composición andesítica.

En M-6 el contenido de  $\text{SiO}_2$ :76.15%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ :4.14%,  $\text{CaO}$ :3.59% y  $\text{Na}_2\text{O}$ :2.16% dejan ver una roca con cuarzo, plagioclasas y hematita, el diagrama TAS denota una roca riolítica por el contenido de  $\text{SiO}_2$ .

En la muestra M-7 el contenido de  $\text{SiO}_2$ : 62.29%,  $\text{CaO}$ :4.55% y  $\text{Na}_2\text{O}$ : 3.67% revelan una roca con más plagioclasas, el diagrama TAS indica una roca andesítica.

La muestra 1,2 y 3 se pueden clasificar como riolítica-dacítica, la muestra 4 es una roca andesítica-basáltica que puede ser de la transición de las formaciones Las Espinas y las tobas riolítica-andesíticas. De las muestras de la Formación Las Espinas tenemos una serie de capas intercaladas de andesitas, riolitas y dacita en la muestra 5, 6 y 7 respectivamente.

Con los resultados de la muestra de mano y la composición química podemos concluir que las capas de roca de la Formación Las Espinas que se encontraron en el área de estudio en orden de antigüedad son: flujos lávicos de dacitas y riolitas, escoria andesítica, andesita brechoide y toba andesítica-basáltica.

## 3.3.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).

Los difractogramas de las muestras se observan en la figura 23, realizadas con fuente de irradiación de Co K $\alpha$ 1 ( $\lambda=1.789010 \text{ \AA}$ ), además los resultados de las especies mineralógicas detectadas se aprecian en la tabla 7, los patrones de difracción utilizados se muestran en los anexos del 2 al 8. Se notó que la mayoría de las muestras a excepción de M-7 presentan materiales amorfos ya que existe un exceso de background desde  $21^\circ$  a  $38^\circ 2\theta$ .

Tabla 8 Especies mineralógicas.

Mineral	PDF-02	Fórmula Química	Muestra						
			1	2	3	4	5	6	7
Cuarzo bajo	86-1560	SiO <sub>2</sub>	x			x			
Cuarzo- $\alpha$	71-0911	SiO <sub>2</sub>						x	
Cristobalita baja	75-0923	SiO <sub>2</sub>	x	x	x		x	x	
Cristobalita baja	76-0940	SiO <sub>2</sub>							x
Tridimita	75-0638	SiO <sub>2</sub>	x	x	x			x	
Heulandita-Ca	76-0532	Ca <sub>3,1</sub> Na <sub>1,1</sub> K <sub>0,1</sub> (Al <sub>7,6</sub> Si <sub>28,5</sub> O <sub>72</sub> ·20.5H <sub>2</sub> O)	x	x	x		x		
Sanidina desordenada	25-0618	K(Si <sub>3</sub> Al) O <sub>8</sub>	x	x	x	x			
Sanidina férrica	77-0992	KFe <sub>0,28</sub> (Al <sub>0,72</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )	x		x	x	x	x	x
Montmorillonita-18A	12-0219	Na <sub>0,3</sub> (Al, Mg) <sub>2</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> ) (OH) <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O	x	x	x	x	x	x	x
Montmorillonita	96-901-0958	Al <sub>0,86</sub> Cs <sub>0,08</sub> Fe <sub>0,1</sub> HMg <sub>0,14</sub> O <sub>10</sub> Si <sub>3,9</sub>				x			
Chamosita	46-1324	(Fe, Al, Mg) <sub>6</sub> (Si, Al) <sub>4</sub> (OH) <sub>8</sub>	x	x	x		x	x	x
Illita	78-1928	K <sub>0,80</sub> Na <sub>0,02</sub> Ca <sub>0,01</sub> (Al <sub>1,66</sub> Fe <sub>0,08</sub> Mg <sub>0,28</sub> Si <sub>3,41</sub> O <sub>10</sub> ) (OH) <sub>2</sub>	x	x	x	x	x	x	
Illita rica en Mg	21-0993	KMg (Al Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )·10H <sub>2</sub> O			x				
Magnetita	86-1354	Fe <sub>2,933</sub> O <sub>4</sub>						x	x
Goethita	29-0713	FeO(OH)						x	x
Anortita rica en Na intermedia	18-1202	(Ca, Na) (Si, Al) <sub>4</sub> O <sub>8</sub>				x			x
Bitownita	76-0833	Ca <sub>0,86</sub> Na <sub>0,14</sub> Al <sub>1,94</sub> Si <sub>2,06</sub> O <sub>8</sub>	x	x	x				
Andesina	83-1939	Na <sub>0,622</sub> Ca <sub>0,368</sub> (Al <sub>1,29</sub> Si <sub>2,71</sub> O <sub>8</sub> )					x	x	
Moscovita	82-0577	KAl <sub>2</sub> (AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ) (OH) <sub>2</sub>						x	x
Calcita	83-0578	CaCO <sub>3</sub>	x						

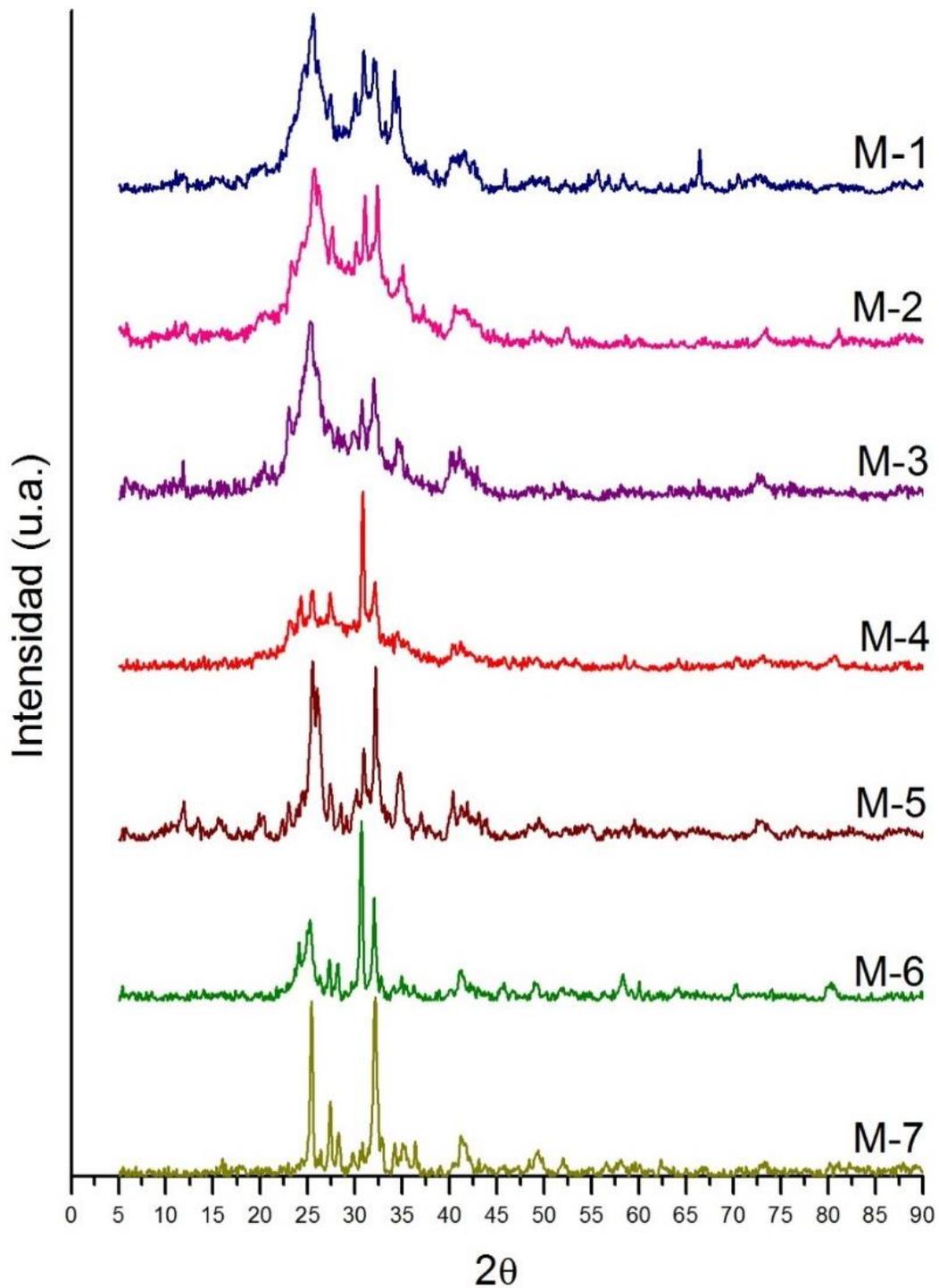


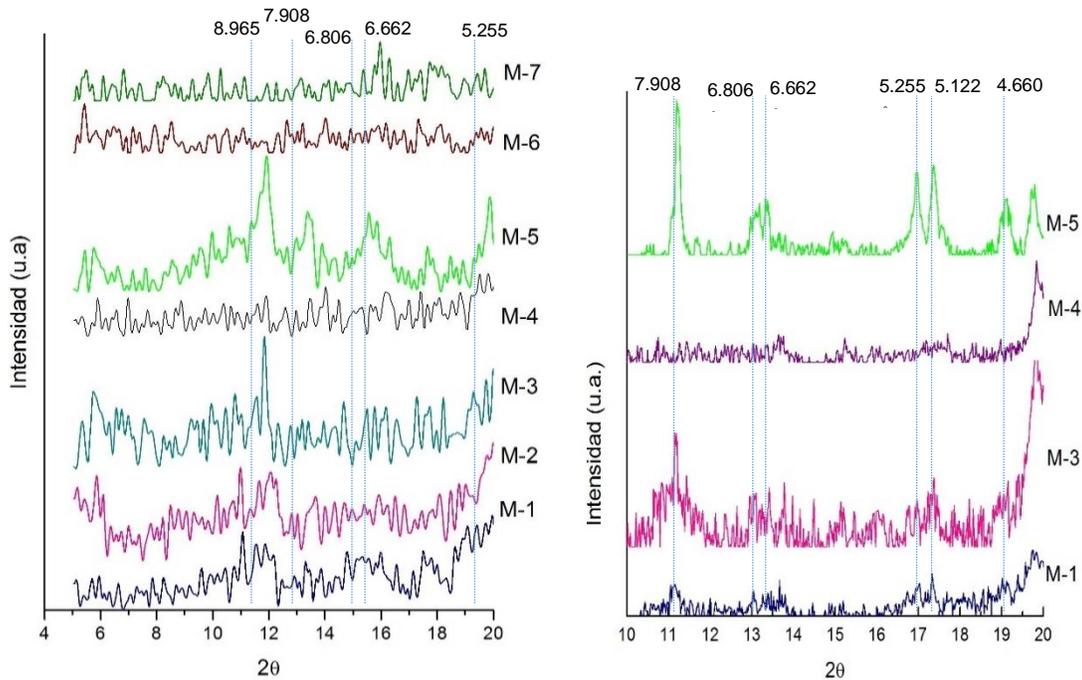
Figura 23 Difractogramas de muestras del depósito “El Puerto”, fuente de irradiación Co  $K\alpha_1$  ( $\lambda=1.789010 \text{ \AA}$ ).

Durante la indexación se observó que los picos presentaban un cierto desplazamiento hasta  $0.40^\circ 2\theta$  hacia la derecha en los difractogramas hechos con el equipo INEL con fuente de irradiación de Co, que puede ser atribuible al portamuestra, el corrimiento es considerado y por tal motivo, se realizaron otros análisis con un equipo SIEMENS, fuente de irradiación de Cu (ver anexo 1). Se utilizó la tarjeta de la heulandita (PDF 76-0532) para realizar la comparación, los resultados obtenidos se muestran en la figura 24 y tabla 9, donde la máxima variación de las muestras con el equipo SIEMENS es de  $0.04^\circ 2\theta$ . Siendo aceptable el error, con esta consideración se procede a los ajustes del punto de partida de los difractogramas hechos con el equipo INEL. A continuación, se detallan las reflexiones típicas de las especies mineralógicas detectadas:

Tabla 9 Picos principales, intensidades relativas y distancia interplanares de la heulandita con fuente de irradiación de Cobalto y Cobre.

Muestra	d=8.965Å		d=3.984Å		d=7.908Å		d=3.889Å	
	I(Relativa):100%		I(Relativa):37.5%		I(Relativa):29.4%		I(Relativa):20.90%	
	2 $\theta$ (°)		2 $\theta$ (°)		2 $\theta$ (°)		2 $\theta$ (°)	
	$\lambda$ =Co	$\lambda$ =Cu	$\lambda$ =Co	$\lambda$ =Cu	$\lambda$ =Co	$\lambda$ =Cu	$\lambda$ =Co	$\lambda$ =Cu
Patrón	11.47	9.88	26.18	22.49	12.99	11.18	26.56	22.82
M-1	11.06	N/D	25.59	22.50	12.90	11.15	--	22.85
M-2	11.99	N/D	26.33	--	13.46	--	26.70	--
M-3	11.81	N/D	26.48	22.48	13.38	11.16	26.83	22.86
M-4	11.92	N/D	26.38	--	13.49	--	26.66	--
M-5	11.92	D/D	26.27	22.50	13.50	11.20	26.71	22.83

N/D: No determinado



a) Fuente de Co Kα1 ( $\lambda=1.789010 \text{ \AA}$ ). b) Fuente de Cu Kα1 ( $\lambda=1.540598 \text{ \AA}$ ).

Figura 24 Comparación de difractogramas Co Kα1 vs Cu Kα1.

Zeolita:

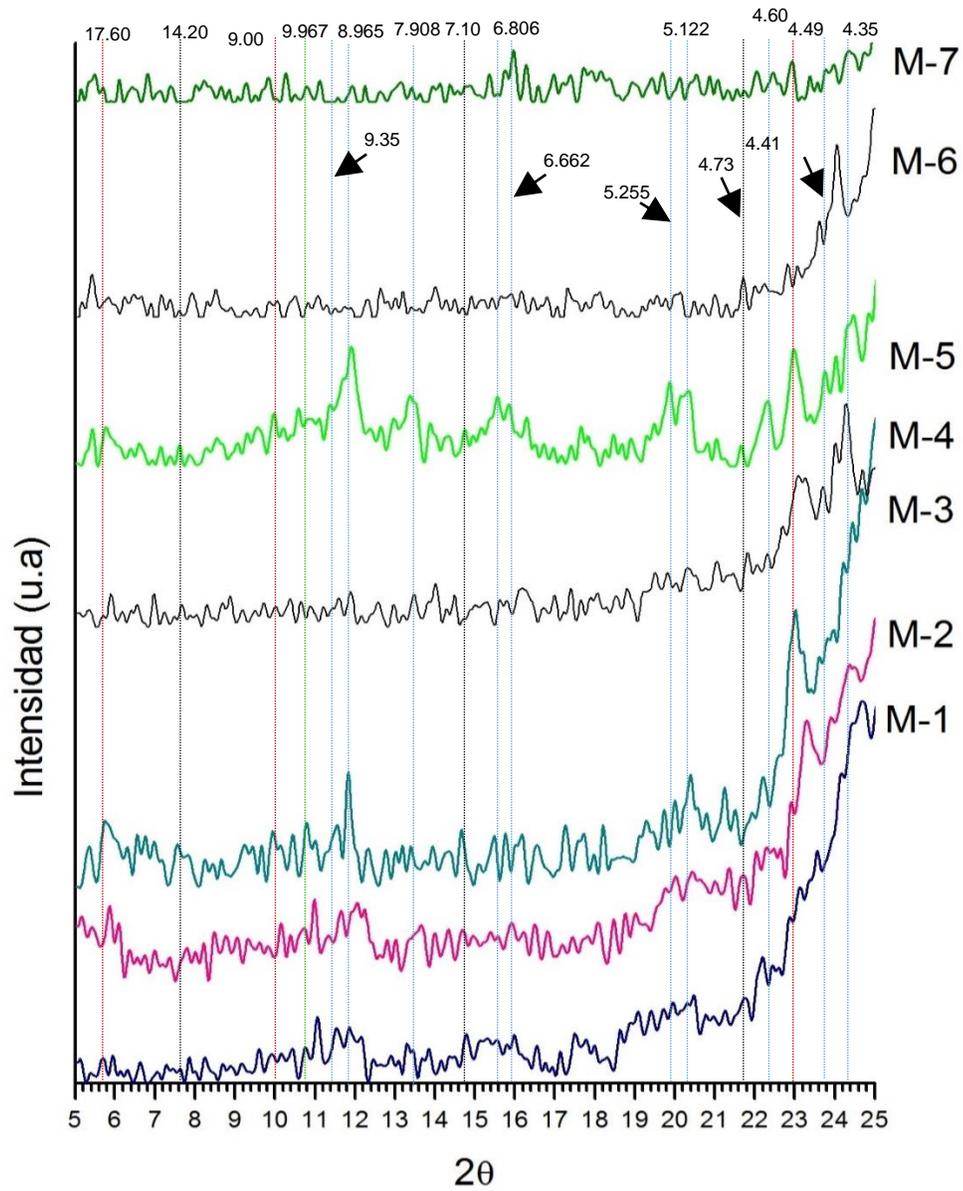
La heulandita y la clinoptilolita son muy similares en los parámetros de red (Treacy & Higgins, 2001), cristalizan en el sistema monoclinico, se diferencian uno del otro por la relación Si/Al, por los cationes intercambiables que contienen en su estructura; la heulandita porta cationes divalentes ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) y la clinoptilolita posee cationes monovalentes ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) en mayor proporción (Mumpton, 1960) y por estabilidad térmica. En las muestras de estudio no se pudo diferenciar las 2 especies por DRX, sin embargo, se realizó un tratamiento térmico para distinguirlas, que posteriormente se describen (3.5.1 Estabilidad térmica).

Como se ven en la figura 25 y 27 las reflexiones características de la heulandita son  $I(100\%)=8.965 \text{ \AA}$ ,  $I(42.3\%)=3.984 \text{ \AA}$ ,  $I(29.4\%)=7.908 \text{ \AA}$ ,  $I(20.7\%)=2.978 \text{ \AA}$ , en las muestras analizadas, M-1, M-2, M-3 y M-5 contienen zeolitas de tipo heulandita cálcica (PDF 76-0532), tomando como referencia la reflexión máxima de la clinoptilolita  $d=8.95 \text{ \AA}$ , las muestras que reflejan más contenido de zeolita son en orden descendiente son M-5, M-3, M-2 y M-1.

Esmectita:

Los minerales arcillosos adquieren fácilmente un alto grado de orientación preferencial, su estructura laminar está directamente relacionada con las características de la red. Los espacios basales (001) que se obtiene al utilizar el método de agregados orientados dan como resultado las periodicidades perpendiculares al plano a lo largo del eje c (001), estos espacios pueden variar con la humedad, deshidratación, tratamiento con glicol, los cationes situados en la intercapa, tratamiento con ácidos, etc. La identificación de los minerales arcillosos depende de las reacciones de los mismos bajo los distintos tratamientos. Con las muestras sin orientar se obtienen los espaciados de los planos (hkl), los valores de (hk) corresponden a las direcciones a y b de la celda unitaria en todos los minerales excepto en aquellos con simetría triclinica, estos espacios no varían apreciablemente con los tratamientos anteriores (Brime, 1980).

Los minerales laminares que acompañan a la esméctica (clorita, illita, caolinita), pueden estar presentes de manera independiente o generando interestratificaciones (especies intermedias) entre ellas y la esmectita debido al proceso de evolución, lo cual puede limitar la expansión de esta última, dado que las propiedades fisicoquímicas no son iguales a la de sus componentes independientes, además los procesos de formación de cada mineral generan la posibilidad de que en una misma muestra se dé la coexistencia de varios tipos de esmectita de diferente grado de cristalización.



Mineral	Montmorillonita	Clorita	Ilita	Zeolita
Distancia Interplanar (Å)	17.60, 4.49, 9.00	14.20, 7.10, 4.73	9.967, 4.503	8.965, 7.908, 6.806, 6.662, 5.255, 5.122

Figura 25 Reflexiones características de montmorillonita, clorita, illita y zeolita.

Este comportamiento obedece a que los cambios en las condiciones del medio que inciden en la evolución de los minerales no actúan sobre ellos de manera homogénea en toda su extensión y provocan cambios estructurales que no se replican para todo el mineral (Bergaya, Theng, & Lagaly, 2006).

La naturaleza dioctaédrica o trioctaédrica de la estructura de la esmectita puede determinarse por DRX, mediante la identificación del plano d060 dada la alta sensibilidad de celda b a las dimensiones del catión y del lugar donde se sitúe en las redes octaédricas. Si una esmectita en su estado natural presenta una reflexión (DRX) entre  $61.67^\circ$  a  $62.22^\circ$   $2\theta$  con fuente de irradiación  $\text{Cu K}\alpha 1$  ( $\lambda=1.540598 \text{ \AA}$ ) corresponde al plano d060 y por tanto se puede catalogar como dioctaédrica (Moore & Reynolds, 1997), esto se puede ver en la figura 3.13 a), además, se observa en la figura 3.13 b) el rango del plano (060) para las muestras realizadas con el equipo INEL es de  $73.10^\circ$  -  $73.73^\circ$   $2\theta$ , todas las muestras contienen esmectita dioctaédrica (ver figura 25), es decir, que la capa octaédrica contiene  $\text{Al}^{+3}$  y  $\text{Fe}^{+3}$  principalmente, El análisis de DRX detectó que la variedad de esmectita es montmorillonita (PDF 12-0219), el cual cristaliza en el sistema hexagonal primitiva. La muestra M-4 contiene más  $\text{Fe}^{+3}$  en los sitios octaédricos (COD 96-901-0958). Las muestras M-3, M-1 y M-5 son las de mayor contenido de esmectita en orden descendiente.

Ilita:

La ilita se forma por alteración hidrotermal de las plagioclasas cálcicas, piroxenos y micas, además la seritización forma una ilita de bajo contenido de K, la temperatura de formación es de  $200 - 250^\circ\text{C}$  (Corbett & Leach, 1998). La estructura cristalina de la ilita es muy similar a la moscovita, por tanto, los patrones de DRX de la moscovita también son válidos para la ilita. Las distancias interplanares principales son;  $I(100\%)=9.967 \text{ \AA}$ ,  $I(93.8\%)=3.636 \text{ \AA}$  e  $I(69.6\%)=4.503 \text{ \AA}$  (PDF 78-1928), fueron detectados plenamente en todas las muestras (ver figura 25 y 27), cristalizando en el sistema monoclinico. Los picos de mayor intensidad en orden descendente son; M-3,

M-2, M-1, M-4, y M-5, también existe cierto desplazamiento de los picos ocasionado por su proceso de evolución y formación. El magnesio en la muestra M-3 está ligada a la illita, por tanto, se formó una mica rica en Mg (PDF-21-0993).

En M-6 y M-7 se revelan micas de moscovita (PDF 82-0577) con cristales monoclinicos, sus reflexiones características son;  $I(100\%)=2.552 \text{ \AA}$ ,  $I(79.8\%)=4.448 \text{ \AA}$  e  $I(65.8\%)=3.443 \text{ \AA}$ .

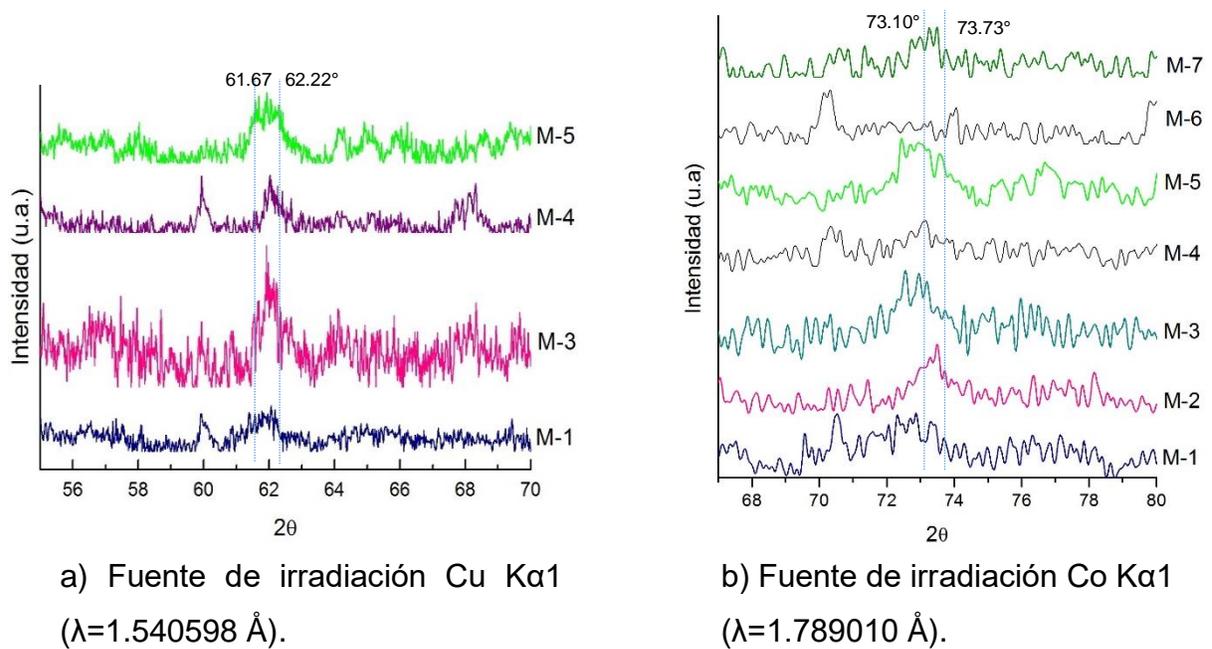


Figura 26 Plano característico de la esmectita (060).

Clorita:

Existen problemas cuando se analizan minerales arcillosos por difracción de rayos X, uno de ellos es la determinación de clorita en presencia de caolinita, debido al solapamiento de reflexiones, por ejemplo, la reflexión (001) de la caolinita y la (002) de la clorita. La mayoría de las cloritas presentan una importante reflexión en el plano (001) a  $14 \text{ \AA}$  y del (003) a  $4.70 \text{ \AA}$ , los cuales no se encuentran en los minerales de la

caolinita, pero en variedades de cloritas ricas en hierro, las reflexiones (001) y (003) son generalmente débiles o incluso ausentes. Por otra parte, estas reflexiones pueden ser indetectables cuando la clorita se encuentra como componente minoritario en mezclas (Martinez Manent & Ballbe Llonch, 1985).

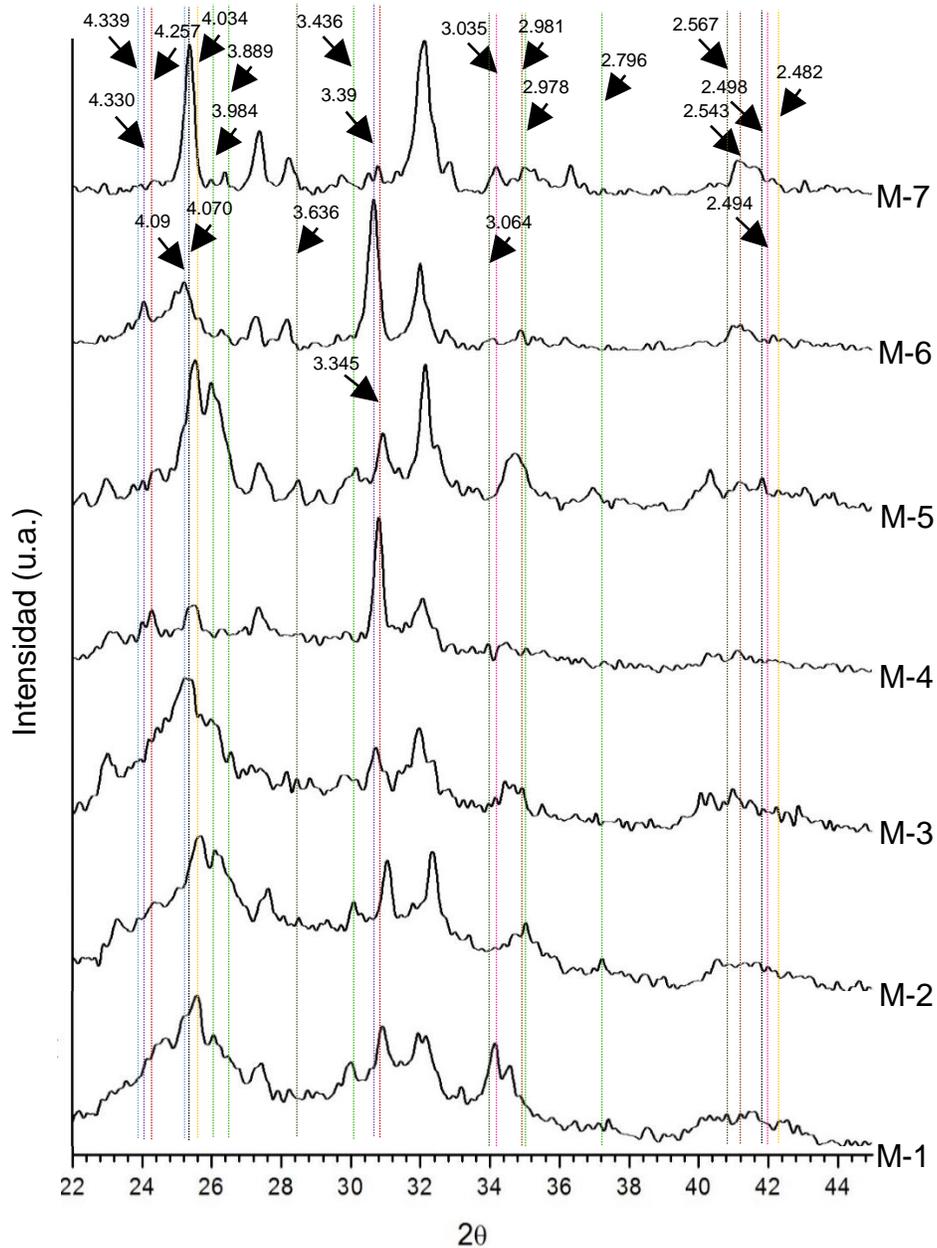
En este caso, la clorita es de la variedad chamosita (PDF 46-1324), sus cristales son de tipo monoclinico, donde las distancias interplanares característicos son;  $I(100\%)=2.52 \text{ \AA}$ ,  $I(55.6\%)=7.10 \text{ \AA}$ ,  $I(50.0\%)=14.20 \text{ \AA}$  e  $I(16.7\%)=4.73 \text{ \AA}$  son perceptibles en las figuras 25 y 27, las intensidades de los picos son débiles siendo un componente minoritario en las muestras analizadas. Todas las muestras presentan pequeñas señales de clorita, sin embargo, en M-1, M-2, M-3 y M-5 son las que presentan picos de mayor intensidad.

Sílice y polimorfos:

Se localizó en M-1 y M-4 cuarzo bajo (PDF 86-1560), cristaliza en el sistema hexagonal, las reflexiones principales son;  $I(100\%)=3.345 \text{ \AA}$  e  $I(21.2\%)=4.257 \text{ \AA}$ , asimismo, cuarzo- $\alpha$  (PDF 71-0911) en M-6, también del sistema hexagonal con  $I(100\%)= 3.399 \text{ \AA}$  e  $I(12.8\%)=4.330 \text{ \AA}$ , ver figura 27).

La cristobalita baja (PDF 75-0923) con sistema tetragonal, se manifestó en M-1, M-2, M-3, M-5 y M-6, sus distancias interplanares de mayor intensidad son  $I(100\%)=4.034 \text{ \AA}$  e  $I(11.9\%)=2.482 \text{ \AA}$ , además, la muestra M-7 presentó cristobalita baja (PDF 76-0940), también del sistema tetragonal, las reflexiones de mayor intensidad son;  $I(00\%)= 4.070 \text{ \AA}$  e  $I(11.0\%)=2.498 \text{ \AA}$  (ver figura 27).

En M-1, M-2, M-3 y M-6 existe presencia de tridimita (PDF 75-0638) con sistema hexagonal, las distancias interplanares principales  $I(100\%)=4.339\text{\AA}$  e  $I(83.2\%)=4.090\text{\AA}$  (ver figura 27).



Mineral	Cuarzo	Cristobalita	Tridimita	Zeolita	Ilita	Magnetita	Calcita
Distancia Interplanar (Å)	3.345, 4.257 3.399, 4.330	4.034, 2.482 4.070, 2.498	4.339, 4.090	3.984, 3.889, 3.436, 2.978, 2.796	3.636, 3.064, 2.567	2.543, 2.981	3.035, 2.494

Figura 27 Reflexiones características de cuarzo, cristobalita, tridimita, zeolita, ilita, magnetita y calcita.

Las tobas de la muestra M-1, M-2 y M-3 contienen cristobalita y tridimita, los cuales son minerales que se forman a altas temperaturas, corroborando un enfriamiento rápido del material ígneo durante su formación.

#### Feldespatos Potásicos:

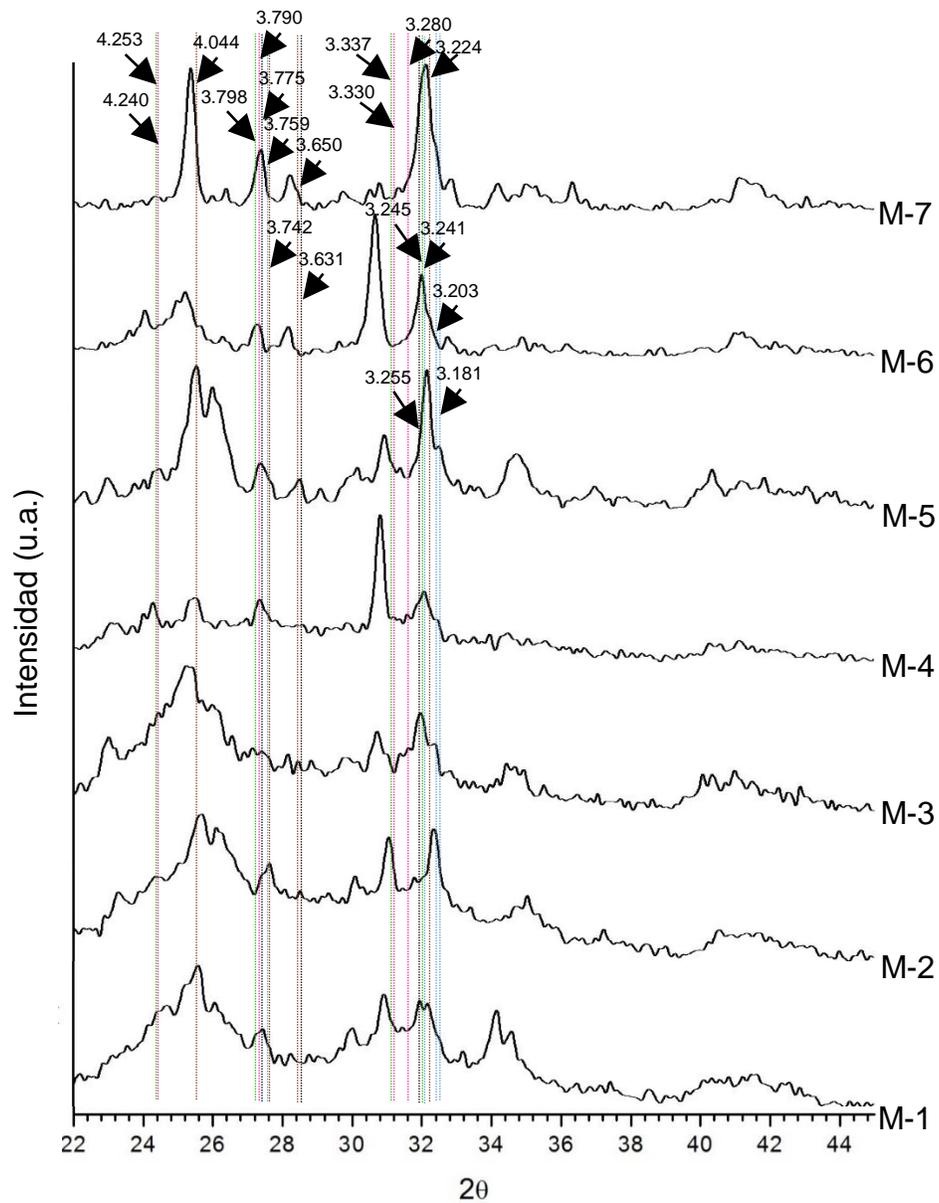
El feldespato potásico que se detectó fue sanidina férrica (PDF 77-0992), cristaliza en el sistema monoclinico, las distancias interplanares típicas son;  $I(100\%)=3.337 \text{ \AA}$ ,  $I(82.4\%)=3.798 \text{ \AA}$ ,  $I(79.7\%)=3.245 \text{ \AA}$  e  $I(61.3\%)=4.253 \text{ \AA}$ . Existe presencia de este feldespato en la mayoría de las muestras a excepción de M-2, los cuales se observan en la figura 28.

Además, existen picos característicos de sanidina desordenada (PDF 25-0618) en M-1, M-2, M-3 y M-4, cristaliza en el sistema monoclinico, las reflexiones principales son;  $I(100\%)=3.330 \text{ \AA}$ ,  $I(60.0\%)=3.280 \text{ \AA}$ ,  $I(55.0\%)=3.790 \text{ \AA}$  e  $I(55.0\%)=4.240 \text{ \AA}$  (ver figura 28).

Las reflexiones de los feldespatos potásicos se encuentran con una gran cantidad de amorfos debido a las alteraciones que han sufrido, por tal motivo, los contenidos son mínimos en la mayoría de las muestras a excepción de M-6.

#### Plagioclasas:

En M-5 y M-6 se revela picos típicos de la andesina (PDF 83-1939), siendo una plagioclasa intermedia, cristaliza en el sistema triclinico, sus reflexiones características son;  $I(100\%)=3.206 \text{ \AA}$ ,  $I(34.0\%)=3.742 \text{ \AA}$ ,  $I(55.5\%)=4.044 \text{ \AA}$ ,  $I(34.6\%)=3.224 \text{ \AA}$  e  $I(19.6\%)=3.650 \text{ \AA}$  (ver figura 28).



Mineral	Sanidina férrica	Sanidina desordenada	Anortita rica en Na intermedia	Bitownita	Andesina
Distancia Interplanar (Å)	3.337, 3.245, 3.798, 4.253	3.330, 3.280, 3.790, 4.240	4.043, 3.181, 3.203, 3.241, 3.632, 3.759	3.197, 4.044, 3.775, 3.255, 3.631	3.206, 3.742, 4.044, 3.224, 3.650

Figura 28 Reflexiones características de sanidina férrica, sanidina desordenada, anortita rica en sodio, bitownita y andesina.

En M-4 y M-7 existe presencia de anortita intermedia rica en sodio (PDF 18-1202), el cual cristaliza en el sistema triclinico, sus picos principales son;  $I(100\%)= 3.181 \text{ \AA}$ ,  $I(70.0\%)= 3.203 \text{ \AA}$ ,  $I(70.0\%)= 3.759 \text{ \AA}$ ,  $I(40.0\%)=3.241 \text{ \AA}$  e  $I(35.0\%)=4.043$ , (ver figura 28).

Mientras tanto en M-1, M-2 y M-3 se revela bitownita (PDF 76-0833), con sistema triclinico, las reflexiones características son;  $I(100\%)= 3.197 \text{ \AA}$ ,  $I(59.9\%)= 4.044 \text{ \AA}$ ,  $I(51.2\%)= 3.255 \text{ \AA}$ ,  $I(36.6\%)= 3.775 \text{ \AA}$  e  $I(35.7\%)= 3.631 \text{ \AA}$  (ver figura 28).

Las muestras con más contenido de plagioclasa en orden descendiente son M-7, M-5, M-6, M-2, M-3 y M-1, el cual nos refleja la transición de basicidad de la roca que se fue depositando hasta llegar a las rocas ácidas.

Carbonatos:

En la muestra M-1 se detectó calcita (PDF 83-0578), cristalizando en el sistema hexagonal, las reflexiones principales son;  $I(100\%)=3.035 \text{ \AA}$  e  $I(13.9\%)=2.494 \text{ \AA}$  ( ver figura 27).

Minerales ferrosos:

En todas las muestras se halló pequeñas cantidades de magnetita (PDF 86-1354), cristaliza en el sistema cúbico, en M-6 y M-7 sólo se pudo detectar por DRX, las reflexiones principales son;  $I(100\%)=2.543 \text{ \AA}$  e  $I(29.2\%)=2.981 \text{ \AA}$ . Igualmente, en las mismas muestras se reveló goethita (PDF 29-0713) del sistema ortorrómbico, sus reflexiones principales  $I(100\%)=3.962 \text{ \AA}$  e  $I(83.0\%)=2.801 \text{ \AA}$ .

Se hizo un análisis semicuantitativo de grupos mineralógico de las muestras con presencia de zeolita, los resultados se muestran en la tabla 10. M-5 es la que presenta más contenido de zeolita, sin embargo, la cantidad es aun marginal. Por tal motivo se procede a realizar pruebas de concentración.

Tabla 10 Balance mineralógico aproximado de muestras zeolitizadas.

Grupos mineralógicos	Contenido (%)			
	M-1	M-2	M-3	M-5
Zeolita	9.5	17.3	9.7	37.8
Feldspatos potásicos	13.1	21.5	16.5	22.8
Plagioclasas	19.3	25.0	23.5	20.7
SiO <sub>2</sub>	22.2	11.3	12.7	7.9
Esmectita	7.2	1.3	10.4	4.5
Clorita	8.0	3.7	3.8	1.7
Mica	14.0	19.9	23.4	4.6
Carbonatos	6.7	--	--	--
Total	100.0	100.0	100.0	100.0

### 3.3.3. ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER.

En la figura 29 se observan los espectros infrarrojos, en donde se exponen las bandas de los grupos funcionales representativos de las muestras analizadas. Se notan las regiones de los grupos principales de enlace, tales como; el grupo H-O-H de tensión (3447-3631 cm<sup>-1</sup>) y flexión (1639-1656 cm<sup>-1</sup>). También las bandas del enlace O-Si-O; tensión asimétrica (1043-1047 cm<sup>-1</sup>), simétrica (789-794 cm<sup>-1</sup>) y flexión (467-471 cm<sup>-1</sup>) y el enlace O-Si(Al)-O (584-595 cm<sup>-1</sup>) y por último bandas del enlace C-H de tensión (2920-2948 cm<sup>-1</sup>) y (2851-2854 cm<sup>-1</sup>) atribuidas a contaminación de muestras con material orgánico (Giesecking, 1975). Debido a que las bandas débiles no son mostradas, se hace una descripción más detallada de cada espectro.

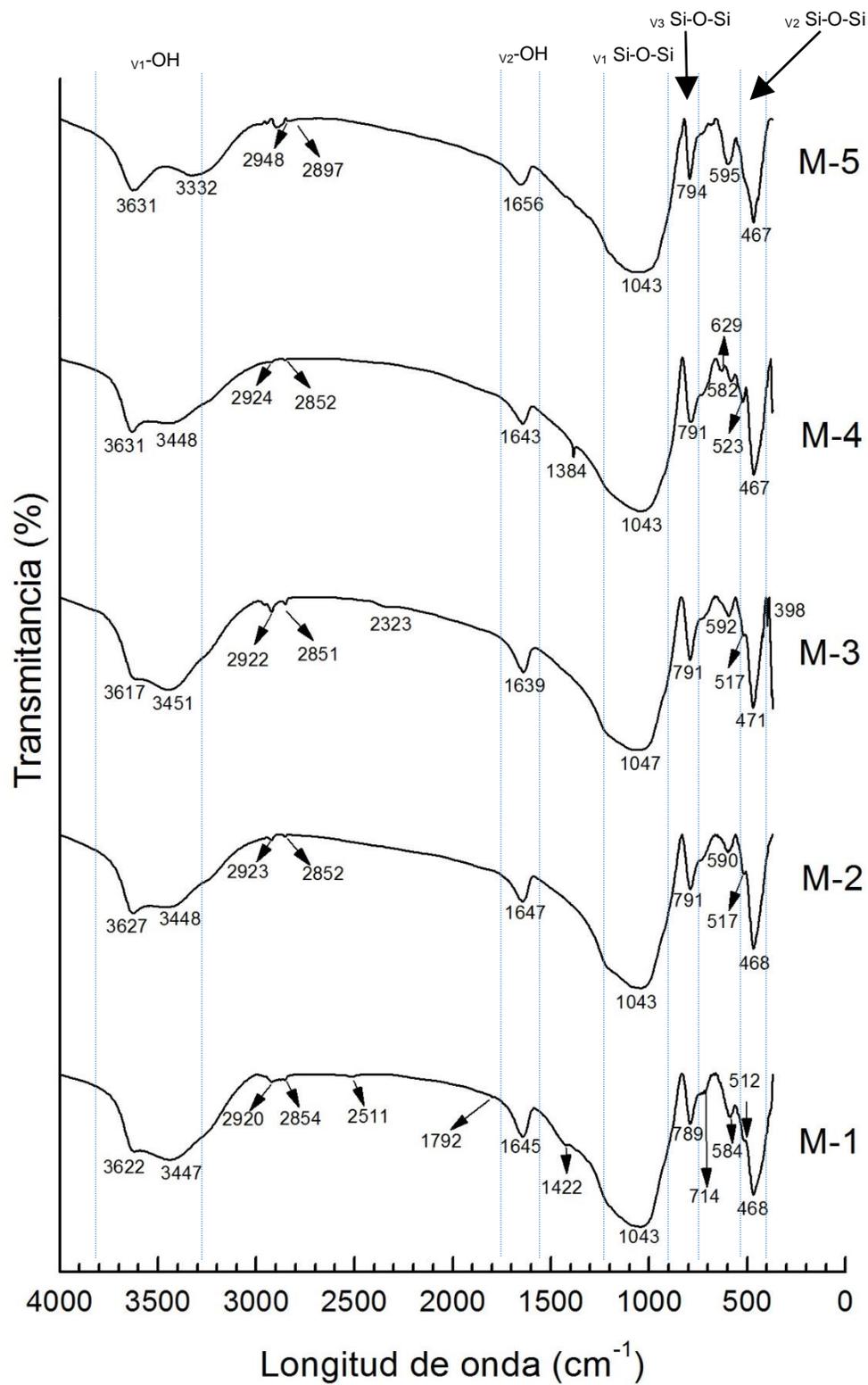


Figura 29 Espectros infrarrojos de muestras.

Minerales arcillosos:

Los minerales arcillosos se pueden identificar por los grupos -OH existentes, las bandas de tensión se localizan de 3800–3200  $\text{cm}^{-1}$ , en el caso del agua absorbida la banda de tensión se localiza a 3426  $\text{cm}^{-1}$  y las bandas de flexión en el rango de 1700-1600  $\text{cm}^{-1}$  (Stuart, 2004). Para las arcillas dioctaédricas (montmorillonita) los grupos hidroxilo se encuentra entre las capas tetraédricas y octaédricas, la banda de tensión Al-Al-OH está localizada a 3620  $\text{cm}^{-1}$  y la banda de flexión está a 915  $\text{cm}^{-1}$  (Srasra, Bergaya, & Fripiat, 1994), (Medejová & Komadel, 2001) además de una combinación de vibraciones 616-629  $\text{cm}^{-1}$ . Cuando hay interstratificación montmorillonita-ilita existe la presencia de las bandas 830, 750 y 530  $\text{cm}^{-1}$  (Shimoda & Brydon, 1971), la banda a 753  $\text{cm}^{-1}$  revela presencia de ilita (ver tabla 11).

Tabla 11 Bandas características de la esmectita e ilita.

Vibración		Montmorillonita ( $\text{cm}^{-1}$ )	Ilita ( $\text{cm}^{-1}$ )
Tensión Al-Al-OH		3618-3645	
Tensión H-O-H		3426	
Flexión H-O-H		1634	
Tensión Si-O		1041	
Flexión	Al-Al-OH	912-935	
	Fe-Al-OH	868-890	--
	Mg-Al-OH	832-848	
Flexión Si-O-Al		--	753
Combinación Al-O y Si-O		616-624	--
Flexión Al-O-Si		524	
Flexión Si-O-Si		466	

En las 5 muestras (ver anexo 9-13) existe la presencia de bandas de tensión de los -OH ( $3622-3631\text{ cm}^{-1}$ ), tensión ( $3447-3471\text{ cm}^{-1}$ ) y flexión ( $1643-1656\text{ cm}^{-1}$ ) del enlace H-O-H, los cuales son característicos de minerales arcillosos.

En M-1 (ver anexo 9) se observa una banda a  $750\text{ cm}^{-1}$  indicando illita, M-2 y M-3 (ver anexo 10 y 11) con la banda  $517\text{ cm}^{-1}$  asignada a una mica (sericita), M-4 (ver anexo 12) existe la presencia de esmectita con la banda  $523\text{ cm}^{-1}$  y M-5 (ver anexo 13) se observan bandas de interstratificación illita-esmectita ( $835$  y  $743\text{ cm}^{-1}$ ) y un hombro a  $517\text{ cm}^{-1}$ .

Zeolita:

Las bandas de tensión y flexión de los enlaces de estructura primaria O-Si (Al)-O, Si-O-Si y Al-O-Si de la clinoptilolita y heulandita (ver tabla 12) son comunes en tectosilicatos, además de las bandas de los grupos hidroxilos son usuales en las arcillas ya que ambos contienen agua en su estructura (Pechard & Rykl, 1981), sin embargo, existen bandas de baja intensidad correspondientes a vibraciones externas llamadas vibraciones de pseudo-celdas, las cuales se localizan en el rango de  $400-700\text{ cm}^{-1}$  (Marcolli & Calzaferri, 1999), algunas de esas movimientos corresponden a las vibraciones de anillos de 4 y 5 miembros, dicha banda es afectada por el tipo de catión presente en la estructura. La SBU del grupo de la heulandita es 4-4-1, el cual un anillo está formado por 4 tetraedros, dichas bandas están localizada aproximadamente a  $695$ ,  $675$  y  $449\text{ cm}^{-1}$  (Mozgawa & Bajda, 2006).

Tabla 12 Bandas características de la heulandita y clinoptilolita.

Mineral	Tensión Sim. y Asim. OH ( $\text{cm}^{-1}$ )	Sobretono en el plano H-O-H ( $\text{cm}^{-1}$ )	Flexión O-H-O ( $\text{cm}^{-1}$ )	Tensión Asimétrica O- Si (Al)-O ( $\text{cm}^{-1}$ )	Tensión Simétrica O- Si (Al)-O ( $\text{cm}^{-1}$ )	Doble anillo ( $\text{cm}^{-1}$ )	Libración H <sub>2</sub> O ( $\text{cm}^{-1}$ )	Flexión O- Si (Al)-O ( $\text{cm}^{-1}$ )
Clinoptilolita	3420-3640	2920	1630	1040-1070	800	520	470	400
Heulandita	3620-3500	2920	1640	1070-1000	790	--	590	460-440

M-5 es la que presenta las bandas usuales del grupo de la heulandita; banda de tensión del grupo hidroxilo ( $3631\text{ cm}^{-1}$ ), tensión y flexión del enlace H-O-H ( $3332$  y  $1656\text{ cm}^{-1}$  respectivamente), tensión asimétrica, simétrica y flexión del enlace O-Si (Al)-O ( $1043$ ,  $794$  y  $467\text{ cm}^{-1}$  respectivamente), libración del enlace H-O-H ( $590\text{ cm}^{-1}$ ). Además de las bandas de vibración de los anillos ( $682$ ,  $670$  y  $445\text{ cm}^{-1}$ ).

M-1 y M-2 también presentan las mismas bandas, a excepción de la banda de libración del enlace H-O-H, esto indica que es posible que la zeolita sea de la variedad clinoptilolita, además muestra 2 bandas de vibración de anillos ( $682$ - $680\text{ cm}^{-1}$ ) y ( $670$ - $667\text{ cm}^{-1}$ ) debido a que el contenido de zeolita es poco en las muestras.

Ópalo:

Existen 3 variedades de ópalo; el tipo C contiene cristobalita- $\alpha$  con una estructura más ordenada, tipo CT presenta cristobalita- $\alpha$  desordenada y tridimita apilada y el tipo A considerado como amorfo. El Ópalo es una mezcla de  $\text{SiO}_2$  + agua, en el espectro IR se puede reconocer las bandas de tensión simétrica y asimétrica del agua localizadas en un rango de  $3000$ – $3800\text{ cm}^{-1}$  y las de flexión  $1610$ – $1650\text{ cm}^{-1}$  (Cortés Escobedo, 2005), el enlace Si-OH se encuentra a  $3330\text{ cm}^{-1}$  y es de tipo de puente de hidrógeno polimérico, las variedades de ópalo se distinguen por la banda de tensión simétrica O-Si-O (Caucia, Marinoni, Bordoni, Ghisoli, & Adamo, 2012) y en especial el de ópalo tipo C por la banda a  $620\text{ cm}^{-1}$  (Correcher, García Guinea, Bustillos, & García, 2009), el resto de las bandas se observan en la tabla 13.

Tabla 13 Bandas características de ópalos.

Mineral	Tensión		Flexión O-H-O ( $\text{cm}^{-1}$ )	Tensión Asimétrica O-Si-O ( $\text{cm}^{-1}$ )	Tensión Simétrica		Flexión tetraedros O-Si-O ( $\text{cm}^{-1}$ )
	Agua ( $\text{cm}^{-1}$ )	Si-OH Polimerizado ( $\text{cm}^{-1}$ )			Tetraedros individuales O-Si-O 790 ( $\text{cm}^{-1}$ )	Tetraedros polimerizados ( $\text{cm}^{-1}$ )	
CT					788-792	--	
C	3435-3467	3330	1610-1650	1105	793-794	620	475
A					796-801	--	

Todas las muestras exhiben bandas de tensión (3447-3448  $\text{cm}^{-1}$ ) y flexión (1639-1656  $\text{cm}^{-1}$ ) de moléculas de agua (ver anexo 9-13), también bandas de tensión asimétrica del enlace O-Si-O (1043–1047  $\text{cm}^{-1}$ ) y flexión (467–471  $\text{cm}^{-1}$ ) que comparte con otros minerales. Las muestras M-1, M-2, M-3 y M-4 presentan la banda distintiva del ópalo tipo CT (789-791  $\text{cm}^{-1}$ ) del enlace O-Si-O, el cual contiene tridimita y cristobalita.

M-5 revela una banda Si-OH de tipo polimerizado (3332  $\text{cm}^{-1}$ ) el cual sustituyó a la banda 620  $\text{cm}^{-1}$ , además de la banda de tensión simétrica (794  $\text{cm}^{-1}$ ) propia de la cristobalita.

Cuarzo:

Las bandas del enlace Si-O del cuarzo son  $\nu_1=784-779 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_2=696-694 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_3=1175-1080 \text{ cm}^{-1}$  y  $\nu_4=466-463 \text{ cm}^{-1}$  (ver tabla 14), sin embargo, la banda  $\nu_2$  es la representativa de este mineral, se sabe que la banda  $\nu_2$  no existe en la sílice amorfa, por tanto, dicha banda es un diagnóstico para determinar si el material de estudio es cristalino o amorfo (Saikia, 2014).

En la muestra M-1 y M-4 se observa la banda característica del cuarzo a 692 y 695  $\text{cm}^{-1}$ , además M-1 tiene la banda 783  $\text{cm}^{-1}$  distintivo del cuarzo de baja temperatura (ver anexo 9 y 12), el resto de las bandas se encuentran combinadas con otros minerales.

Tabla 14 Bandas características del cuarzo.

Mineral	Tensión Asimétrica Si-O ( $\text{cm}^{-1}$ )	Tensión Simétrica Si-O ( $\text{cm}^{-1}$ )	Flexión Simétrica Si-O ( $\text{cm}^{-1}$ )	Flexión Asimétrica Si-O ( $\text{cm}^{-1}$ )
Cuarzo	1175-1080	784-779	696-694	466-463

Carbonato:

En los minerales carbonatados existen 4 bandas principales (ver tabla 15);  $v_1$ : tensión simétrica=1068-1090  $\text{cm}^{-1}$ ,  $v_2$ : flexión fuera del plano=866-881  $\text{cm}^{-1}$ ,  $v_3$ : tensión asimétrica= 1433-1450  $\text{cm}^{-1}$  y  $v_4$ : flexión planar= 712-737  $\text{cm}^{-1}$  y otras 2 bandas (2520-2550  $\text{cm}^{-1}$ ) y (1800-1830  $\text{cm}^{-1}$ ) (Weir & Lipincott, 1961), en el caso del grupo de la calcita y dolomita, la banda  $v_1$  no se manifiesta en el espectro y la banda  $v_4$  representa la vibración de cationes divalentes (Ca, Fe, Mg) y es el que diagnostica el mineral (Huang & Keer, 1960).

Tabla 15 Bandas características de carbonatos.

Mineral	Tensión Simétrica ( $\text{cm}^{-1}$ )	Tensión Asimétrica ( $\text{cm}^{-1}$ )	Flexión fuera del plano ( $\text{cm}^{-1}$ )	Flexión Planar ( $\text{cm}^{-1}$ )
Siderita	1068-1090	1423-1450	866-887	737
Calcita				713
Ankerita				726

Sólo M-1 presenta bandas típicas de carbonatos a 2511, 1792, 1422  $\text{cm}^{-1}$ , además de la banda 714  $\text{cm}^{-1}$  que indican que existe calcita en la muestra.

Feldespatos potásico:

Los feldespatos potásicos tienen 6 bandas en común a 426, 463, 584, 604, 726 y 772  $\text{cm}^{-1}$  (Theodosoglou, Koroneos, & Soldatos, 2010), existe 2 bandas para diferenciar dichos minerales; la banda de flexión O-Si (Al)-O y un acoplamiento de las bandas de flexión O-Si-O y tensión K-O (ver tabla 16), dichas bandas revelan el grado de orden de la estructura (Harris, Saljie, & Gültler, 1989).

En los espectros (ver anexo 9-13), todas las muestras presentan bandas 726, 463, 584 y 420  $\text{cm}^{-1}$  típicas de los feldespatos potásicos, también es visible la banda de flexión

O-Si (Al)-O ( $639-634\text{ cm}^{-1}$ ), un hombro suave apenas visible en las muestras M-1, M-4 y M-5 de la banda de flexión O-Si-O y tensión K-O ( $544-546\text{ cm}^{-1}$ ) los cuales nos indican que el feldespatos es sanidina.

Tabla 16 Bandas representativas de feldespatos potásicos.

Mineral / Vibración	Sanidina (cm-1)	Ortoclasa (cm-1)	Microclina (cm-1)
Tensión Si-O	--		1136
Tensión O-Si-O	1125		--
Tensión Si-O	--		1090
Tensión O-Si (Al)-O	--		1050
Tensión Si(Al)-O y Si-O	1030		1010
Tensión Si-Si	772		
Tensión Si-Al(Si)	726		
Flexión O-Si (Al)-O	636	640-642	646-648
Flexión O-Si (Al)-O	604		
	584		
Flexión O-Si-O y Tensión K-O	546	542-544	536-538
Flexión O-Si-O y Tensión K-O	463		
Flexión O-Si-O	426		

#### Plagioclasas:

Debido al desorden de las estructuras por el enfriamiento, la sustitución de Al por Si, el reemplazo de Na por Ca de las plagioclasas y aunado con la mezcla de otros tectosilicatos, es complicado determinar las bandas distintivas de las plagioclasas, sin embargo, se recurre a vibraciones de celdas y la combinación de vibraciones de tensión y flexión, los cuales son débiles y apenas perceptibles (Angiano, 1968). Las bandas exclusivas se muestran en la tabla 17 (Milkey, 1960).

Tabla 17 Bandas características de las plagioclasas.

Mineral	Tensión (cm <sup>-1</sup> )			Flexión O-Si(Al)-O (cm <sup>-1</sup> )	Flexión O-Si(Al)-O (cm <sup>-1</sup> )	Flexión O-Si-O (cm <sup>-1</sup> )		Flexión O-Si-O (cm <sup>-1</sup> )	Vibración de celdas (cm <sup>-1</sup> )		
	O-Si-O	Si(Al)-O	Si-Si(Al)			Tensión Na/Ca	Tensión Na/Ca				
Albita	1145	1040	785	747	578	537	461	420	400	385	374
Andesina	1095	1010	--	--	580	541	463	430	--	--	--
Bytownita	1135	1080	780	740	576	540	465	426	--	384	--
Anortita	1140	1090	--	750	571	540	470	--	395	--	376

Las muestras M-1 a M-3 (ver anexo 9-12) presentan 3 bandas típicas de las plagioclasas (398-400 cm<sup>-1</sup>), (383-387 cm<sup>-1</sup>) y (374-379 cm<sup>-1</sup>), el cual nos indica una mezcla de anortita y bitownita, M-4 una mezcla de albita y anortita y M-5 se observa un hombro a 430 cm<sup>-1</sup>, además de una banda a 1384 cm<sup>-1</sup> asignada a mineral amorfo de Na y Ca (Giesecking, 1975).

#### Cloritas:

Las cloritas pueden contener en sus octaedros Al<sup>+3</sup>, Fe<sup>+3</sup>, Mg<sup>+2</sup> y Fe<sup>+2</sup>, las bandas características se muestran en la tabla 18 (Stubican & Roy, 1961), (Hayashi & Oinuma, 1965), (Prieto, Dubessy, & Cathelineau, 1991).

Tabla 18 Bandas características de las cloritas.

Mineral	Tensión -OH (cm <sup>-1</sup> )	Tensión Simétrica A-1 (cm <sup>-1</sup> )	Tensión Simétrica E1 (cm <sup>-1</sup> )	Tensión Asimétrica Si-O-Al (cm <sup>-1</sup> )	Tensión Asimétrica Si-O (cm <sup>-1</sup> )	Tensión Simétrica Si-O (cm <sup>-1</sup> )	Tensión Simétrica Si-O-Al (cm <sup>-1</sup> )	Flexión Si-O (cm <sup>-1</sup> )
Clorita-Al	3683-3610	1090-1050	990-960	825	--	692	528	475
Clorita-AlMg				--		675		470
Clorita-Mg				840	757	662		462
Clorita-MgFe				840	755	655		478
Clorita-Fe				820	744	658		620

En las 5 muestras existen bandas débiles típicas de las cloritas; en M-1, M-2 y M-5 denota una clorita con Mg y Fe en los octaedros con las bandas (653-659 cm<sup>-1</sup>) y (617 y 622 cm<sup>-1</sup>), en M-3 y M-4 la banda 663 cm<sup>-1</sup> es típica de una clorita-Mg.

## 3.3.4. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA).

La prueba TGA nos ayuda saber la estabilidad térmica de un material, así como la variación de masa por cambios de fase, descomposición y deshidratación que pueden sufrir al incrementar la temperatura. En las tablas 19 y 20 se resume los distintos comportamientos de arcillas y zeolita con el incremento de la temperatura.

Tabla 19 Comportamiento de algunas arcillas con el incremento de temperatura (Capel Martínez, Linares González, & Fernando, 1983).

Efecto	Caolinita	Ilita		Esmectita		Clorita	
		Férrico aluminicas	Magnésico ferrosas	Férrico aluminicas	Magnésicas	Brucita	Mica
Pérdida de H <sub>2</sub> O absorbida	---	100°C – 200°C		100°C - 200°C		--	--
Deshidroxilación	400°C	450°C	600°C	500°C	800°C	400°C	800°C
	525°C	550°C	700°C	700°C	900°C	650°C	850°C
Destrucción de la red cristalina	550°C	850°C		850°C		850°C	

Tabla 20 Comportamiento de la zeolita con el incremento de temperatura.

Efecto	Reacción	Intervalo de T (°C)
Desorción de agua superficial	Endotérmica	24-134
Desorción de agua zeolítica	Endotérmica	134-204
Deshidroxilación de zeolitas	Endotérmica	204-392
Destrucción de la red cristalina (heulandita)	Exotérmica	350- 400
Deshidroxilación de zeolita	Endotérmica (leve)	561-1000
Destrucción de la red cristalina (clinoptilolita)	Exotérmica	750-800

En las curvas TGA (ver figura 30), podemos notar que solo 3 muestras tienen una variación significativa en la masa con el incremento de temperatura; en M-1 observamos una pendiente pronunciada que empieza a los 635°C atribuible a la reacción endotérmica de la calcinación de la calcita.

M-3 tiene una pérdida de peso alrededor del 7.22%, debido a las mermas de humedad, agua zeolítica y la deshidroxilación de arcillas y zeolita.

Para M-5 vemos que la disminución de peso es del 15.7%, más del doble que M-3, también es debido a la pérdida por humedad, agua zeolítica, deshidroxilación de zeolitas y deshidroxilación de las arcillas.

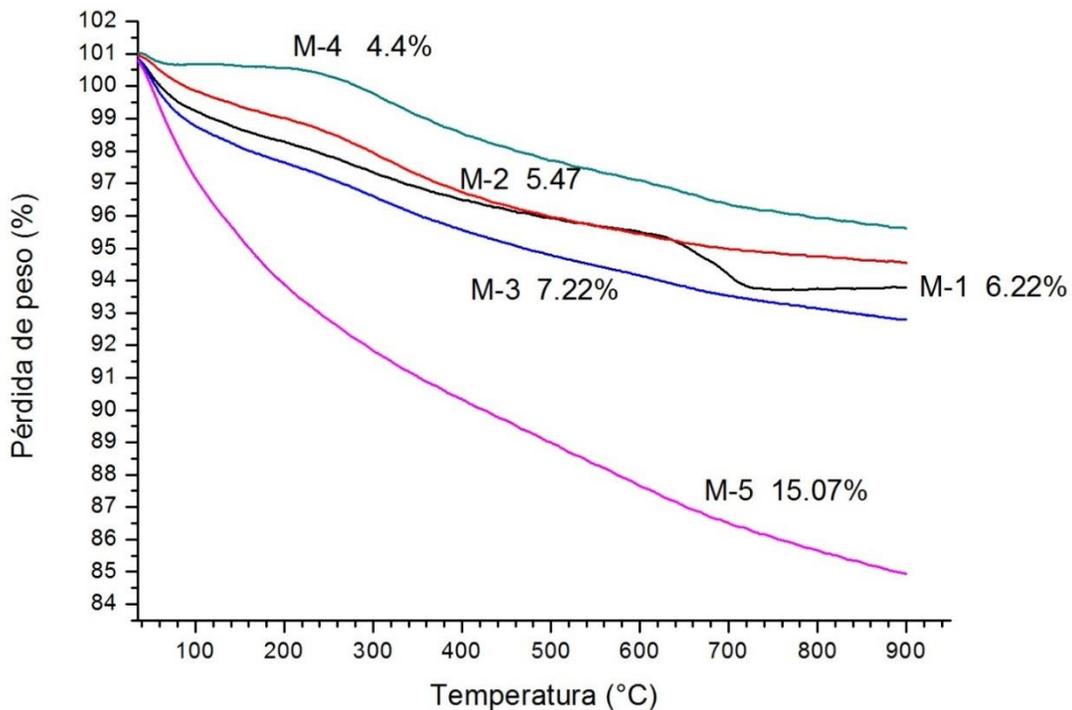


Figura 30 Gráficas TGA de muestras del depósito "El Puerto".

## 3.3.5. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).

La prueba DSC ayuda a identificar las reacciones exotérmicas y endotérmicas que se pueden llevar a cabo con el aumento de la temperatura.

En las 5 muestras analizadas por DSC (ver figura 31) se observa que sólo 4 presentan un flujo de calor negativo, producto de una reacción endotérmica; las muestras M-1, M-2, M-3 y M-5 indican 2 reacciones endotérmicas, la primera entre 40-50°C ocasionado por la evaporación de humedad en la muestra, la segunda entre 180–204°C relacionado con desprendimiento de agua de las arcillas y zeolítica, en las pruebas de DRX estas muestras contienen zeolitas.

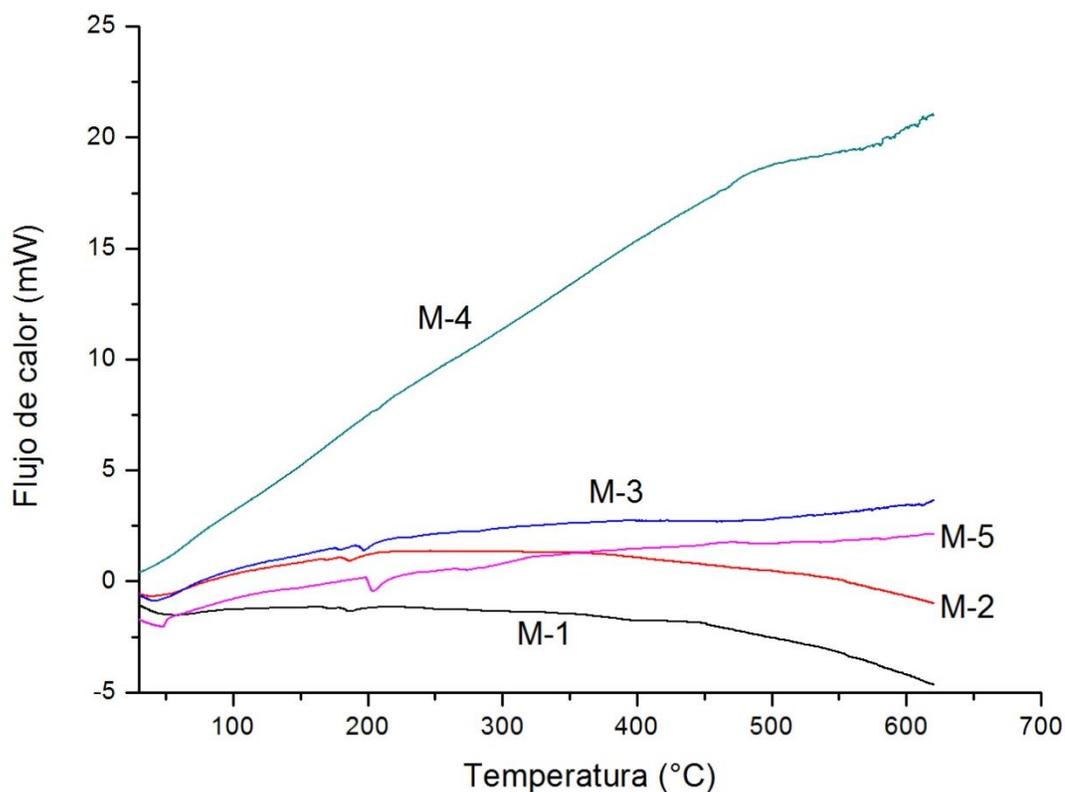


Figura 31 Curvas DSC de muestras del depósito “El Puerto”.

Se hizo una comparación de los diagramas TGA y DSC de todas las muestras (ver anexo 14) y se establece que M-3 y M-5 son la única distintiva de las demás, ya que son las que presentan mayor pérdida de peso por desprendimiento de agua, concordando con los picos endotérmicos alrededor de los 204°C, a continuación, se detallan más a fondo.

M-3 presenta 5 picos endotérmicos (ver figura 32) el primero a 179.3°C relacionado con la pérdida de agua de la illita y esmectita, el segundo a 197.14°C debido al desprendimiento de agua zeolitizada, el tercero a 280.9°C perteneciente a la pérdida de agua molecular de la zeolita, el cuarto pico a 466.6°C es la deshidroxilación de la sericita y el último pico a 612°C es debido a la deshidroxilación de la esmectita.

Para M-5 notamos decremento de masa, reacciones exotérmicas y endotérmicas en diferentes etapas, en la curva TGA con la ayuda en el cambio de pendiente observamos los diferentes lapsos en la disminución de masa (ver figura 33).

En la primera etapa a 30-86°C, la curva TGA denota una pérdida de peso del 1.3%, la curva DSC muestra una reacción endotérmica a 47°C aproximadamente, estas señales corresponden a humedad y deshidratación superficial de la muestra.

La segunda etapa comprende de 86–204°C, la curva TGA manifiesta una pérdida de masa de 4.3%, mientras tanto la curva DSC indica otra reacción endotérmica a 204°C, el incremento en el porcentaje es debido a fases mineralógicas hidratadas contenidas en la muestra (illita y esmectita), en este rango de temperatura continua la deshidratación y la pérdida de humedad superficial sin manifestación de algún colapso estructural. En este intervalo se ha producido la mayor pérdida de masa posible por evaporación de agua zeolítica e interlaminar absorbida.

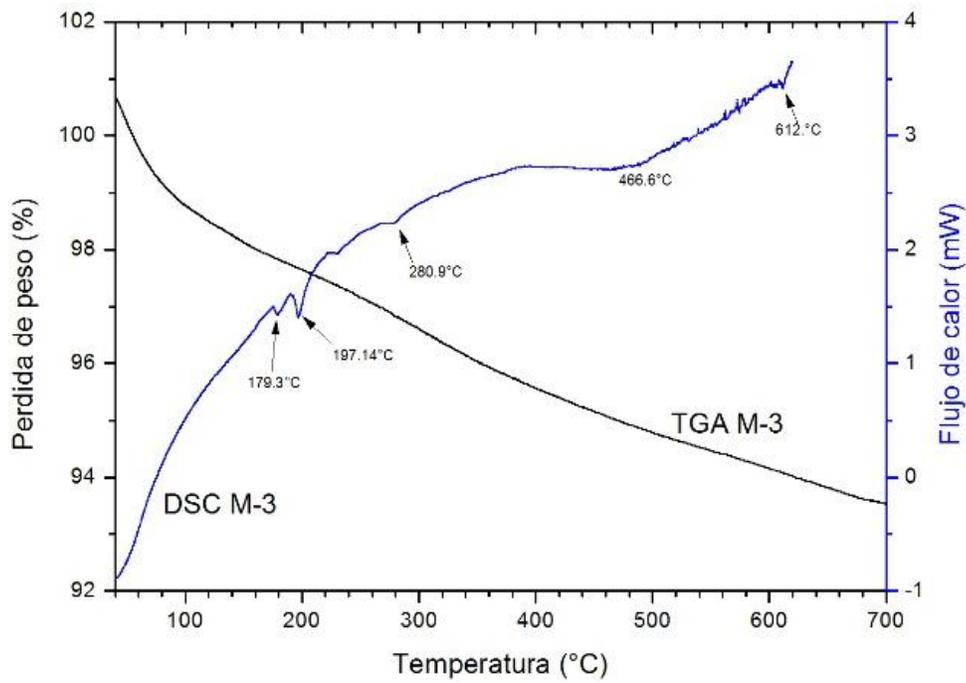


Figura 32 Gráfica TGA y DSC de M-3.

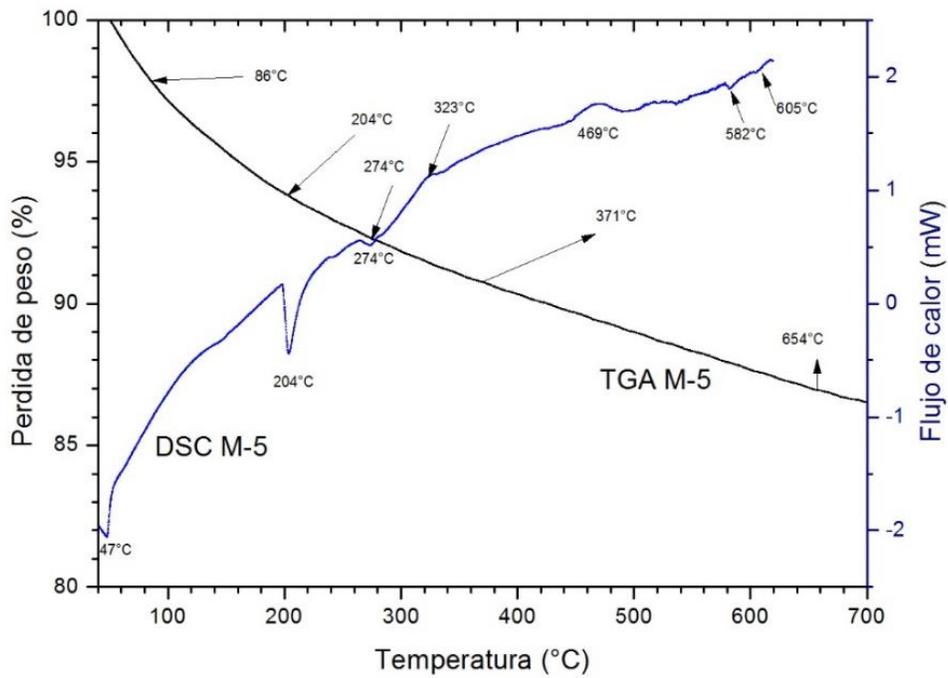


Figura 33 Gráfica TGA y DSC de M-5.

La tercera etapa comprende la deshidroxilación de la zeolita en un rango de 204-371.9°C, esta merma de peso se observa en la curva DSC en la reacción endotérmica a 274°C, tenemos una pérdida de peso de 4.22% debido al desprendimiento de agua molecular con el incremento de la temperatura. También se ve un pico exotérmico a 323°C que se puede referenciar a la destrucción heulandita tipo amorfa.

En la cuarta etapa que comprende de 371–654°C, la curva TGA presenta un empobrecimiento de masa de 5.18%, mientras tanto, la curva DSC reporta una reacción exotérmica a 469°C y tres endotérmica (582, 605 y 654°C), en este rango de temperatura tenemos 2 eventos, la primera se observa el colapso de la estructura de la heulandita con la reacción exotérmica a 469°C, la segunda es la deshidroxilación de las arcillas; illita a 582°C, un pequeño pico endotérmico de la esmectita a 605°C y por último la clorita a 654°C (Vaculíková & Pelevová, 2005) que justifica la disminución en la masa.

### 3.3.6.MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB) Y MICROANÁLISIS ELEMENTAL (EDS).

Para el análisis MEB y EDS sólo se consideró las muestras M-3 y M-5, los cuales tienen mayor contenido zeolítico, a continuación, se describe la morfología de las especies mineralógicas encontrada:

#### Muestra 3:

En la figura 34 a) se muestra la micrografía de una partícula argilizada, en este caso hablamos de una seritización de una matriz, con hábito en forma de hojuelas, la partícula tiene un tamaño de 96  $\mu\text{m}$ , el análisis puntual EDS mostrada en la figura 34 b) indica contenidos de  $\text{SiO}_2$ :77.21%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :11.81%,  $\text{K}_2\text{O}$ :3.82%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ :3.12% y  $\text{CaO}$ : 1.54% corroboran la especie mineralógica potásica. Sobre la matriz se encuentra una partícula de forma subhedral y un hábito prismático, con tamaño de 29  $\mu\text{m}$ , el análisis puntual EDS mostrada en la figura 34 c) reporta contenido de  $\text{SiO}_2$ :72.46%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :14.18%,  $\text{K}_2\text{O}$ =4.95%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ =3.63% y  $\text{CaO}$ : 3.26%, el cual es similar a la matriz potásica sin ninguna alteración.

La figura 34 d) se exhibe una sección de la matriz a 2,300 magnificaciones, mostrando partículas subredondeadas, los tamaños oscilan entre 1- 6  $\mu\text{m}$ , el análisis puntual EDS mostrada en la figura 34 e) reporta contenido de  $\text{SiO}_2$ :68.92%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :13.54%,  $\text{Mg}$ : 4.92%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ =4.67%,  $\text{K}_2\text{O}$ =4.95%, y  $\text{CaO}$ : 3.47%, los cuales son típicos de esmectitas que se va formando con la alteración de sericita.

La figura 34 f) se expone otra sección de la matriz a 5,000 magnificaciones, donde se observan hojuelas de 1.5  $\mu\text{m}$  que son típicas de un mineral arcillosos.

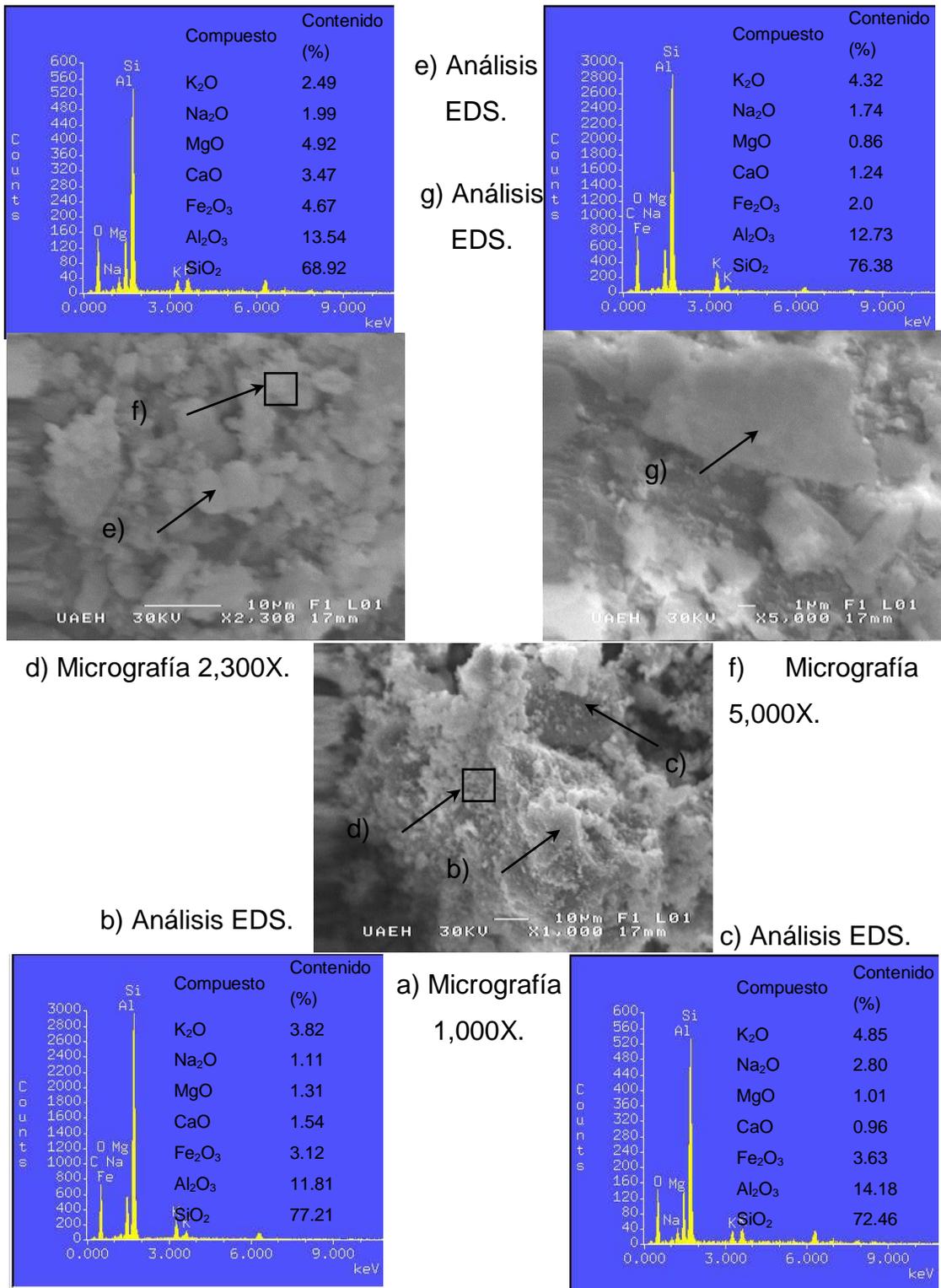
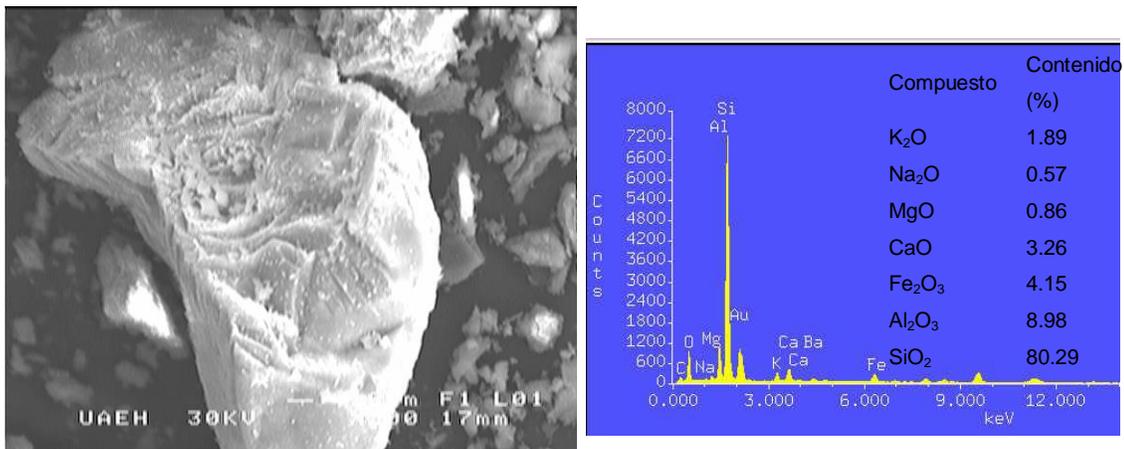


Figura 34 Micrografías y análisis EDS de M-3.

Muestra 5:

En la figura 35 vemos una partícula de feldespato cálcico con forma subhedral y un hábito prismático debido a un enfriamiento rápido, el análisis puntual EDS reporta un contenido de SiO<sub>2</sub>:80.29%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:8.98%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:4.15% y CaO: 3.26%, debido al bajo contenido de Al, el Fe ocupa sitios octaédricos. La plagioclasa presenta un grado de alteración superficial (seritización).

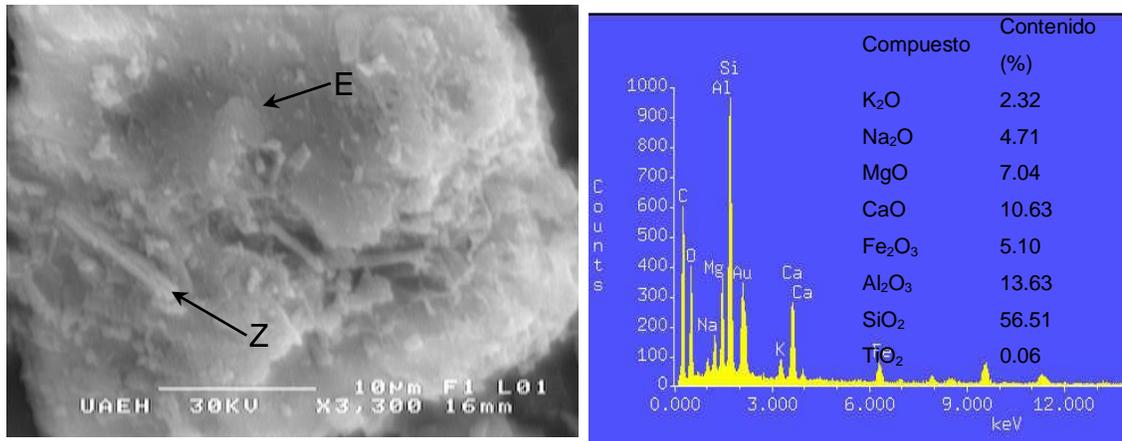


a) Partícula de Plagioclasa.

b) Análisis puntual EDS.

Figura 35 Micrografía de feldespato a 200X.

En la figura 36 se encuentra una partícula de esmectita con un tamaño de 40 μm aproximadamente, de forma euhedral y un hábito en hojuelas, típico de las arcillas, en el centro se encuentran cristales de zeolita de 5-10 μm de longitud, de forma euhedral y hábito acicular. En análisis puntual EDS es; SiO<sub>2</sub>: 56.51%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:13.63%, CaO:10.3% y Na<sub>2</sub>O:4.712%, la composición química indica que la esmectita es una montmorillonita cálcico-sódica.

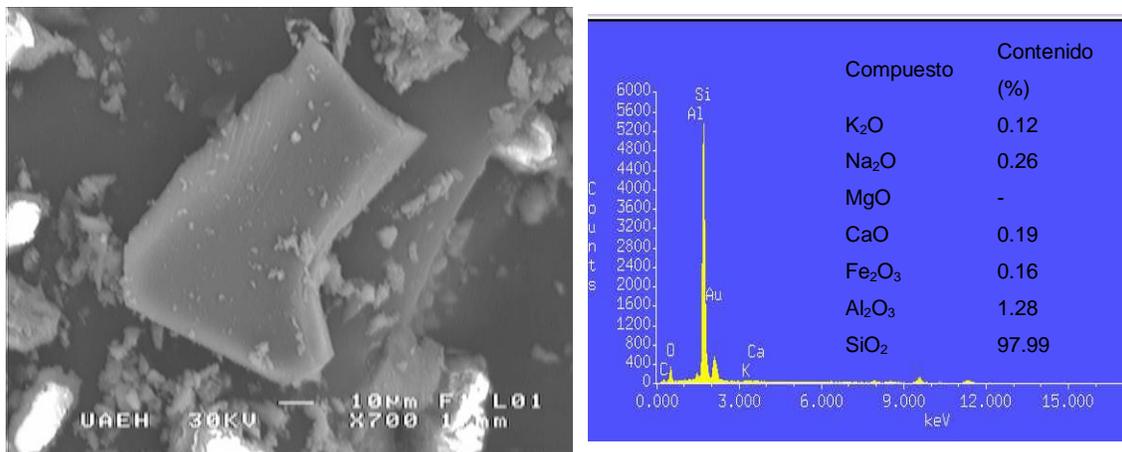


a) Partícula de Esmeclita (E=Esmeclita y Z=Zeolita).

b) Análisis puntual.

Figura 36 Micrografía de esmeclita a 3,300X.

La figura 37 muestra un tectosilicato, en la porción central se observa una partícula con fractura concoidea típico de materiales amorfo, el fragmento tiene una longitud de 90 μm aproximadamente, el análisis puntual EDS indica un contenido de 97.99 % de SiO<sub>2</sub>, todo indica que, por la composición química y el amorfismo, la muestra es un ópalo producto de una alteración epitermal.



a) Partícula de ópalo.

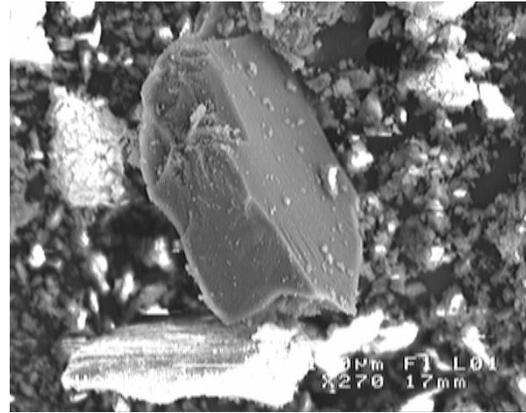
b) Análisis puntual EDS.

Figura 37 Micrografía ópalo a 700X.

La figura 38 a) vemos una partícula de illita de hábito fibroso de 30  $\mu\text{m}$  de ancho y 225  $\mu\text{m}$  de longitud, en la figura 38 b) tenemos a una partícula de feldespato potásico (sanidina) de forma euédral y hábito tabular con 60  $\mu\text{m}$  de espesor y 180  $\mu\text{m}$  de largo.



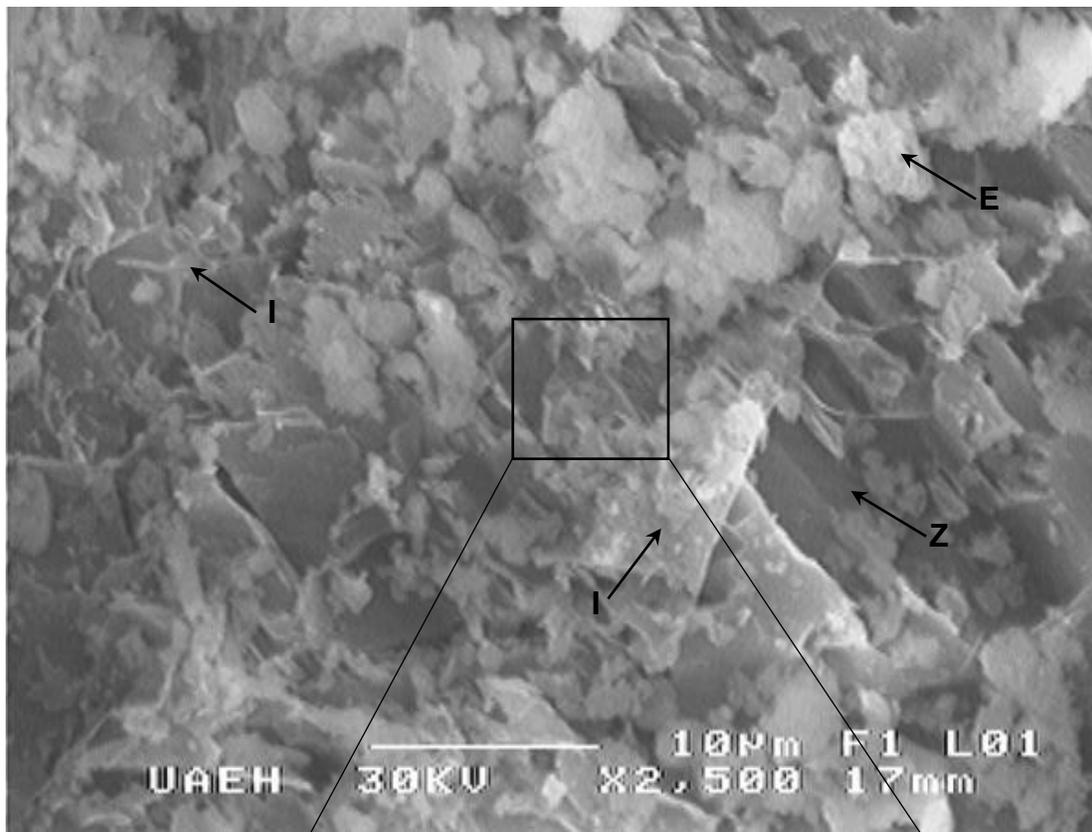
a) Illita tipo fibrosa a 330 X.



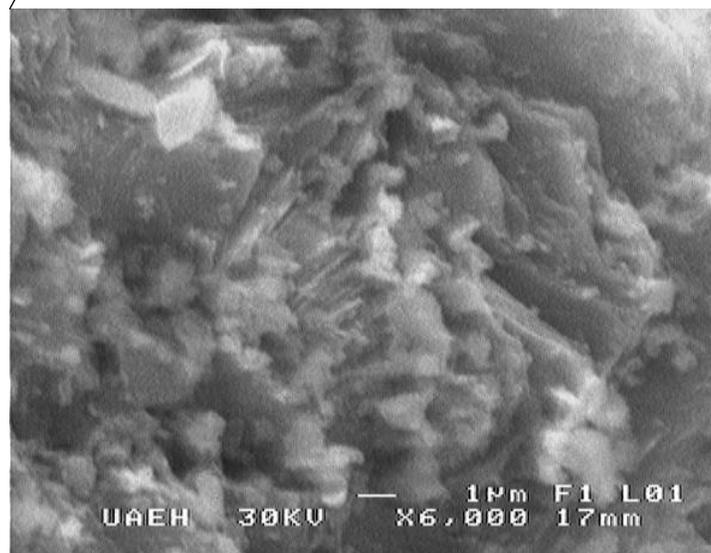
b) Feldespato potásico a 270X.

Figura 38 Micrografías de mica y feldespato potásico.

En la figura 39 a) tenemos una micrografía de M-5, donde se observan partículas de esmectita e illita sobre una matriz de zeolita. Las partículas de esmectita tiene un tamaño de 1–5  $\mu\text{m}$ , en forma de capas, los cuales están diseminado sobre la zeolita. El cristal illita tiene un tamaño de 6  $\mu\text{m}$ , de forma euédral y hábito prismático que creció sobre la zeolita, su formación es debido a la transformación de los feldespatos, también se observan fibras de illita sobre la superficie de la zeolita formado a partir de la alteración de la moscovita. La zeolita tiene una forma euédral y hábito tabular lo cual se observan en figura 39 b), los cristales son de 1  $\mu\text{m}$  de ancho 5  $\mu\text{m}$  de largo.



a) Zeolita a 2500X. I: ilita, E: esmectita, Z: zeolita.

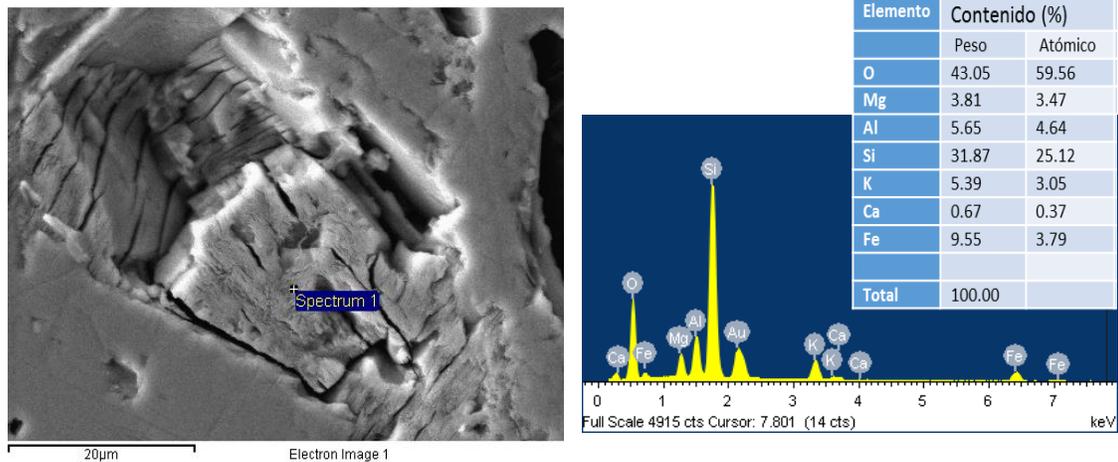


b) Zeolita a 6,000X.

Figura 39 Partícula de zeolita de M-5.

La illita es un mineral secundario que se forma por la alteración hidrotermal de la moscovita, una forma de identificarlo es por su bajo contenido de potasio, también se forma por la alteración (hidrólisis) de los feldespatos potásicos y alcalinos, estos se identifican por contenidos más altos de potasio, además de contener Fe y Mg.

La illita podemos encontrarla en capas apiladas o en forma de hojuelas (ver figura 40), en la micrografía se observa capas laminares apiladas verticalmente de 15  $\mu\text{m}$  aproximadamente de largo, el análisis EDS reveló un contenido de Fe= 9.55%, K= 5.39% y Mg=3.81%. Por los contenidos de Mg, Fe y K se trata de una mezcla illita-esmectita. Hamilton y colaboradores (1989) reportan que la illita en forma de hojuela se forma por la interstratificación con la esmectita, el cual nos da un indicador de la temperatura de formación (100-200°C).

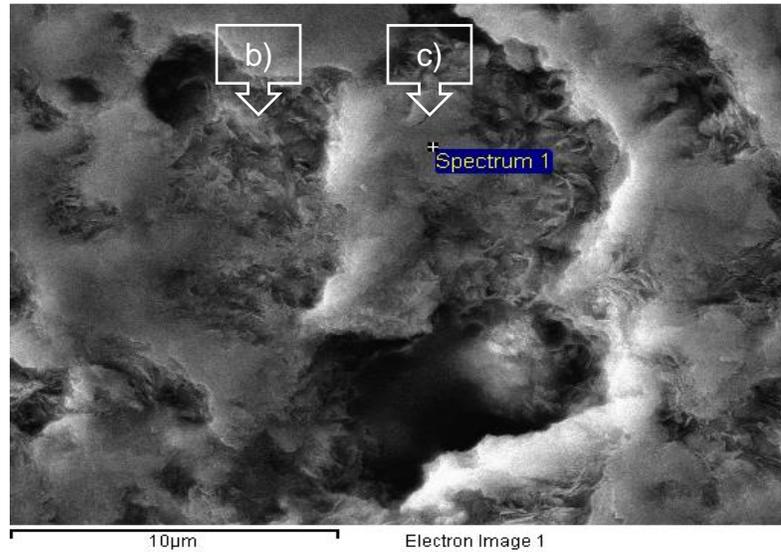


a) capa de láminas apiladas verticalmente de illita-esmectita.

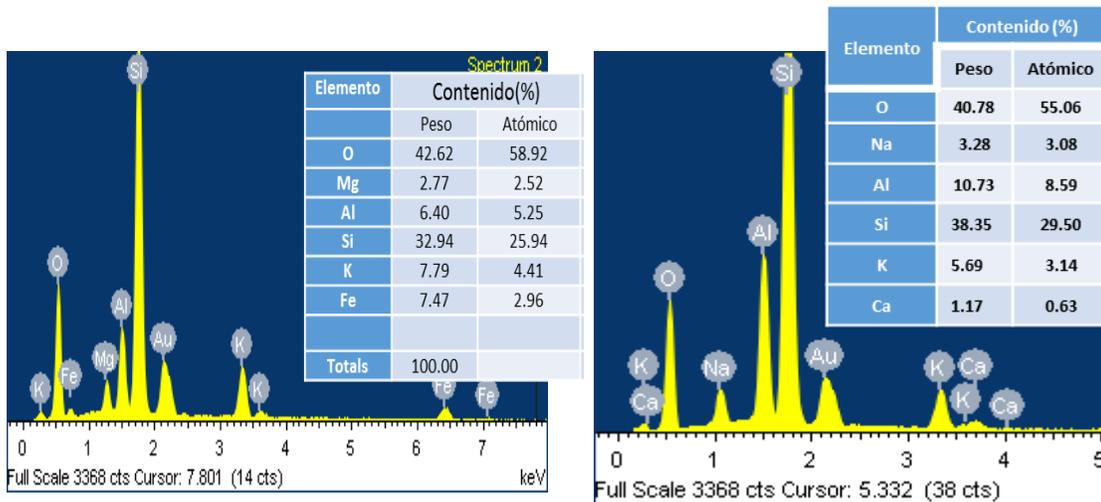
b) análisis EDS puntual.

Figura 40 Micrografía de M-5 a 2,000X.

En la figura 41 a), se observa hojuelas de illita, por sus contenidos de Fe=7.47%, K=7.79% y Mg=2.77% (ver figura 41 b) es producto de la alteración de la andesita, sobre las hojuelas existe capas de sericita horizontales, proveniente de feldespatos, asignado por el contenido de Al= 10.73% y K= 5.69% (ver figura 41 c).



a) illita en forma de capas y hojuelas.

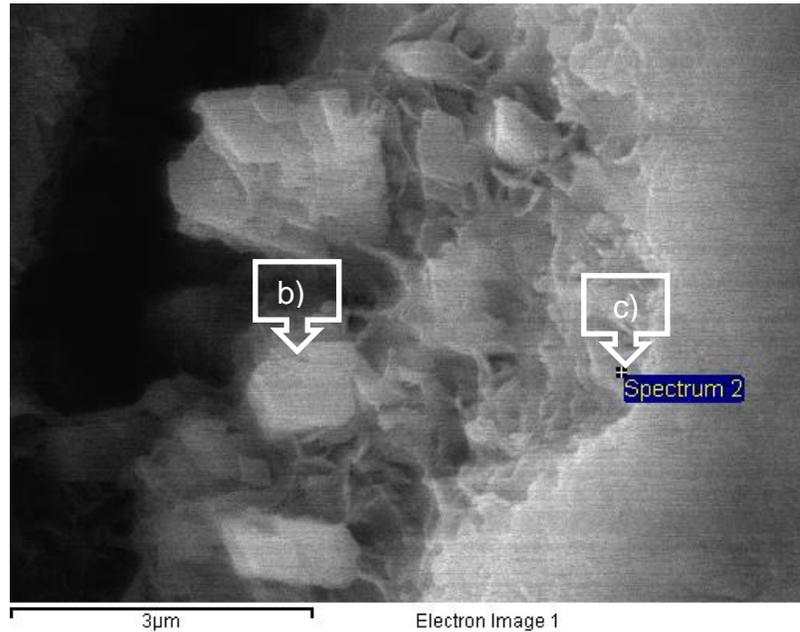


b) Análisis EDS puntual de illita en forma de hojuela.

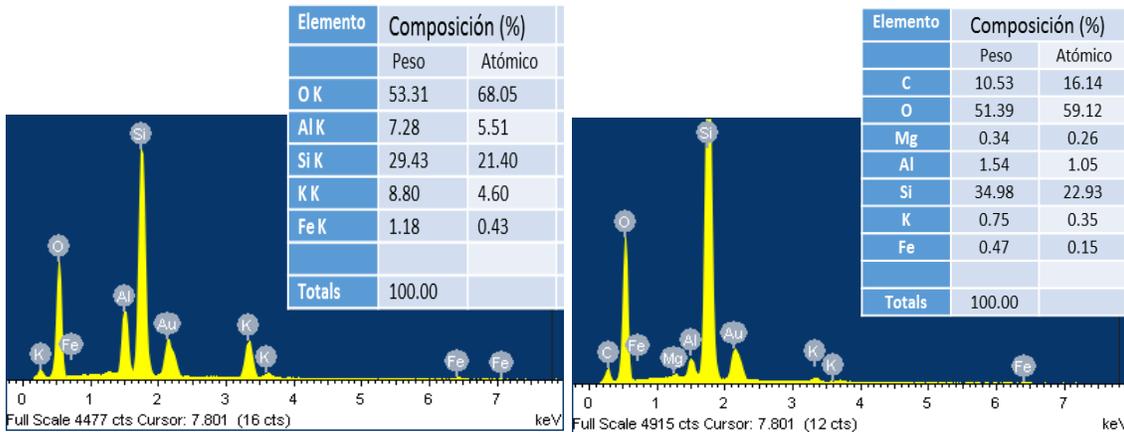
c) Análisis EDS puntual de illita en forma de capas.

Figura 41 Micrografía de illita a 10,000X.

En la figura 42 a) se observa material amorfo (ópalo) por su contenido de  $\text{SiO}_2 = 90\%$  (ver figura 42 b), sobre dicho ópalo se observan el crecimiento de cristales de  $1.2 \mu\text{m}$  de largo, por la composición química (ver figura 42 c) se trata de ortoclasa.



a) Cristales de ortoclasa sobre material amorfo.



b) EDS puntal de cristales de ortoclasa.

c) EDS puntal de material amorfo con un contenido de  $\text{SiO}_2 = 90\%$ .

Figura 42 Micrografía de ortoclasa a 15,000X.

### 3.4. SEPARACIÓN DE FASES.

Para las pruebas de separación de fases se utilizaron las muestras M-3 y M-5 ya que son las que presentaron mayor cantidad en zeolita, basándose en las intensidades de las reflexiones de difracción de rayos X (DRX), en la pérdida de peso de la prueba termogravimétrica TGA y las reacciones endotérmicas de la prueba calorimetría diferencial de barrido (DSC).

#### 3.4.1. SEPARACIÓN GRAVIMÉTRICA.

En la figura 43 se muestran los resultados de M-3, en el cual no se observa cambios significativos en las intensidades de las reflexiones (para la zeolita  $d=8.965 \text{ \AA}$  y  $d=3.984 \text{ \AA}$ ), debido a las densidades de los minerales contenidos en las muestras no son propias para realizar una separación por medios gravimétricos.

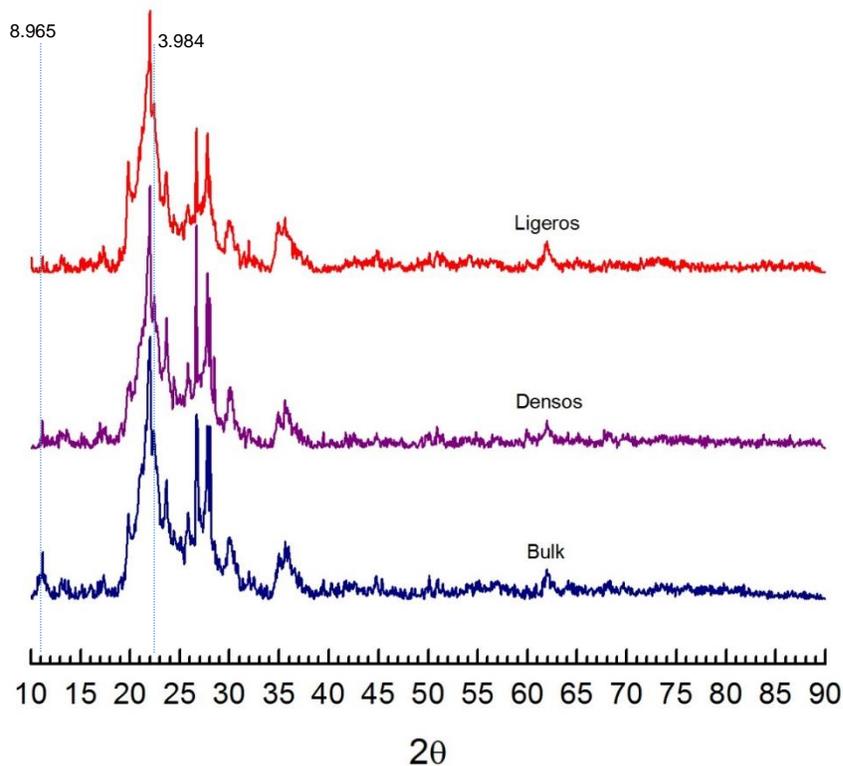


Figura 43 Difractogramas de prueba de separación gravimétrica M-3.

Para M-5 tampoco se observaron cambios relevantes en las intensidades de las principales reflexiones, los picos de la zeolita aumentaron ligeramente  $d=8.965 \text{ \AA}$  y  $d=3.984 \text{ \AA}$ , pero no bajan las intensidades del pico principal de la andesina  $d=3.206 \text{ \AA}$  (ver figura 44). Lo que se pudo observar en la distribución de tamaño de partícula es que la separación fue por tamaño y no por especies mineralógicas.

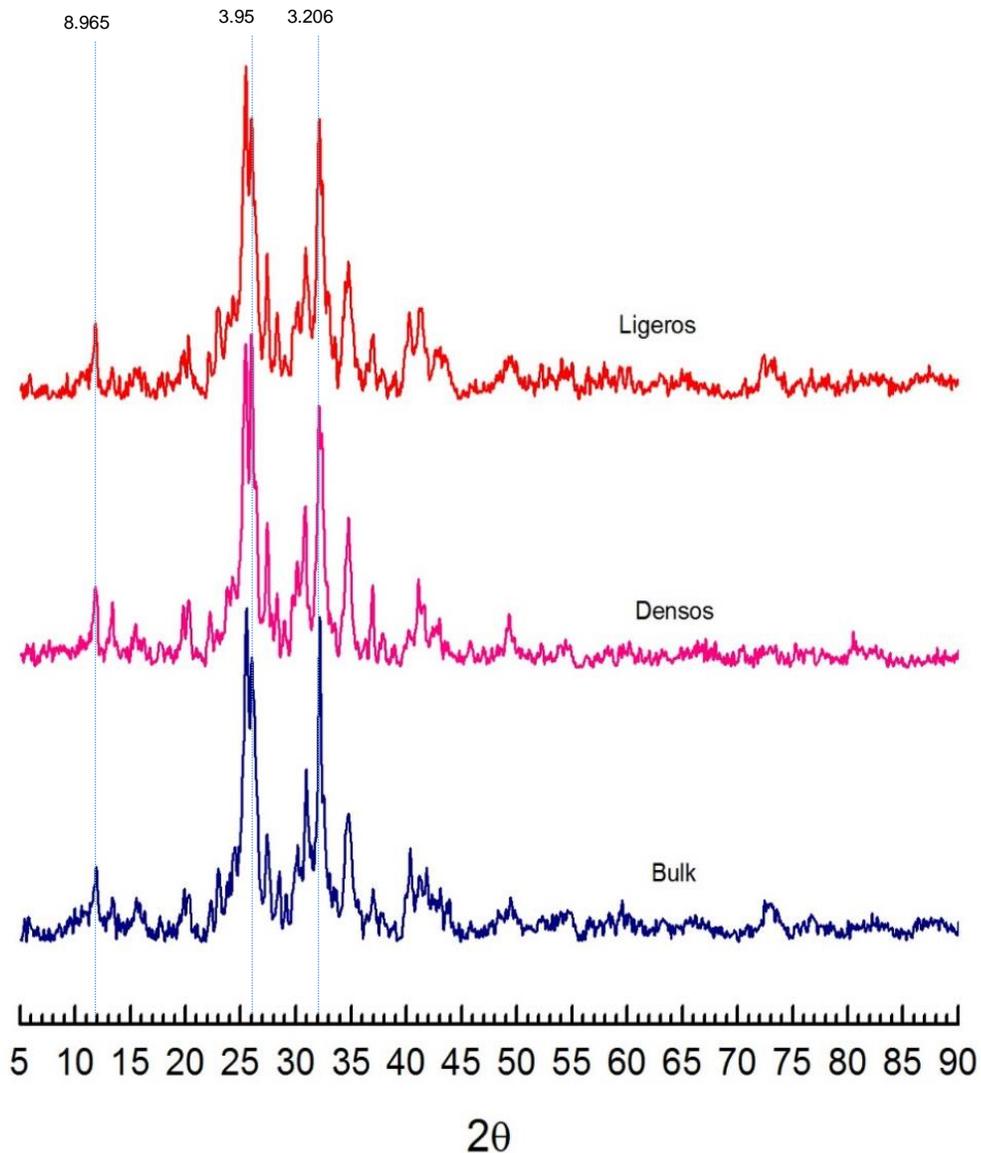


Figura 44 Difractogramas de prueba de separación gravimétrica M-5.

### 3.4.2. SEPARACIÓN MAGNÉTICA.

Existen algunos minerales del depósito El Puerto, que, debido a su contenido de Fe en su composición química, adquieren propiedades paramagnéticas, este es el caso de los clastos de M-5, están constituidas de una mezcla de sanidina y plagioclasas conteniendo Fe en su estructura, se aprovechó dicha propiedad para retirar los clastos con un campo magnético e incrementar el contenido zeolítico de la muestra. Para M-3 no presentó dicho fenómeno.

En la figura 45 se observan 3 difractogramas, en la primera llamada "Bulk" representa los picos de los distintos minerales antes de la concentración magnética, en el segundo difractograma corresponde a después de la concentración magnética llamado "Concentrado", donde se nota la disminución de las intensidades de los picos de feldespatos potásicos (S) y cálcicos (P) y un incremento en los picos de las zeolita (Z), por último, tenemos el difratograma nombrado "Ganga", donde aumentaron las intensidades de los picos de las plagioclasas y sanidina. La concentración magnética resulto ser un método de concentración eficaz para el material del depósito El Puerto, ya que se retiró el 33.33% en peso de clastos paramagnéticos de la muestra.

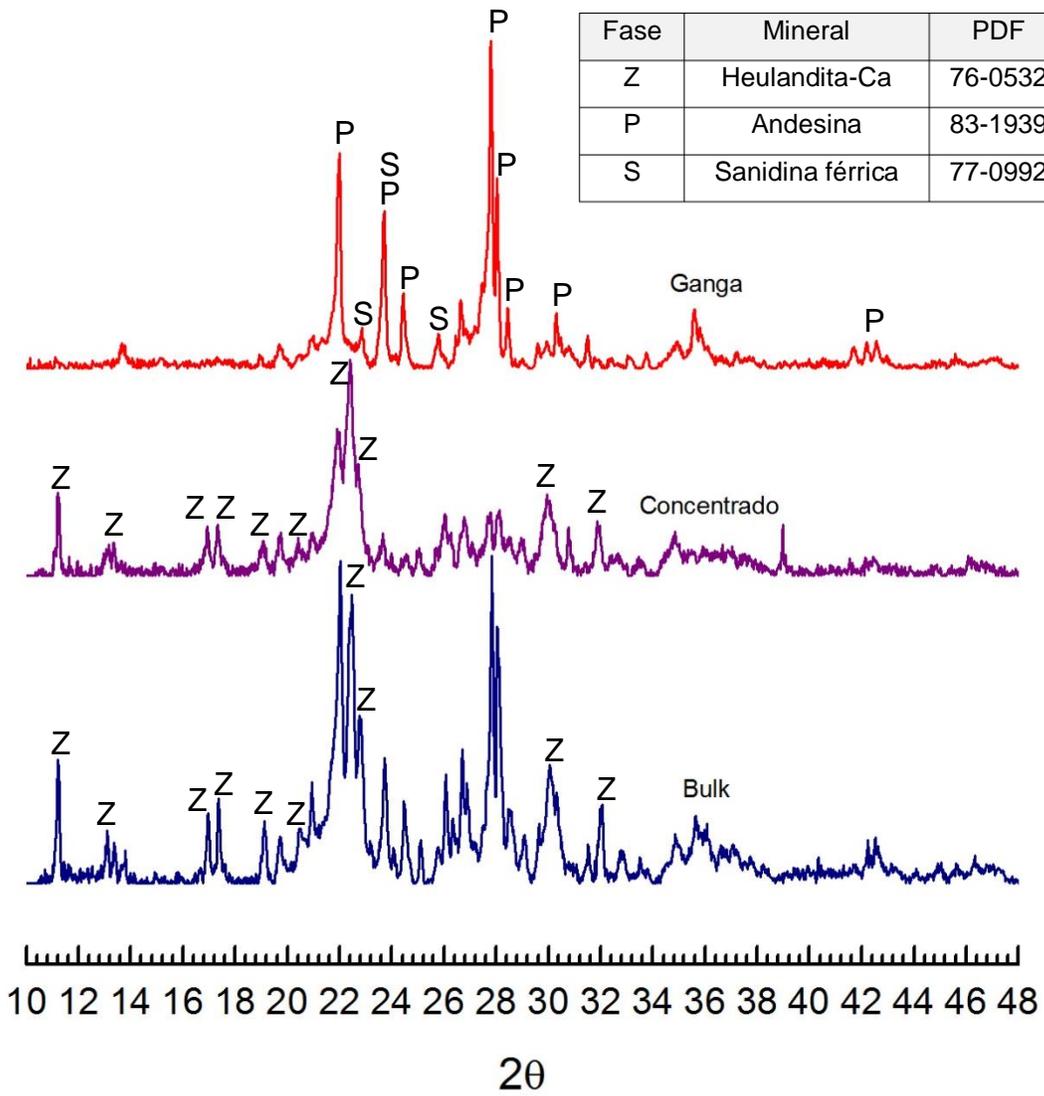


Figura 45 Difractogramas de prueba de separación magnética.

## 3.5. DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES.

## 3.5.1. ESTABILIDAD TÉRMICA.

El tratamiento térmico es una gran herramienta para identificar materiales que contienen minerales complejos, la identificación de especies se lleva a cabo sabiendo la temperatura de transformación de fases, pérdida de agua y destrucción de la red, estos datos se encuentran en la tabla 19 y 20, los difractogramas de las diferentes temperaturas de calcinación de M-5 se encuentran en la figura 46 y las especies mineralógicas indexadas en la tabla 21. Las transformaciones que sufrieron los minerales con el incremento de la temperatura se enlistan a continuación.

Tabla 21 Fases indexadas en la prueba de tratamiento térmico de M-5.

Mineral	PDF-02	Fórmula Química
Heulandita-Ca	76-0532	$\text{Ca}_{3.1}\text{Na}_{1.1}\text{K}_{0.1}(\text{Al}_{7.6}\text{Si}_{28.5}\text{O}_{72.20.5}\text{H}_2\text{O})$
Clinoptilolita	79-1460	$(\text{Ca}_{1.24}\text{Na}_{1.84}\text{K}_{1.76}\text{Mg}_{0.2})(\text{Al}_6\text{Si}_{30})\text{O}_{72.21.32}\text{H}_2\text{O}$
Ilita	78-1928	$\text{K}_{0.80}\text{Na}_{0.02}\text{Ca}_{0.01}(\text{Al}_{1.66}\text{Fe}_{0.08}\text{Mg}_{0.28}\text{Si}_{3.41}\text{O}_{10})(\text{OH})_2$
Montmorillonita-18Å	12-0219	$\text{Na}_{0.3}(\text{Al}, \text{Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 6\text{H}_2\text{O}$
Chamosita	46-1324	$(\text{Fe}, \text{Al}, \text{Mg})_6(\text{Si}, \text{Al})_4(\text{OH})_8$
Cristobalita- $\alpha$	75-0923	$\text{SiO}_2$
Cristobalita- $\beta$	76-0934	$\text{SiO}_2$
Sanidina férrica	77-0992	$\text{KFe}_{0.28}(\text{Al}_{0.72}\text{Si}_3\text{O}_8)$
Silicato de K y Fe	14-0617	$\text{KFe}(\text{Si}_3\text{O}_8)$
Andesina	83-1939	$\text{Na}_{0.622}\text{Ca}_{0.368}(\text{Al}_{1.29}\text{Si}_{2.71}\text{O}_8)$
Ilita 2M1	80-0743	$(\text{K}_{0.82}\text{Na}_{0.18})(\text{Fe}_{0.03}\text{Al}_{1.97})(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

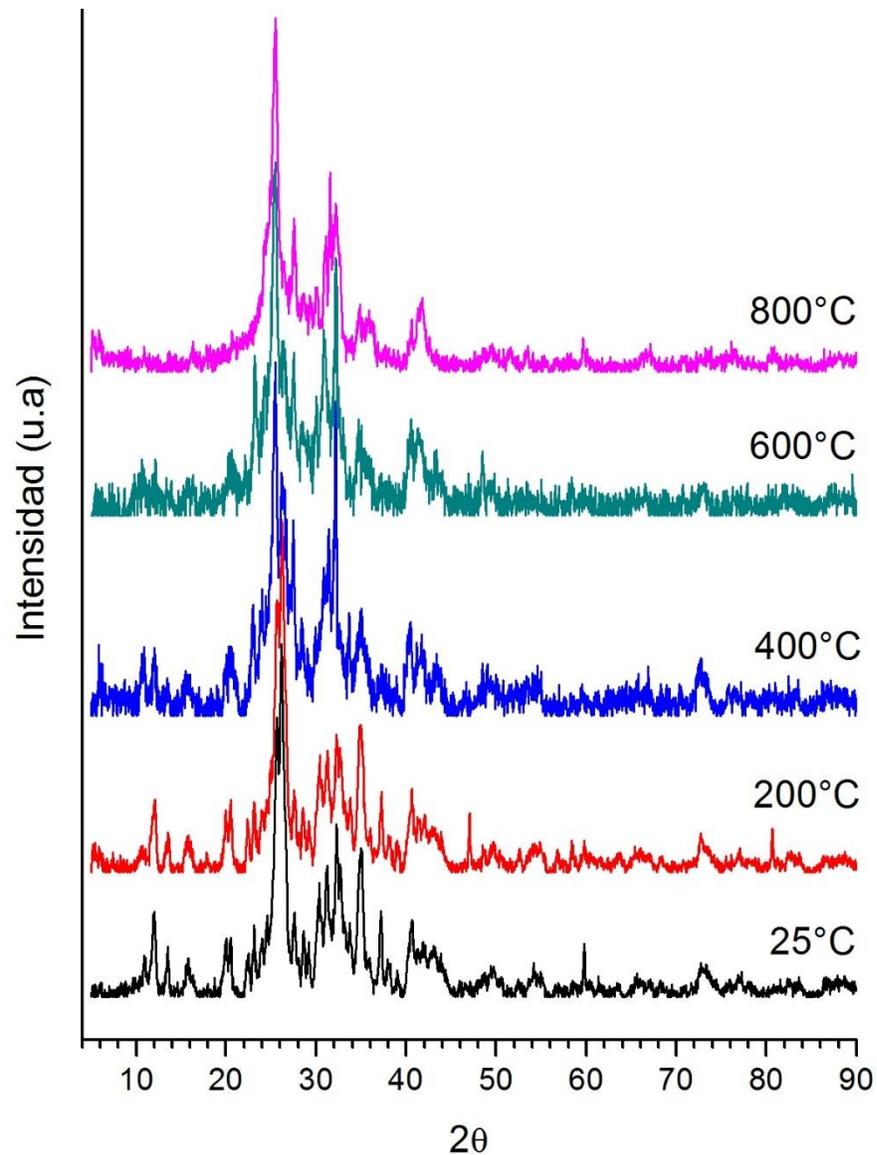


Figura 46 Difractogramas de prueba de calcinación de M-5.

Zeolita:

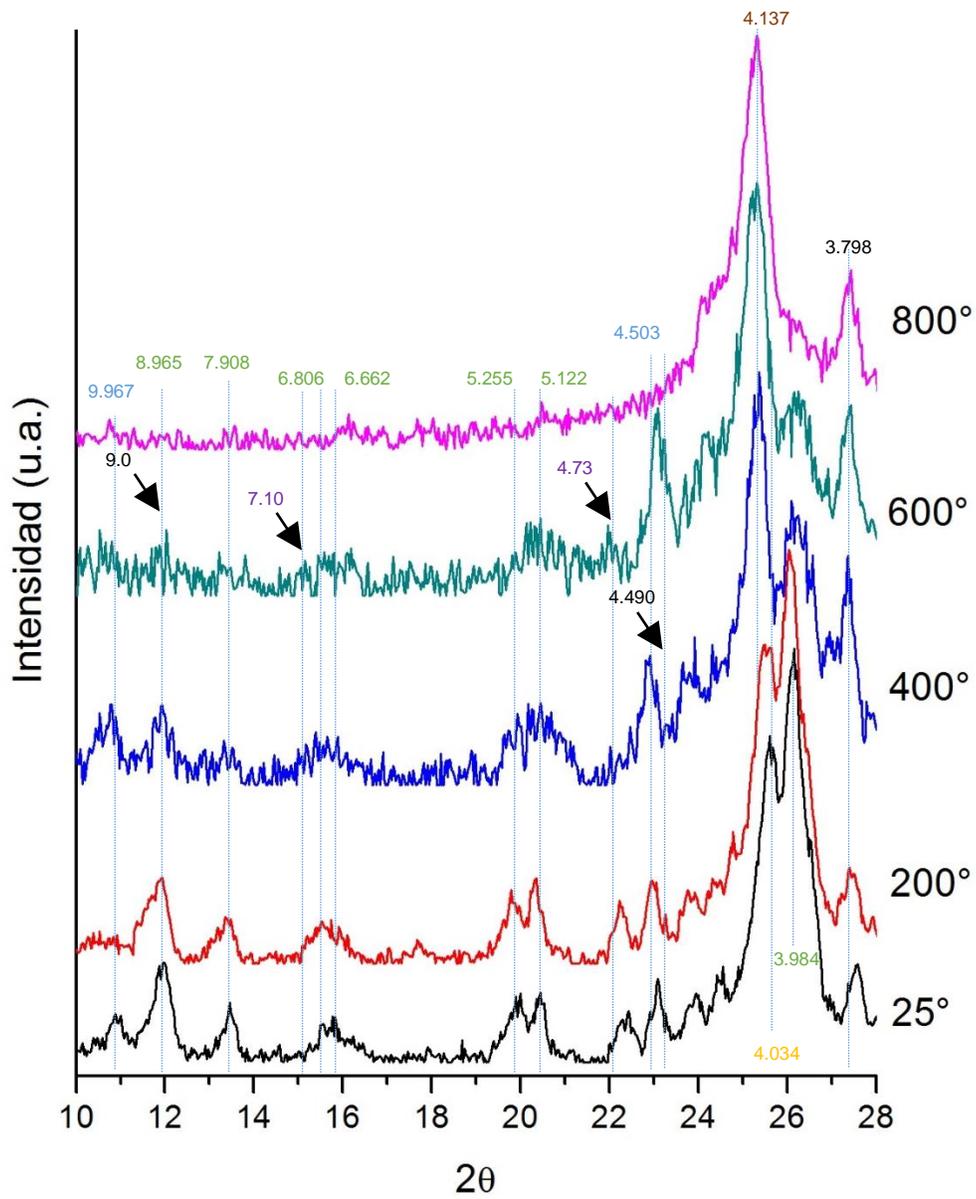
La clinoptilolita se diferencia de la heulandita por su estabilidad térmica, la heulandita colapsa su estructura entre los 350–400°C, con un tiempo de 3 a 4 horas. La clinoptilolita es térmicamente estable hasta los 750°C (ver tabla 4). Mumpton (1960)

establece que la clinoptilolita y heulandita tienen una estructura similar, que se puede precisar por microscopía óptica, difracción de rayos X, tratamiento térmico y químico.

El investigador propone como criterio de diferenciación la calcinación de la muestra a 723K durante 24 horas. Por tanto, si no hay alteración significativa del patrón de DRX indica que la muestra es una clinoptilolita, ya que, en semejantes condiciones la estructura de la heulandita colapsa y el patrón de DRX se altera sustancialmente. También se afirma que la clinoptilolita se distingue de la heulandita por su composición catiónica. La heulandita tienen un alto contenido de  $\text{Ca}^{+2}$ , mientras que las clinoptilolita tienen iones Na y K, predominantemente, el material de estudio es una mezcla de especies mineralógicas, como se indicó en el estudio de (DRX), en los difractogramas no se distinguió las dos zeolitas antes mencionadas.

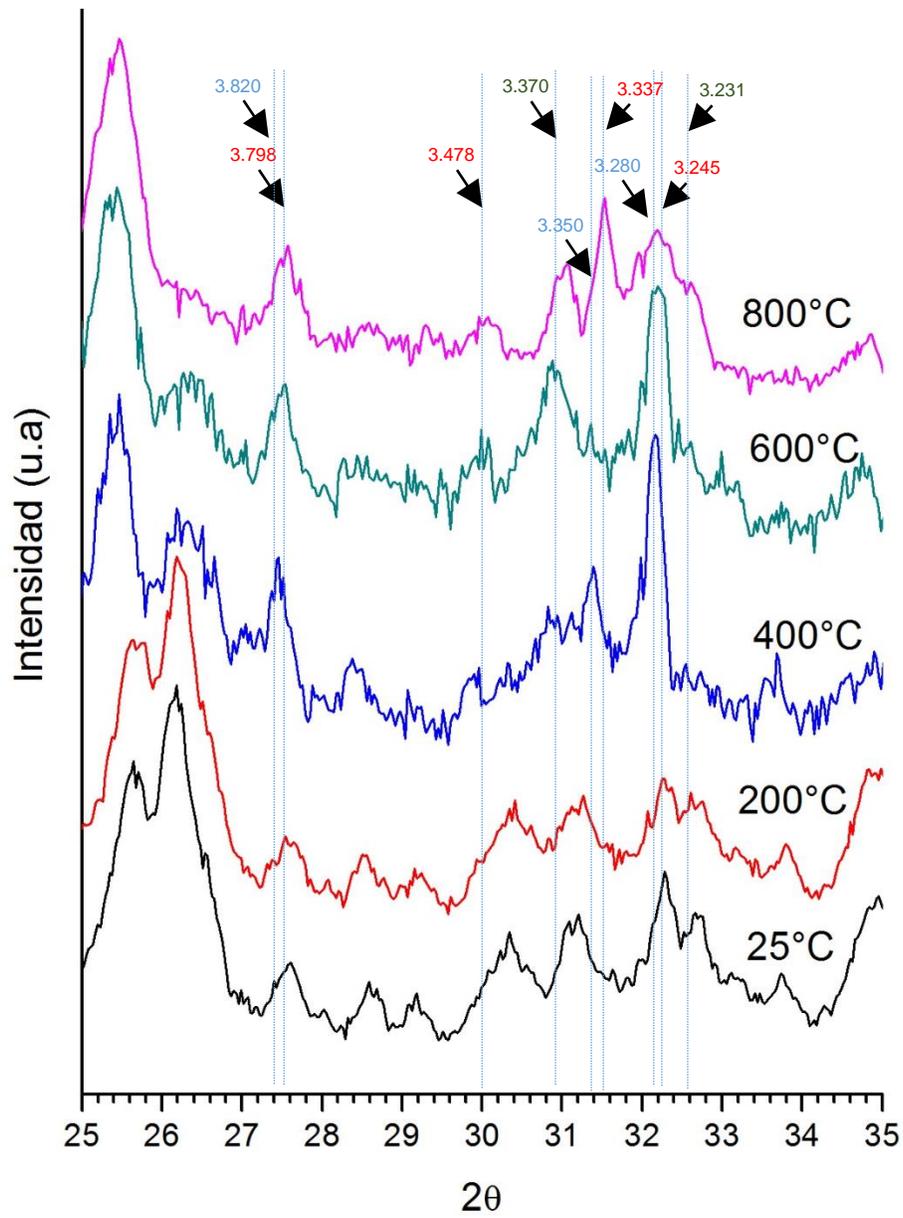
Con el tratamiento térmico observamos los cambios ocurrido a la zeolita (ver figura 47), primeramente a 200°C no se nota ningún cambio de fase a metaheulandita, sin embargo, a 400°C vemos una disminución en la intensidad de todos los picos de la zeolita, las reflexiones principales  $I(100\%)=8.965 \text{ \AA}$  e  $I(29.4\%)=7.908 \text{ \AA}$  denotan una reducción leve en su intensidad, sin embargo el pico  $I(37.5\%)=3.984 \text{ \AA}$  que corresponde al plano (400) tuvo una reducción considerable, es decir la estructura amorfa de la heulandita colapsó y sólo quedó una heulandita más cristalina, posteriormente a 600°C sigue habiendo una disminución leve en la intensidad de los picos de la zeolita (8.965, 7.908 y 3.984 Å), indica que la red cristalina de la heulandita se ha destruido por completo quedando solo la clinoptilolita (PDF 79-1460), por último, a 800°C colapsa la estructura de la clinoptilolita.

A los 400°C (ver figura 48) se vislumbran el incremento de las intensidades de la sanidina férrica (3.337, 3.245, 3.798 y 3.478 Å), además existen 3 nuevos picos que corresponde a un silicato de potasio y hierro (PDF 14-0617), con las reflexiones  $I(100\%)= 3.280 \text{ \AA}$ ,  $I(60\%)= 3.350 \text{ \AA}$  e  $I(40\%)= 3.820 \text{ \AA}$ , estos minerales son producto de la descomposición de la zeolita amorfa.



Mineral	Cristobalita α	Cristobalita β	Montmorillonita	Clorita	Ilita	Zeolita
Distancia Interplanar (Å)	4.034, 2.882	4.137, 2.534	4.49, 9.00	14.20, 7.10, 4.73	9.967, 4.503	8.965, 7.908, 6.806, 6.662, 5.255, 3.984

Figura 47 Comportamiento de las zeolitas durante el tratamiento térmico.



Mineral	Sanidina férica	Silicato de potasio y hierro	Ilita
Distancia Interplanar (Å)	3.337, 3.245, 3.798, 3.478	3.280, 3.350, 3.820	3.370, 3.231,

Figura 48 Difractogramas de pruebas de calcinación de M-5, rango 25–35° 2θ.

Posteriormente a los 600°C se observa pequeños incrementos de las intensidades en los picos de la sanidina y decremento de las intensidades del nuevo silicato, por último, a 800°C continua el incremento de las reflexiones de la sanidina, ocasionado por la destrucción total de la red cristalina de las zeolitas y continua el colapso de las intensidades de las reflexiones del silicato de potasio y hierro.

Ilita:

La ilita colapsa su estructura cristalina después de los 850°C. En este caso (ver figura 47 y 48) notamos que después de los 400°C, existe un incremento en las reflexiones principales  $I(100\%)=9.967 \text{ \AA}$ ,  $I(69.6\%)=4.503 \text{ \AA}$ , e  $I(48.9\%)=4.340 \text{ \AA}$ . A 600°C hay un incremento en todas las reflexiones de la ilita, además de un ligero desplazamiento causado por la contracción de la celda durante la deshidroxilación, cambiando los parámetros de red, indexando con el patrón PDF 80-0743, por ultimo a 800°C todas las reflexiones disminuyeron considerablemente debido a que empezó el colapso de la estructura, al final solo existen picos de baja intensidad de ilita.

Montmorillonita y Chamosita:

Estas 2 arcillas no presentaron destrucción de sus sistemas cristalinos, ya que no son afectados por el incremento de temperatura, sólo la montmorillonita presentó un cambio es su plano basal (001) que se redujo a  $18 \text{ \AA}$  por efecto de eliminar el agua en la intercapa, las reflexiones son apenas notorias, lo que nos indica que son minerales minoritarios.

Cristobalita:

La Cristobalita- $\alpha$  se forma por alteración hidrotermal por debajo de 230°C. Cuando existe incrementos de temperatura resulta con cambios de fases, que consiste en cambio en la simetría espacial. En los difractogramas (ver figura 47) se nota un

desplazamiento de la reflexión principal de cristobalita- $\alpha$  (4.034 Å) a cristobalita- $\beta$  (4.137 Å) a partir de 400°C y se mantuvo hasta 800°C. El desplazamiento de la reflexión es debido a un cambio de fase de la cristobalita que pasó de un sistema tetragonal (cristobalita- $\alpha$ ) a un sistema cúbico (cristobalita- $\beta$ ).

Por tanto, M-5 contiene zeolitas de tipo heulandita y clinoptilolita, que al descomponer su red cristalina por efecto de la temperatura se convierten en sanidina y silicato de potasio y hierro, con sistemas cristalinos monoclinicos en ambos casos. La presencia de illita se confirma por el aumento y descenso de las reflexiones principales; el incremento de la intensidad de las reflexiones es causado por la separación de la mezcla illita-esmectita y el descenso por colapso de la red cristalina de la illita.

La Cristobalita también fue afectada por el incremento de temperatura, ya que cambio de cristobalita- $\alpha$  a cristobalita- $\beta$  alrededor de los 230°C. En el caso de la chamosita y montmorillonita no hubo cambio considerable en la estructura cristalina.

### 3.5.2. PROPIEDADES TEXTURALES.

Los resultados texturales (área superficial, volumen y diámetro de poro) obtenidos del análisis de la isoterma  $N_2$  a 77.35 K en condiciones estándares de presión y temperatura (STP en sus siglas en inglés) se muestran en la tabla 22. Dónde:  $A_{SB}$  es la superficie específica determinada por medio de la ecuación BET;  $A_{SL}$  es la superficie específica determinada por la ecuación de Langmuir;  $C_B$  es la constante de BET;  $V_{\Sigma}$  es el volumen total de poro a una presión relativa de 0.973;  $W_0$  es el volumen del microporos calculado por el método Dubinin-Radushkevich;  $V_{meso}$  es el volumen de mesoporosos;  $D_{p_{BJH}}$  es el diámetro de poro calculado por el método Barret-Joyner-Halenda y  $D_{p_{DFT}}$  es el tamaño de poro calculado por el método de funcionales de la densidad.

Tabla 22 Propiedades texturales de M-5.

Muestra	Superficie específica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )		C <sub>B</sub>	Volumen de poro (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )			Diámetro de poro (nm)	
	A <sub>SL</sub>	A <sub>SB</sub>		V <sub>Σ</sub>	W <sub>0</sub>	V <sub>meso</sub>	Dp <sub>BJH</sub>	Dp <sub>DFT</sub>
M-5	28.32	26.38	422.3	0.061	0.01	0.060	3.37	3.47

La isoterma adsorción-desorción se muestra en la figura 49, en donde se observa la mezcla heterogénea de sólidos micro y mesoporosos, debajo de  $P/P_0=0.4$  se nota una isoterma Tipo I, el cual es cóncavo en el eje de las abscisas y es característico de los materiales microporosos, la cantidad adsorbida depende de la accesibilidad del volumen del gas frente al tamaño de poro. (Sing, Haul, Pierotti, & Siemienieska, 1985). En el caso de M-5 el volumen de gas adsorbido es pequeña debido a la heterogeneidad de la muestra (zeolita, esmectita, illita, feldspatos y ópalo), los microporos de la zeolita pueden estar bloqueados o tapados o simplemente no son accesible debido a los cationes intercambiables (Aguilar, Hernández, & Flores, 2001). La histéresis que se forma en este rango de presión relativa es debido a la expansión de las capas interlaminares de la montmorillonita.

El comportamiento de la adsorción-desorción en el rango de presión relativa de 0.4-0.5 se aprecia un tipo de restricción física en los poros los cuales son típicos de materiales impuros o que recibieron algún tipo de tratamiento químico, en el caso de M-5 se debió al hidrotermalismo que fue sometido la roca (silisificación).

Por último, en el rango de  $P/P_0$  de 0.5-1.0 se ve una isoterma Tipo IV y un ciclo de histéresis de Tipo H-3, representativo de material mesoporoso, la histéresis es causado por la condensación capilar en poros con forma de placas paralelas. En otro estudio se han obtenido isotermas híbridas (Tipo I y IV) similares debido a las impurezas de la muestra (López, Hernandez, & Barahona, 2010).

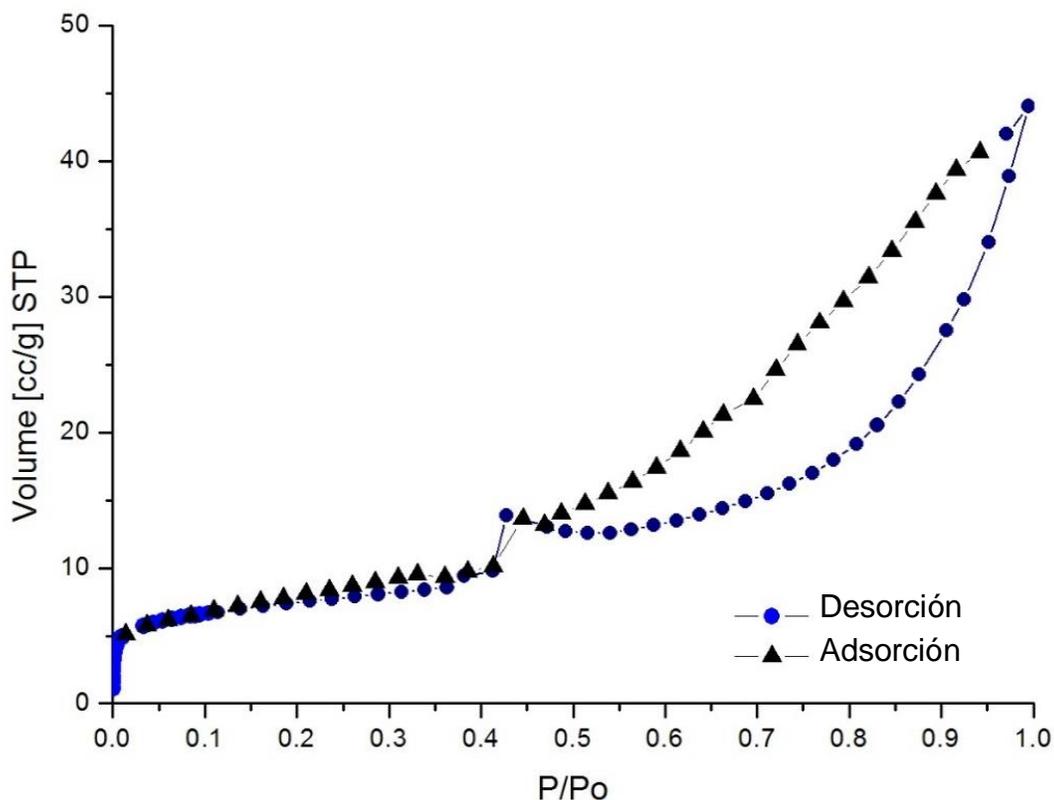


Figura 49 Isotherma adsorción-desorción de  $N_2$  en M-5.

Los resultados de área específica con los 2 métodos (BET y Langmuir) usados son similares  $26.4$  y  $28.32 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  respectivamente, ya que para el cálculo toman como base la formación de la monocapa, el valor de la constante  $BET= 422.3$ , este valor tan alto nos indica que no hubo o fue muy pequeño el llenado y el acceso de los microporos. La gráfica de linealidad de la ecuación se puede observar en la figura 50, donde la correlación es de  $0.999951$ .

Como se puede ver en la tabla 22, el volumen microporo es pequeño  $W_0=0.01 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ , siendo el resto entre meso y macroporoso. Como ya se mencionó, la causa es debido al bloqueo y taponamiento de los microporos, además una considera presencia de minerales mesoporosos.

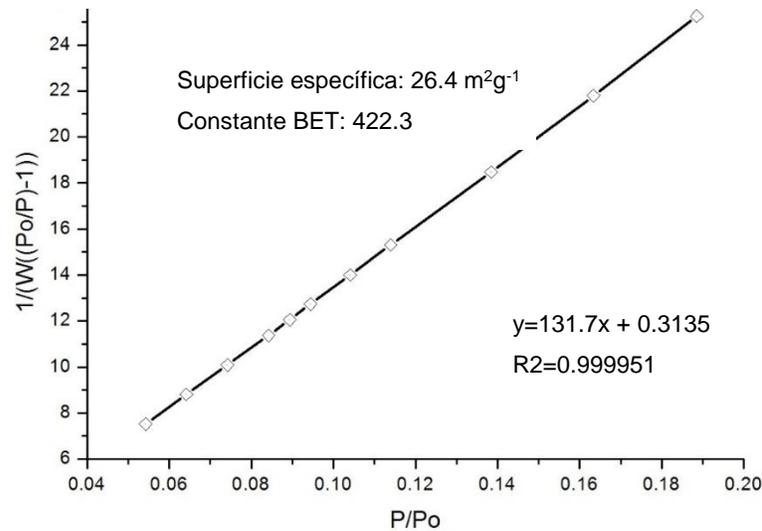


Figura 50 Gráfica de recta BET de M-5.

En la figura 51 y 52 se muestran las gráficas de distribución de tamaño de poro, el resultado por el método DFT= 3.47 nm y BJH=3.37 nm, la ventaja de estos métodos es que abarca los tamaños micro y mesoporoso, sin embargo, el método DFT es capaz cualitativamente y cuantitativamente predecir la condensación del poro y el comportamiento de histéresis de materiales mesoporosos (Thommes, 2010), por tal motivo, este método es el que se puede aplicar para M-5, el rango de tamaño de poro es de 0.4-5.9 nm, se pueden observar tamaños de poro de 0.72, 1.18 y 1.40 nm característicos de las arcillas (montmorillonita e illita).

El rango de distribución de poroso por el método BJH son de 0.5-57.78 nm, con tamaños de poro de 0.57, 0.62 y 0.90 nm en el rango microporoso y en su mayoría de 3.37 nm, cayendo en el rango mesoporoso, los resultados de ambos métodos son similares. el problema del método BJH es que considera la forma de los poros como cilíndricos y que no están interconectados con otros.

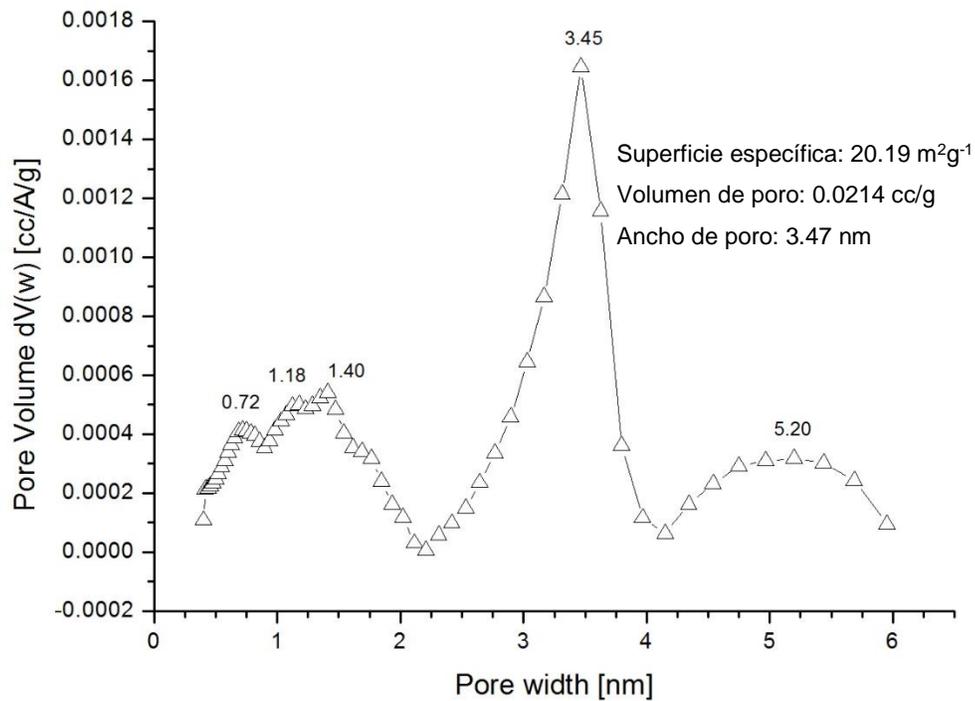


Figura 51 Distribución de tamaño de poro calculando por el método DFT.

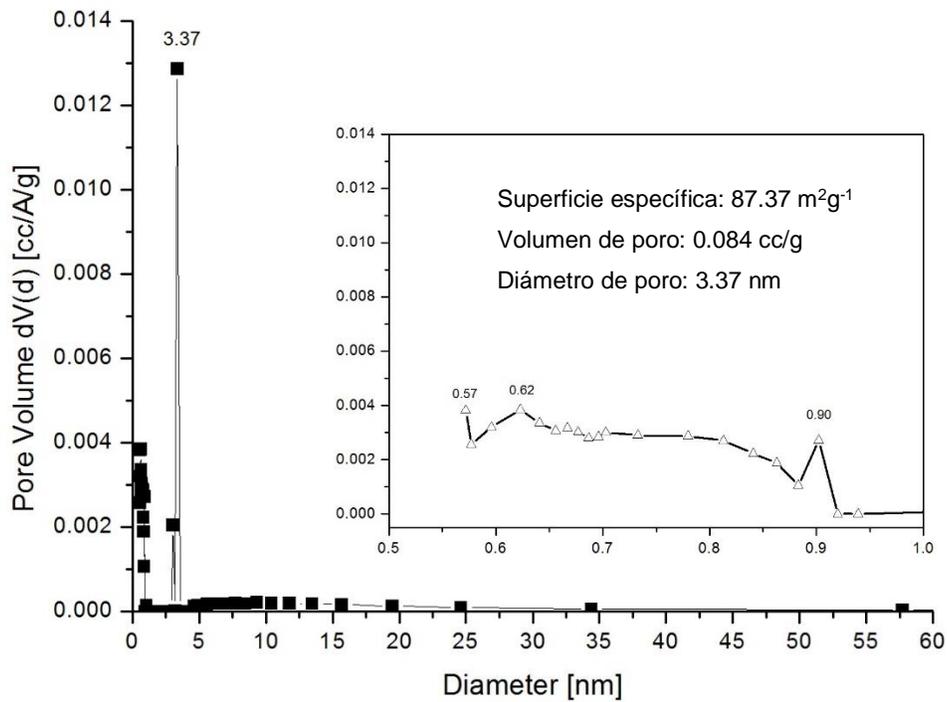


Figura 52 Distribución de tamaño de poro calculando por el método BJH.

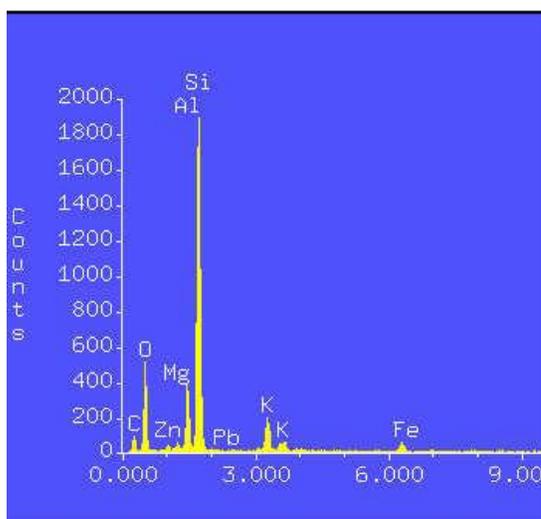
### 3.5.3. CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO.

#### 3.5.3.1. CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO TEÓRICO.

Se hicieron 2 determinaciones de CIC-Teórico para M-5, la primera se hizo con la muestra sin concentrar y la segunda con la muestra concentrada. Para calcular la masa de Al en M-5 sin concentrar se utilizó el análisis de FRX de la tabla 7 y para la muestra concentrada se realizó un análisis EDS (figura 53), el cual se consideró el contenido de humedad para el cálculo del contenido de Al, el peso equivalente del Al, que en este caso es igual al peso molecular debido a que los tetraedros de  $[AlO_4]^{5-}$  en el esqueleto estructural de la zeolita sólo tiene una carga negativa sin balancear.

Otra forma de determinar el CIC-Teórico es sumar las masas equivalentes de  $Al^{+3}$  y  $Fe^{+3}$ , ya que se asume que el  $Fe^{+3}$  que se encuentra en la zeolita se comporta igual que el  $Al^{+3}$  y por tanto puede intercambiar cationes con la solución. También se puede estimar determinando la cantidad de iones intercambiables  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{+2}$  y  $Mg^{+2}$  que contiene la zeolita., se supone que un equivalente de ión metálico en solución acuosa se intercambia por un equivalente de los iones intercambiables de la zeolita (Leyva Ramos & al, 2001), el valor de CIC-Teórico de M-5 es de 2.06 meq/g y se presenta en la tabla 23. Podemos concluir que no hay diferencia significativa en el cálculo de las 2 CIC-Teóricas, así que se toma el valor de 2.06 meq/g como referencia.

Debido a que M-5 es una mezcla de minerales, se anexa la CIC-Teórica de la montmorillonita=0.89 meq/g y de la illita=0.21 meq/g (Somasundaran, 2006), los cuales participan en las pruebas de intercambio.



a) Análisis EDS M-5.

Elementos	Contenido (%)
O	48.96
Na	0.67
Mg	0.98
Al	6.56
Si	35.27
K	3.97
Ca	1.03
Fe	1.95
Ba	0.27
Pb	0.34

b) Composición química M-5.

Figura 53 Análisis EDS de muestra M-5 concentrada.

Tabla 23 Resultados de Capacidad de Intercambio Teórico.

Muestra M-5	CIC-Teórica (meq Al/g)	[meq (Al + Fe) /g]	(meq de iones intercambiables/g)
Sin concentrar	2.09	2.26	1.82
Concentrado	2.06	2.36	1.69

3.5.3.2.CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO EXPERIMENTA.

Para la capacidad de intercambio catiónico experimental (CIC-Experimental) se utilizó el catión Na<sup>+</sup> el cual es más selectivo que los presentes en la muestra M-5. En la tabla 24 se muestra el resultado de la CIC-Real (0.89 meq/g) y se compara con otros estudios realizados a zeolitas (clinoptilolita) de distintas partes de México. Se nota que la CIC-Experimental de M-5 se encuentra dentro del rango de otras zeolitas.

Tabla 24 Capacidad de intercambio catiónico de clinoptilolita de distintos estados comparada con M-5.

Estado	Chihuahua (Jiménez Cedillo, 2004)	San Luis Potosí (Leyva Ramos & <i>et al</i> , 2001)	Guerrero (García González, 2002)	Sonora (Cortés Martínez, 2007)	Hidalgo M-5
CIC- Experimental (meq/g)	0.50	1.3	0.75	0.86	0.89

### 3.6. PRUEBAS DE INTERCAMBIO CATIONICO.

#### 3.6.1. INTERCAMBIO CATIONICO CON SOLUCIÓN DE Ag NO<sub>3</sub>. (CIC-Real).

En la CIC-Real, cabe mencionar que no se elaboró la isoterma de adsorción que rige la relación matemática entre la masa del soluto absorbido y la concentración del soluto, debido a que no se varió la concentración de la solución para construir dicha isoterma, ya que sólo se deseaba comprobar intercambio catiónico sobre M-5.

Top & Ülkür (2004) reportan para clinoptilolita homocatiónica (Na<sup>+</sup>) una selectividad de: Ag<sup>1+</sup>>Zn<sup>2+</sup>>Cu<sup>2+</sup>. Para este trabajo, se confirma el incremento de la capacidad de intercambio catiónico cuando se hace homocatiónica a la muestra; la CIC-Real donde se acondicionó con NaCH<sub>3</sub>COO y con un tamaño de partícula de #45 es de 0.16 meq, mientras que sin acondicionar es de 0.13 meq (ver tabla 25), además se obtuvo un mayor resultado reduciendo el tamaño de partícula a -#200, sin embargo, este último es un tamaño muy pequeño que genera problemas de arrastre de partículas durante su manipulación.

Tabla 25 Capacidad de intercambio catiónico de M-5.

Tamaño partícula	Acondicionamiento con NaCH <sub>3</sub> COO	CIC-Real meq/gr
#200	Si	0.18
#45	Si	0.16
#45	No	0.13

Leyva, (2005) en su estudio de intercambio catiónico con Ag reporta una CIC-Real= 0.14 meq/g con una concentración de 100 ppm de Ag, En este caso, el resultado obtenido con las condiciones anteriormente mencionadas es de 0.13 meq/g (ver tabla 25), estos resultados son muy similares, corresponde a que la zeolita tiene mayor selectividad por otros cationes presentes en la solución ( $\text{Na}^+ > \text{Ag}^+$ ).

Se tomó como referencia el estudio de Leiva R. (2005) para comparar los resultados (Teórica, Experimental y Real) de este estudio. La CIC-Teórica de M-5 es de 2.06 meq/g, como se puede observar en la figura 54 es mayor 9.57% al de referencia, debido a que el contenido de Al está distribuido en diferentes minerales presentes en la muestra (zeolita, illita, esmectitas, cloritas, feldspatos).

En la CIC-Experimental se obtuvo un resultado de 0.89 meq/g, representa el 68.46% comparado con su similar, debido a que no todos los sitios catiónicos son accesibles o que no todo el contenido de Al sean sitios catiónicos, ya que existen otras especies mineralógicas conteniendo Al es su composición. Las esmectitas y cloritas también contribuyen al intercambio catiónico en menor proporción, es decir las zeolitas, esmectitas, illita y cloritas se manifiesta el fenómeno de intercambio catiónico.

Para la CIC-Real de Leyva R. (2005) obtuvo 0.91 meq/g con concentraciones 7 veces más que la usada en este estudio y 15°C de temperatura. Como ya se mencionó, en condiciones iguales los resultados son los mismos.

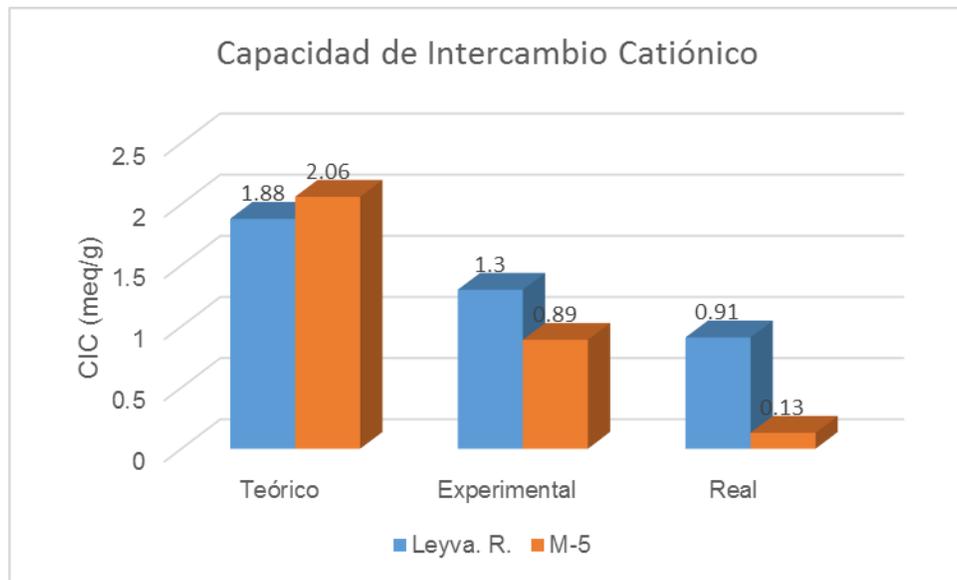


Figura 54 Comparación de las CIC Leyva R. (2005) vs M-5.

Comparado con el estudio de Leyva (2005) la CIC-Experimental es menor 31.54%, debido a que M-5 es una mezcla de minerales y considerando que la muestra de Leyva (2005) contiene pocas impurezas, podemos concluir que M-5 contiene un 68.46% de efectividad en intercambio catiónico.

### 3.6.2.BALANCE DE MASA.

Los resultados de balance de masa de iones intercambiado se muestran en la tabla 26, la cantidad de iones de Ag transferidos a la muestra no corresponden a los iones totales que se intercambian de la muestra a la solución ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ), el  $\text{Ca}^{+2}$  fue quien más se intercambió de la muestra a la solución debido a que existe mayor cantidad de estos iones.

Tabla 26 Balance de masa de iones intercambiados a 22°C y pH 5.4.

Concentración inicial de Ag (mg/L)	Iones intercambiados de la solución a la muestra (meq)		Iones intercambiados de la muestra a la solución (meq)				
	Ag <sup>+</sup>	Total	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>+2</sup>	Mg <sup>+2</sup>	Total
100	0.13	0.13	0.14	0.13	0.28	0.01	0.56

### 3.6.3.DIFRACCIÓN DE RAYOS (X).

Los resultados de DRX después del intercambio catiónico se muestran en la figura 55, podemos afirmar la estabilidad estructural de las zeolitas, ya que no existe un cambio significativo en las distancias interplanares y la intensidad de los picos después de realizar un intercambio catiónico.

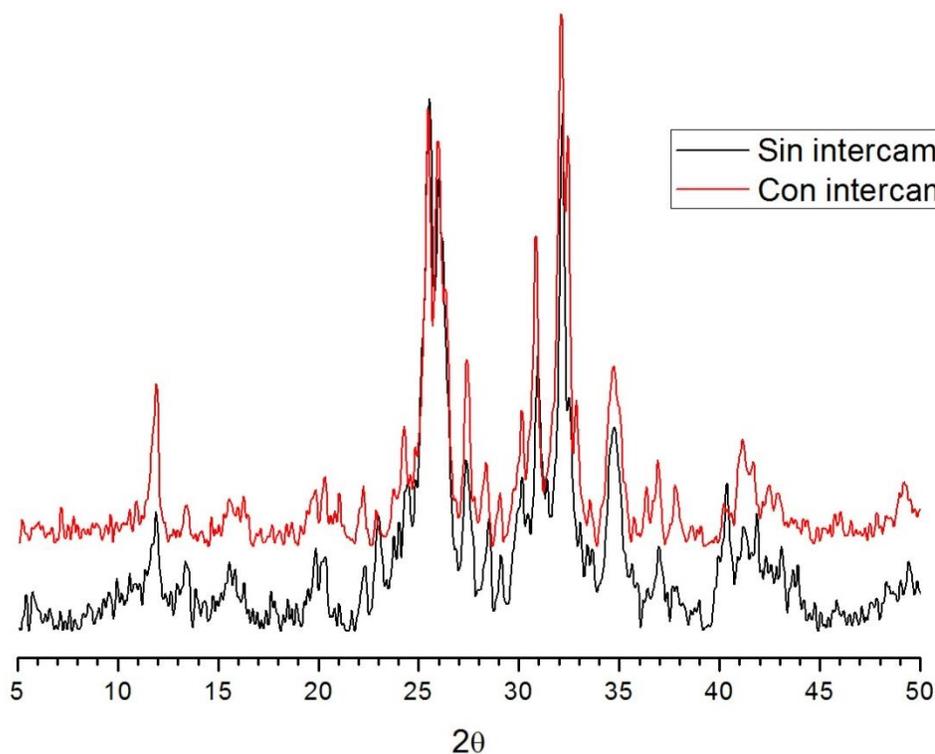
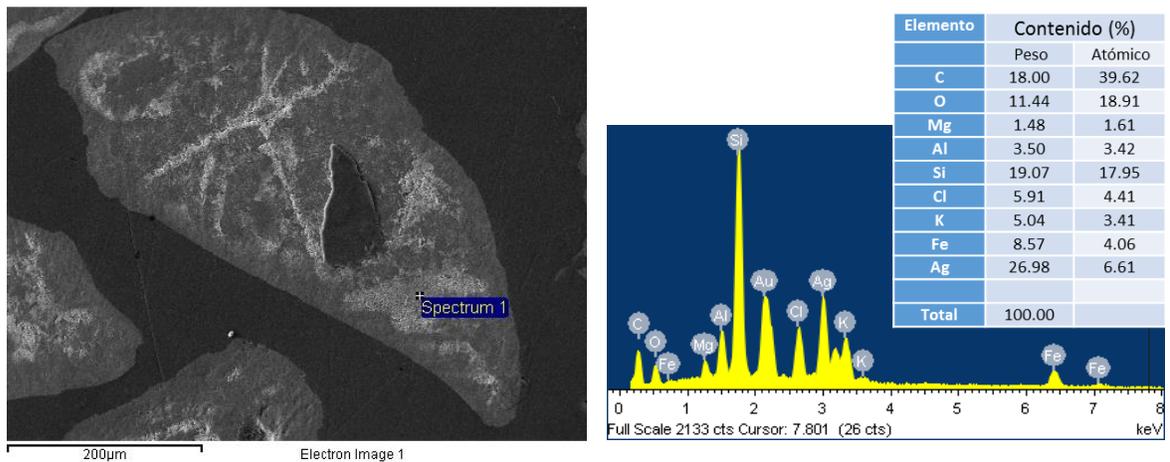


Figura 55 Difractograma de prueba de intercambio catiónico de M- 5.

3.6.4.MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB) Y MICROANÁLISIS ELEMENTAL (EDS).

Las micrografías de la muestra con intercambio iónico, en este caso con plata, se puede ver en la figura 56, debido a que la plata es conductor eléctrico, es fácil de apreciar con un color más brillante, se hizo un análisis EDS y el resultado es de 26.98% en Ag, también se nota que no toda la superficie contiene Ag, esto es adjudicado a las impurezas del material (ópalo, ilita, feldespato potásico, etc.).

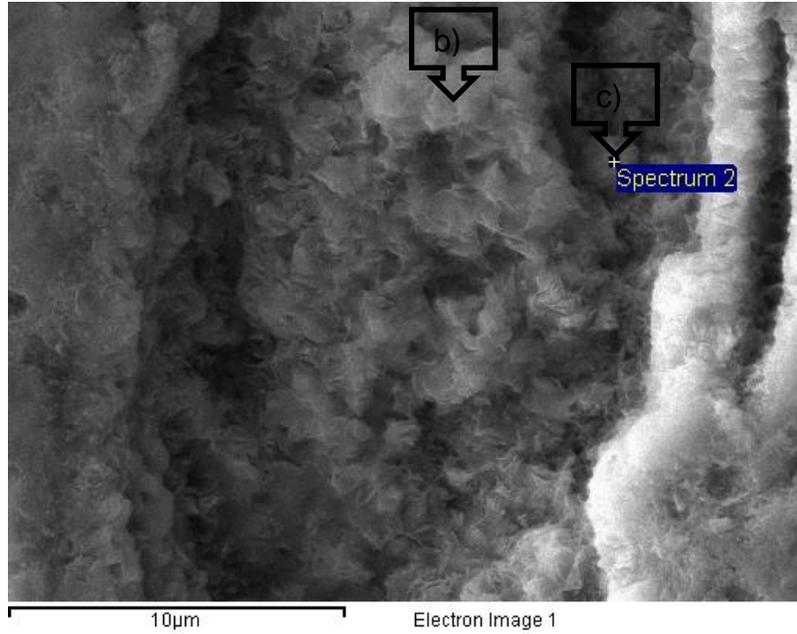


a) Partícula 450X.

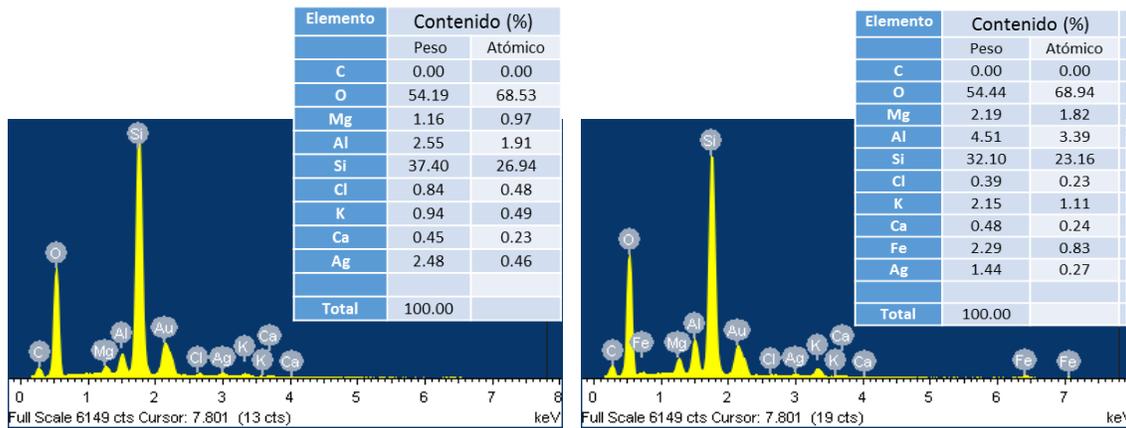
b) Composición química puntual.

Figura 56 Micrografía a 200X, prueba de intercambio catiónico con solución de  $AgNO_3$  a una concentración de 100 ppm.

En la micrografía 57 a), se puede ver cristales de ilita, el análisis puntual de la figura 57 b), tenemos contenidos  $SiO_2= 80.17\%$ ,  $K_2O= 0.94\%$  y  $Ag= 2.48\%$ , por el contenido bajo de K y su alto contenido de Si, podemos deducir que es un producto de la alteración de la moscovita. En el análisis puntual de la figura 57 c), los contenidos de  $K_2O= 2.59\%$  y  $Ag = 1.44\%$ , con estos análisis puntuales se comprueba que también la ilita participa en el intercambio entre los cationes de potasio y plata.



a) Micrografía de illita a 5,000 magnificaciones.



b) EDS puntual de illita.

c) EDS puntual de un cristal de illita de 1.34 μm de tamaño.

Figura 57 Micrografía a 5,000X, cristal de illita.

## RESULTADOS DE MAPEO:

En la figura 58 a) se observa una partícula de M-5 con un tamaño de 150  $\mu\text{m}$ , las tonalidades más brillantes nos indican las zonas donde se realizó intensamente el intercambio catiónico y en la figura 58 b) podemos notar el mapeo por Ag realizada a la partícula.

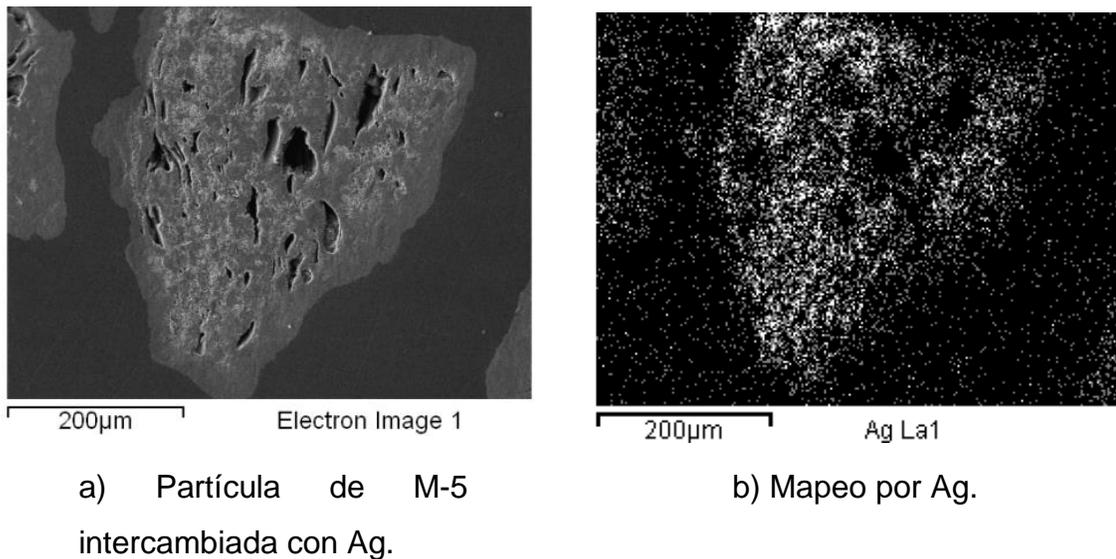


Figura 58 Mapeo de partícula de M-5 intercambiada con Ag.

En la figura 59 se muestra un mapeo por todos los elementos que contiene M-5, los contenidos de Si, Al, K, Ca, Mg, Fe y Ag, se percibe que la partícula es heterogénea con respecto a las especies mineralógicas, el ópalo se puede observar donde la intensidad en Si es mayor, lo mismo pasa con la illita, se presenta donde la intensidad de K es mayor.

Existe presencia de Ag en toda la partícula a excepción en la zona de alta concentración de silicio, esto nos indica que las demás especies mineralógicas participan en mayor o menor medida en el intercambio catiónico.

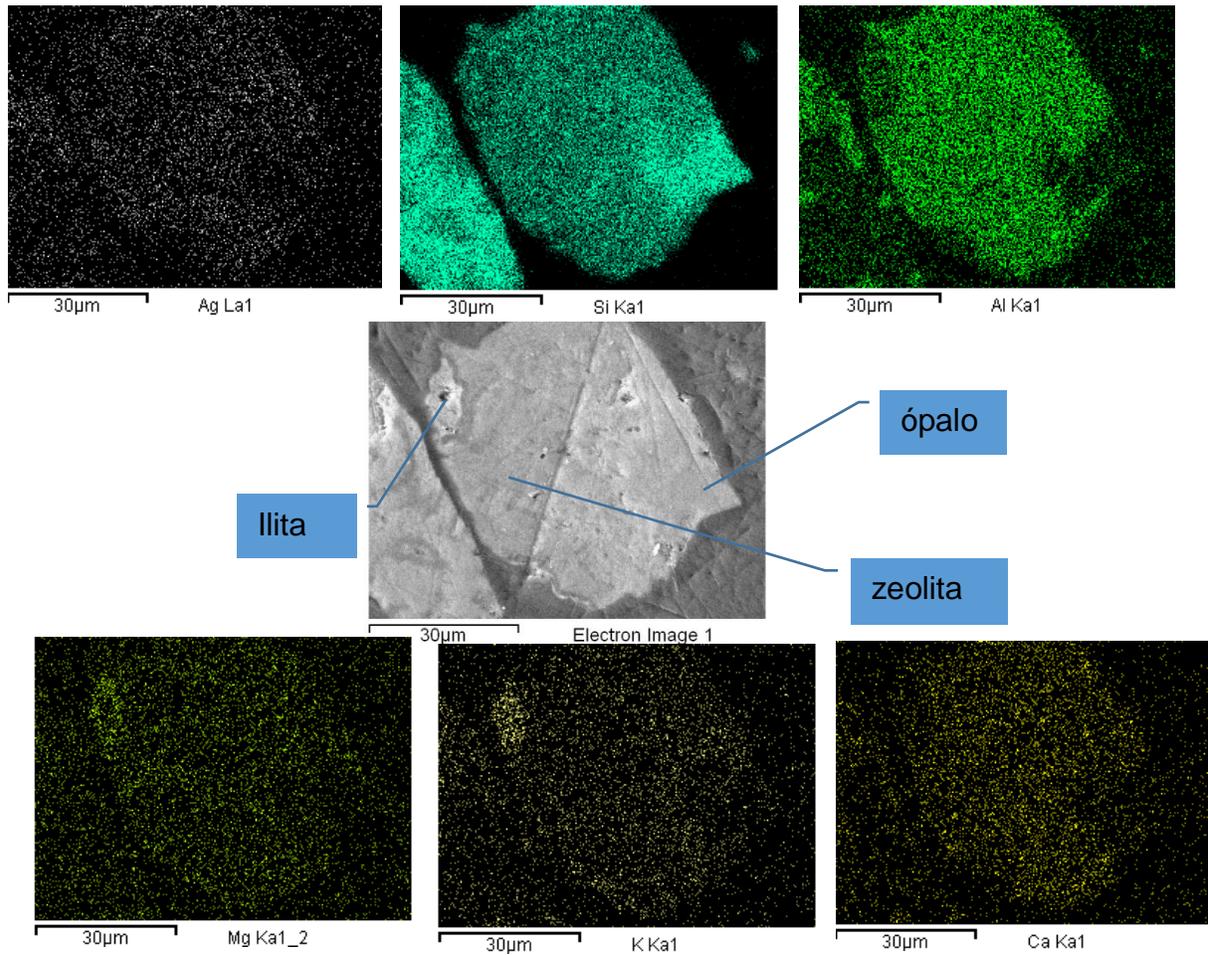


Figura 59 Mapeo por elementos de M-5.

La magnitud de intercambio catiónico de las esmectitas, micas y cloritas depende mucho por el grado de desorden que presentan, ya que un mayor desorden en el arreglo de las capas octaédrica y tetraédricas provocara una mayor descompensación de carga que se pueden convertir en sitios de intercambio catiónico. También el  $Fe^{+3}$  en la zeolita participa en el intercambio. La muestra de M-5 es muy heterogénea es especies mineralógicas, cristalinidad y ocurrencia ocasionado por la alteración hidrotermal. Todas las condiciones anteriores hacen que M-5 tenga una capacidad de

intercambio catiónico favorable para ser utilizado y comercializado en diferentes industrias tales como; descontaminar aguas residuales de metales pesados, mejorador de suelo en la agricultura, parte de las dietas en el criadero de animales, etc.

# CONCLUSIONES

En el estudio de campo el resultado es el siguiente:

El depósito “El Puerto” está localizado litológicamente en la Formación Las Espinas, sobreyace a la Formación Soyatal y subyace a las tobas riolítica-andesítica. Es una roca andesítica con clastos de feldespatos y matriz andesítica.

La alteración que sufrió la zona fue bimodal ya que consta de argilización y subpropilitización, según las especies mineralógicas encontradas, las alteraciones son seritización, zeolitización, ilitización, cloritización y silisificación.

El depósito consta de 4 hectáreas de afloramiento zeolítico, las reservas probadas son de 92,092 toneladas, las probables en 46,046 toneladas y las posibles de 9,209 toneladas.

Se caracterizó con técnicas instrumentales (FRX, DRX, IR, MEB y EDS, TGA y DSC) muestras del depósito “El Puerto” obteniendo lo siguiente:

El resultado de FRX muestran que los óxidos mayoritarios son; SO<sub>2</sub> (52.07–76.15%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (9.06–14.93%), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1.55-7.38%), CaO (1.24–10.18%), MgO (0.42–6.34%), K<sub>2</sub>O (1.11–3.99%) y Na<sub>2</sub>O (0.05 – 3.67%), en el diagrama TAS las muestras se clasifican desde andesitas basálticas hasta riolíticas. La muestra 5 se clasifica como una roca dacítica.

En DRX, las especies mineralógicas mayoritarias detectadas son plagioclasas (andesita, bitownita y anortita), sanidina, ilita, polimorfos de SiO<sub>2</sub> (cuarzo, cristobalita y tridimita), zeolita (heulandita y clinoptilolita), montmorillonita y clorita, calcita en el caso de M-1. Los minerales minoritarios son moscovita y hematita. Las muestras M-1, M-2, M-3 y M-5 contienen zeolitas y arcillas, sin embargo, M-3 y M-5 son las de mayor interés (contenido del 9.7-37.8 % de zeolita) para realizar pruebas de concentración.

En FTIR, se observaron las bandas representativas de los diferentes grupos funcionales que son distintivas de las especies mineralógicas, tales como, el grupo hidroxilo característicos de las arcillas y zeolitas, las bandas O-Si-O típica de los polimorfos del SiO<sub>2</sub> (cuarzo, tridimita y cristobalita), las bandas de las vibraciones combinadas de tensión y flexión de los feldespatos potásicos, las vibraciones de las celdas de las plagioclasas y las vibraciones de las cloritas trioctaédricas.

En TGA, las muestras se observan pérdidas de peso ocasionado por evaporación de agua por humedad, agua zeolitizada y la deshidroxilación, además de la calcinación de la calcita, existen pérdidas de peso significativo en M-5 (15.07%) y M-3 (7.22 %).

En DSC, las reacciones endotérmicas vistas en las muestras son por el desprendimiento de agua y las exotérmicas por la destrucción de la red cristalina. Las gráficas de M-1 y M-2 son típicas de micas, mientras que M-3 y M-5 son comportamientos de materiales con contenido zeolítico.

En MEB y EDS, las morfologías observadas en M-3 y m-5 van desde capas apiladas de arcillas, por la composición química se infiere de illita, esmectita y una interestratificación illita-esmectita, capas amorfas que nos indican que es ópalo, los cristales de ortoclasas son bien definidos y los cristales de zeolita tabulares son anhedrales.

La concentración magnética resulto ser un método de concentración eficaz para el material del depósito "El Puerto", ya que se retiró el 33.33% aproximadamente en peso de clastos paramagnéticos de la muestra.

En la prueba de estabilidad térmica se vio que M-5 es estable hasta los 350°C ya que después de esa temperatura empieza haber cambios de estructura cristalina de la heulandita.

Los datos texturales de M-5 son; superficie específica=  $26.38 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , volumen de microporo=  $0.01 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  y tamaño de poro=  $3.47 \text{ nm}$ , la muestra indica un material con pocos microporos y con una gran cantidad de mesoporos, la isoterma adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  es híbridas Tipo I y IV, típica de una zeolita con impurezas (arcillas).

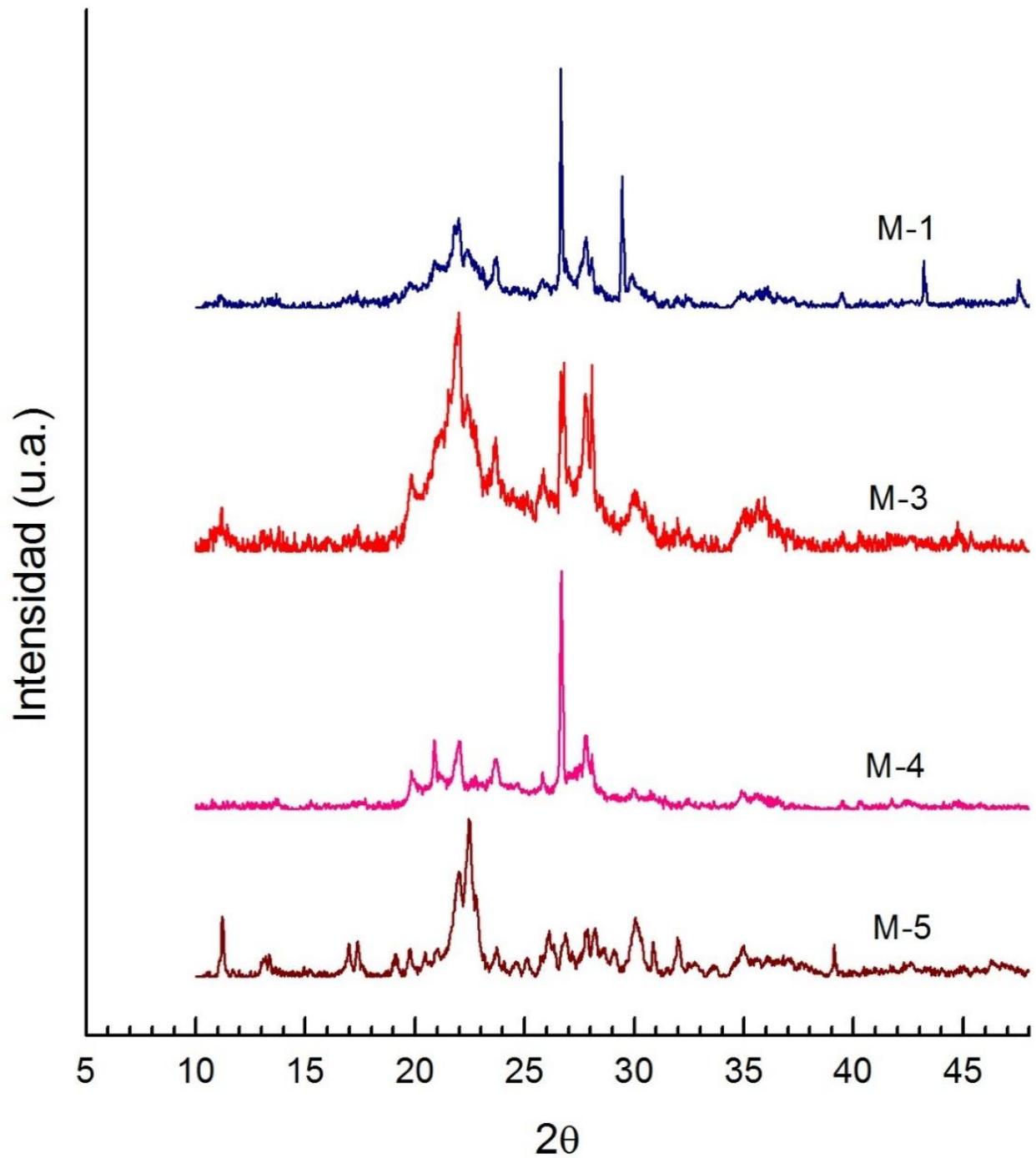
Los datos de intercambio catiónico son; CIC-Teórica=  $2.06 \text{ meq/g}$ , CIC-Experimental=  $0.89 \text{ meq/g}$ , la CIC-experimental es el 43.20% de la CIC-Teórica causado por la mezcla de especies mineralógicas, ya que no todo el contenido de Al son sitios catiónicos, además de que no todos los sitios catiónicos son accesibles a intercambio.

La capacidad de intercambio catiónico real es de  $0.13 \text{ meq/g}$ , atribuible a una baja concentración de soluto ( $100 \text{ ppm}$ ), la selectividad de la zeolita por los cationes  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{K}^+$ , y  $\text{Na}^+$  que por  $\text{Ag}^+$ .

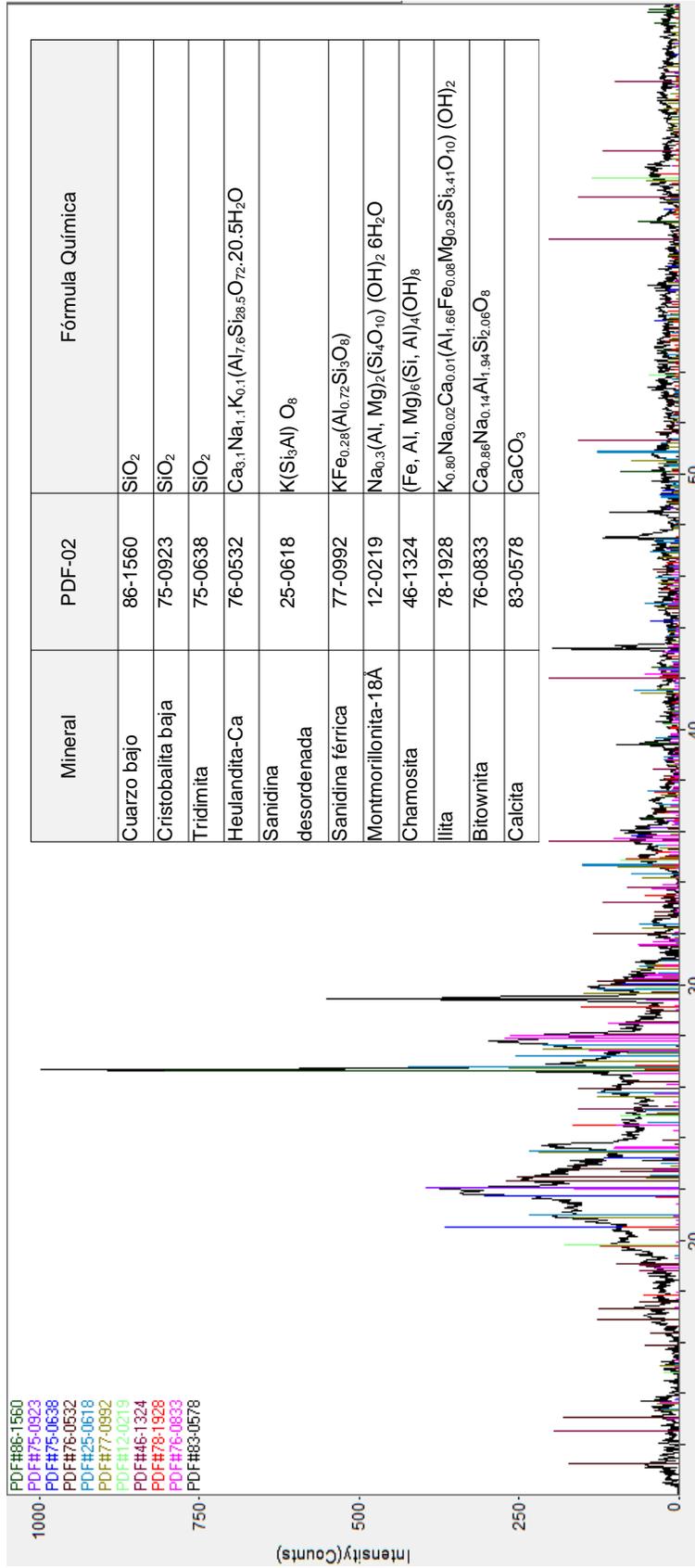
En el mapeo por elementos se observa las áreas donde hubo intercambio catiónico, el contenido de Ag= 26.98%, además se nota que las micas y esmectitas participan en el intercambio.

Podemos concluir que el depósito “El Puerto” es viable para explotar el mineral, ser utilizado como intercambiador catiónico y comercializarlo en diferentes industrias, tales como; purificador de agua potable, para descontaminar aguas residuales de metales pesados, mejorador de suelo agrícola, parte de las dietas en el criadero de animales, etc.

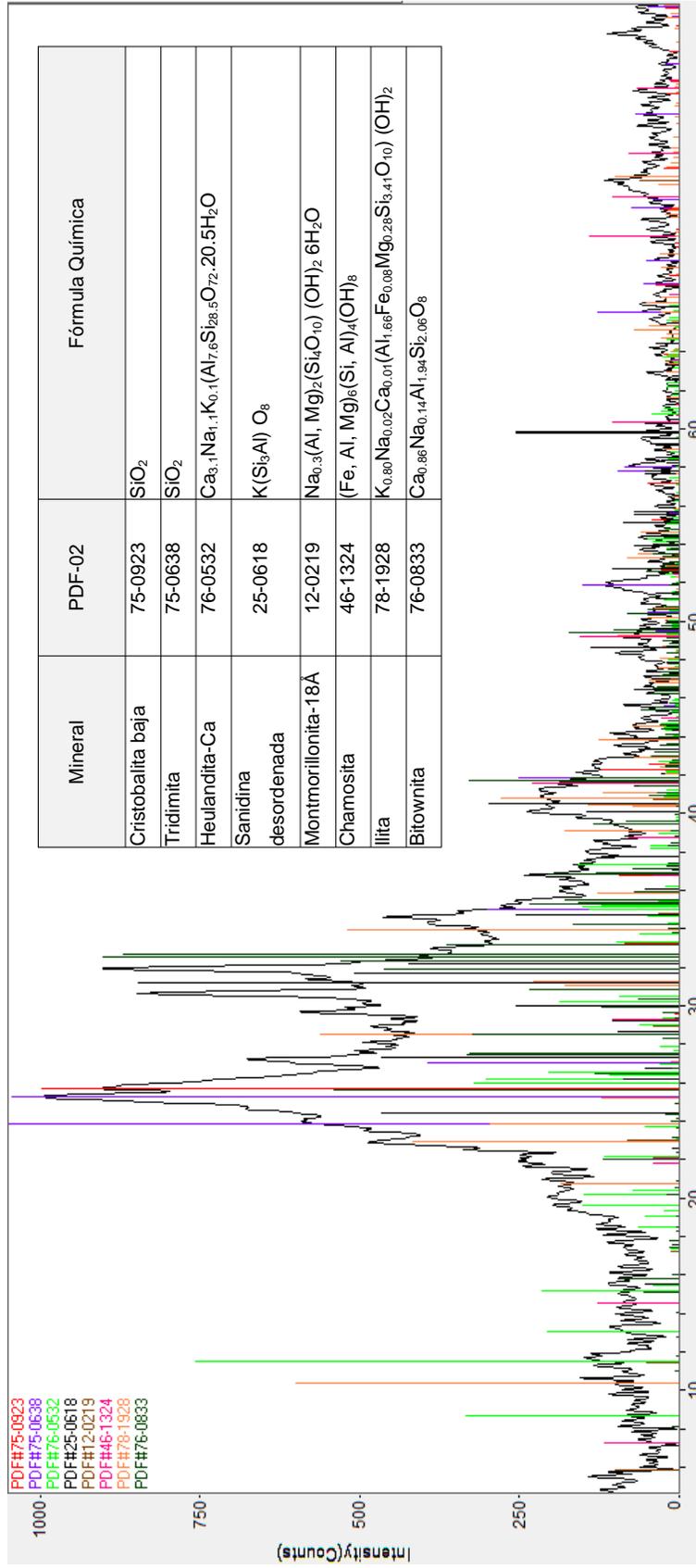
# ANEXOS



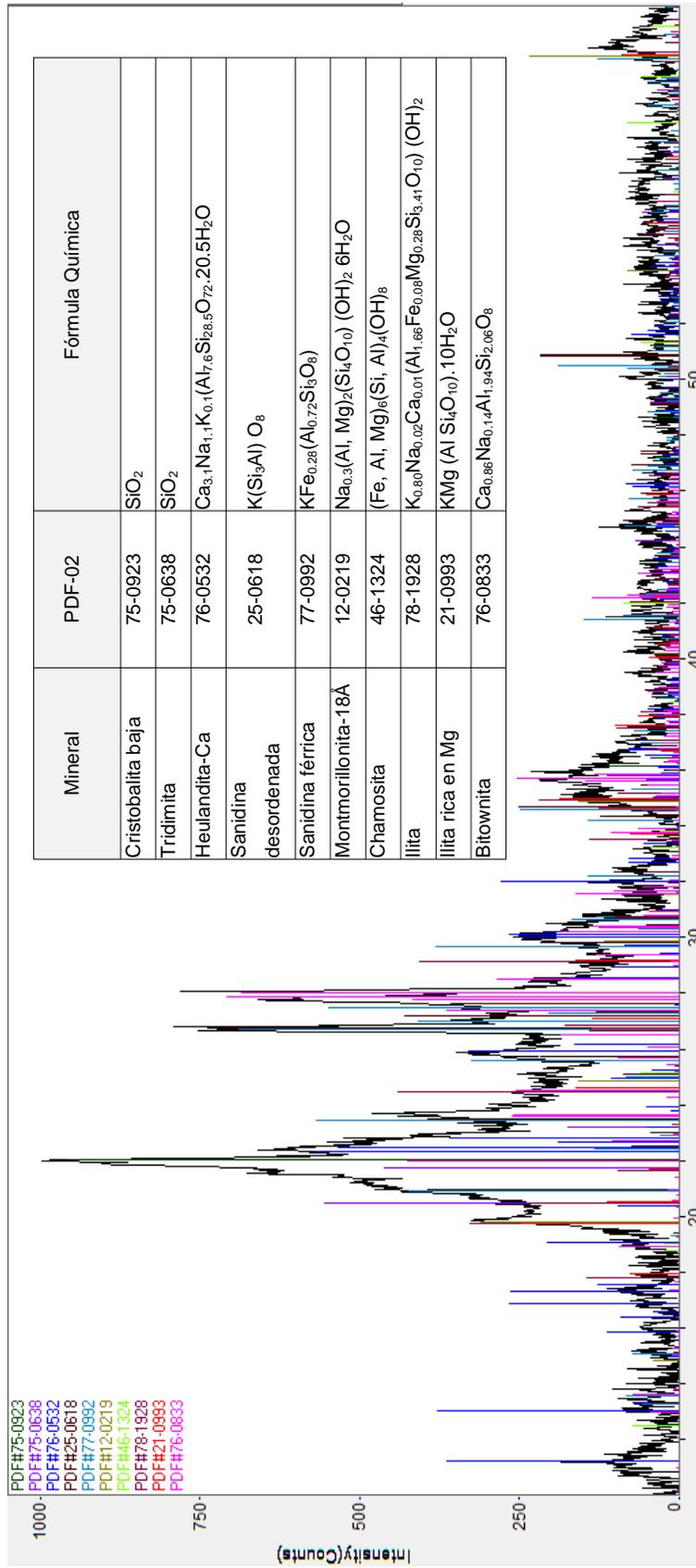
Anexo 1 Difractogramas de muestras del depósito "El Puerto", fuente de irradiación Cu K $\alpha$ 1 ( $\lambda=1.540598 \text{ \AA}$ )



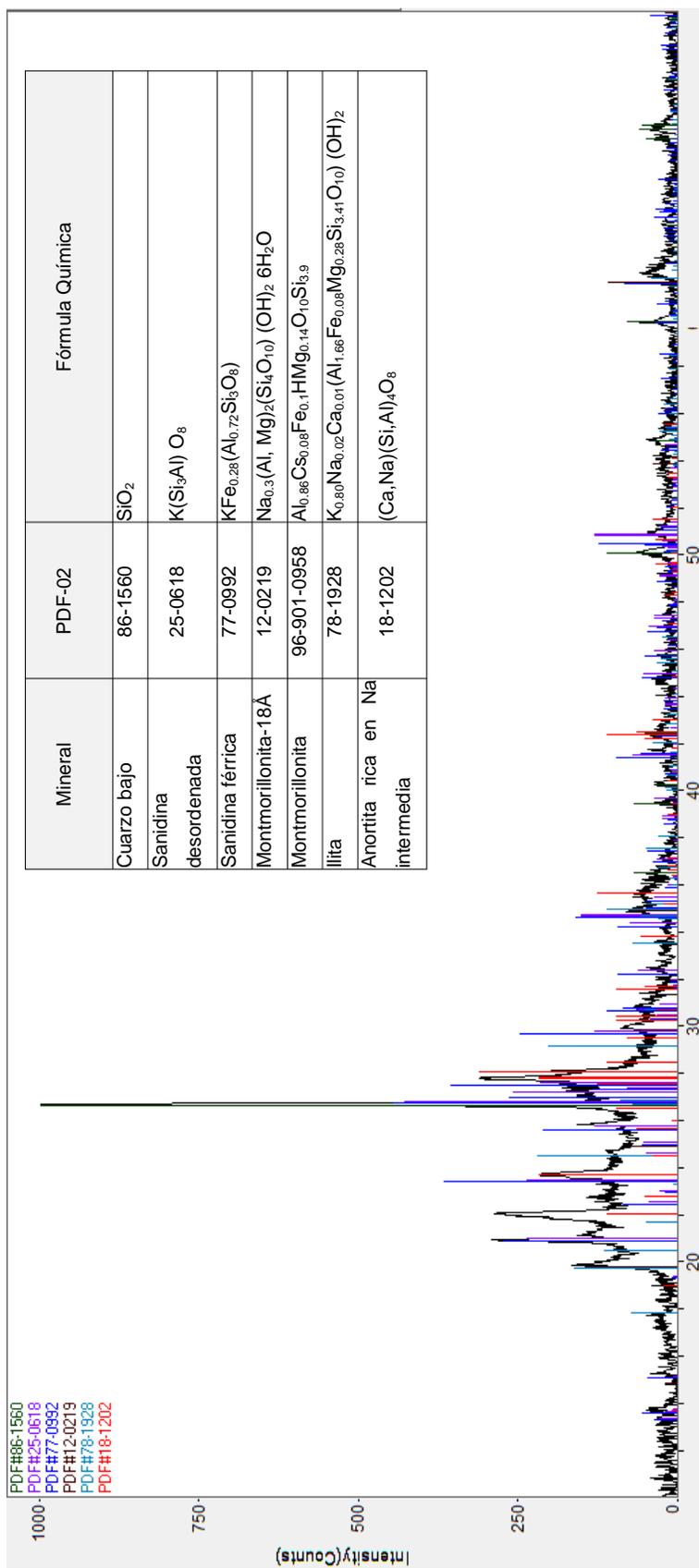
Anexo 2 Difractograma de muestra1 fuente de irradiación Cu Kα1 (λ=1.540598 Å)



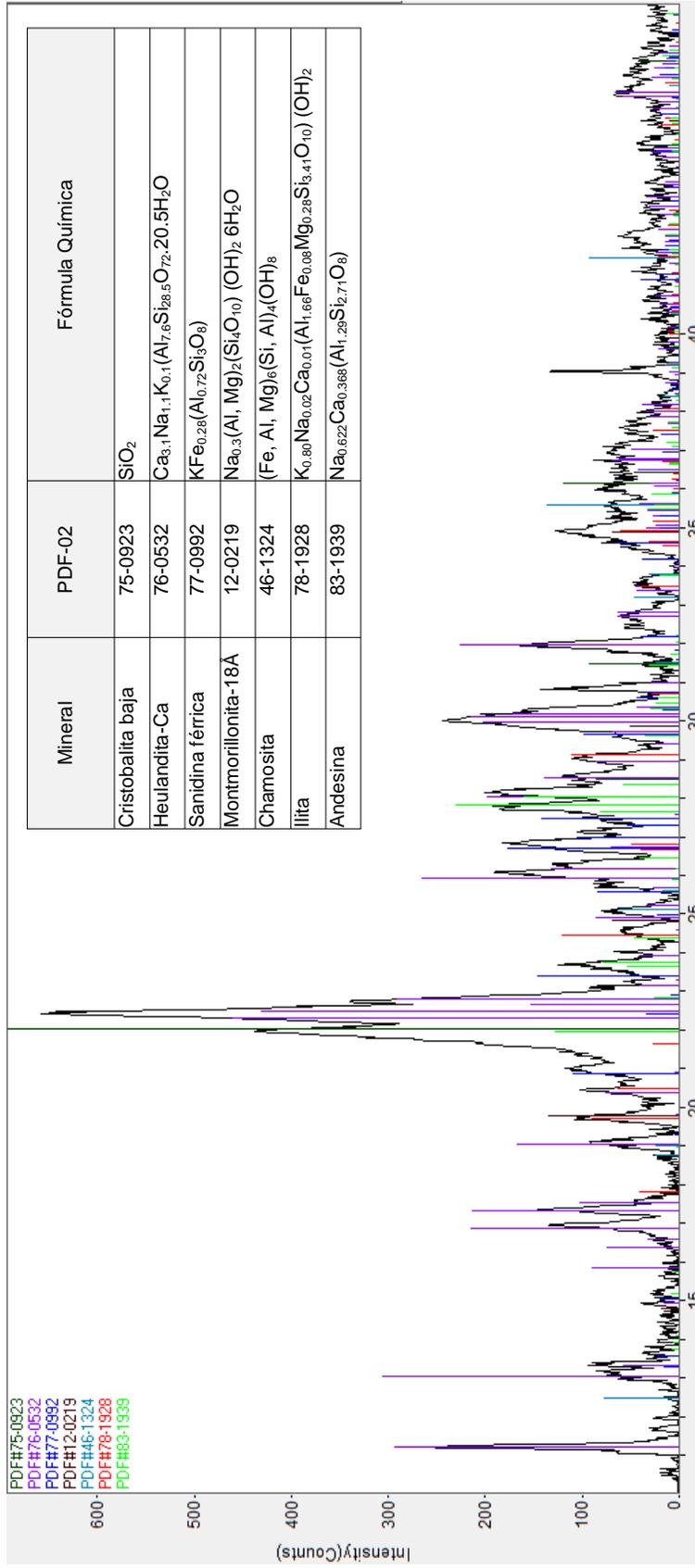
Anexo 3 Difractograma de muestra 2, fuente de irradiación Co Kα1 (λ=1.789010 Å)



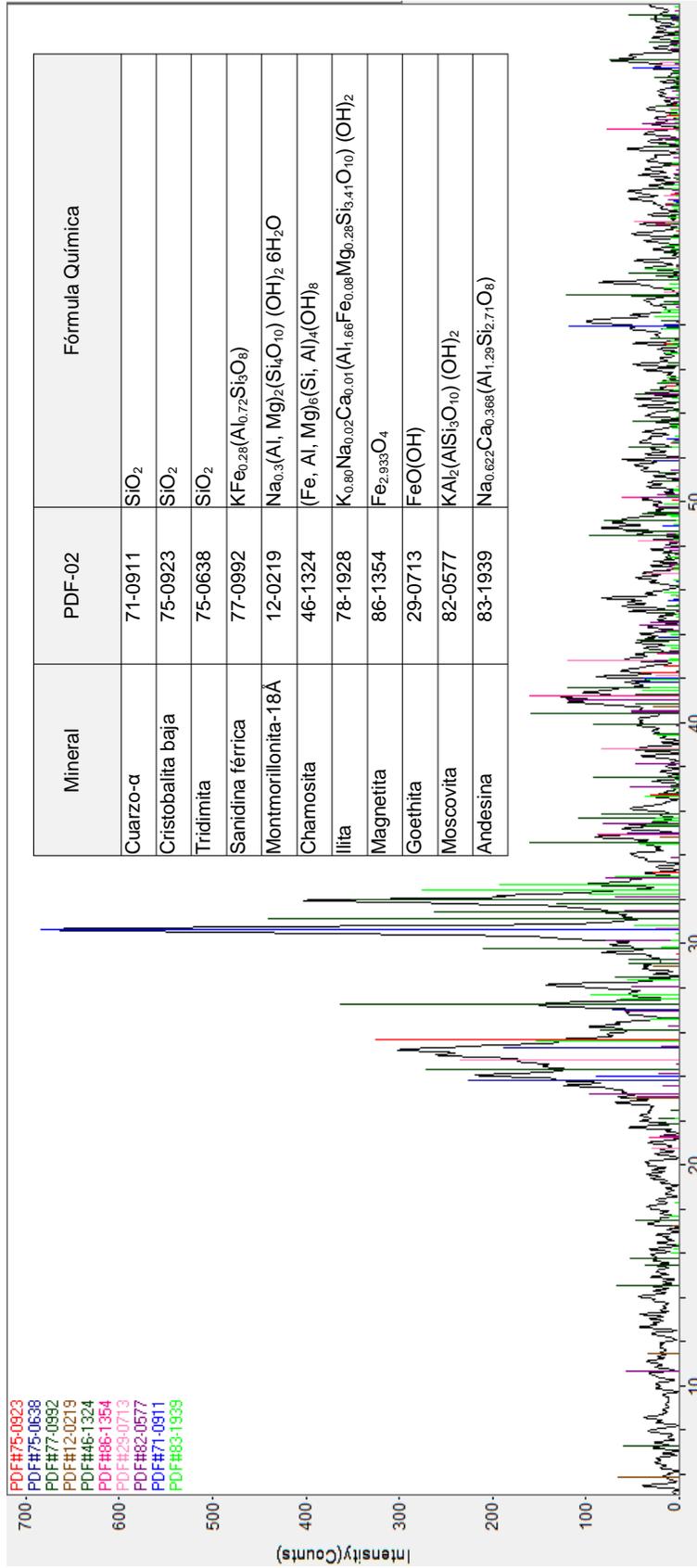
Anexo 4 Difractograma de muestra 3, fuente de irradiación Cu Kα1 (λ=1.540598 Å)



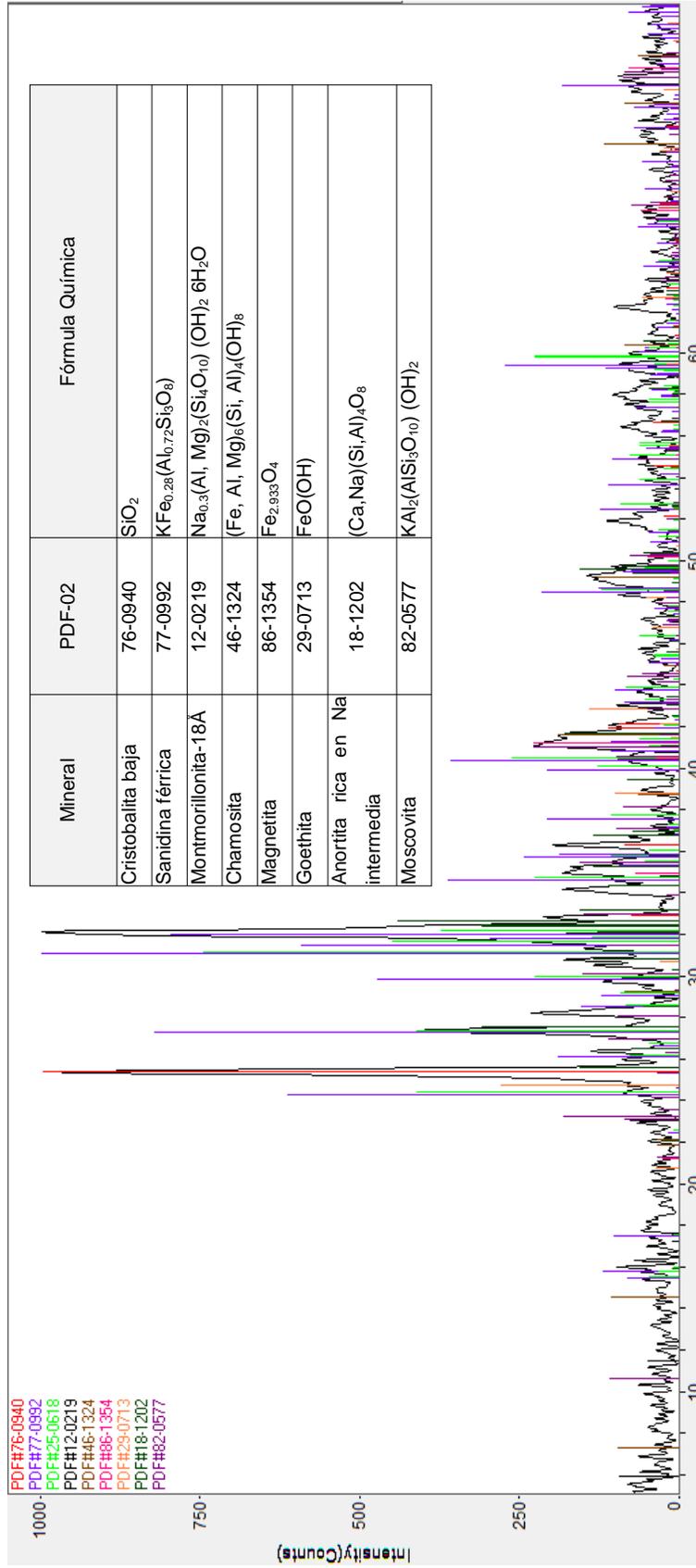
Anexo 5 Difractograma de muestra 4, fuente de irradiación Cu Kα1 (λ=1.540598 Å)



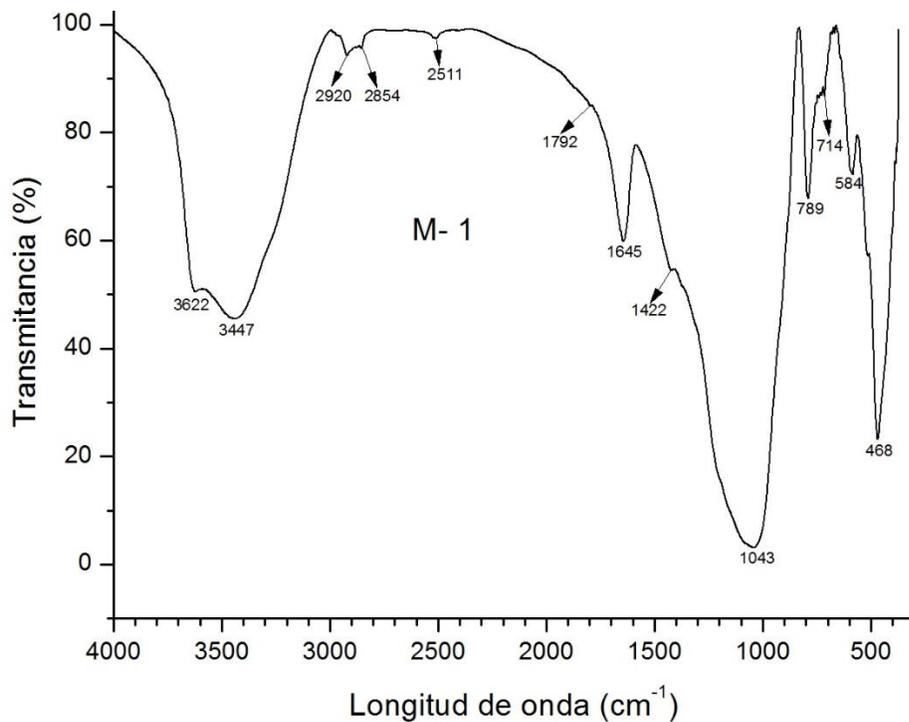
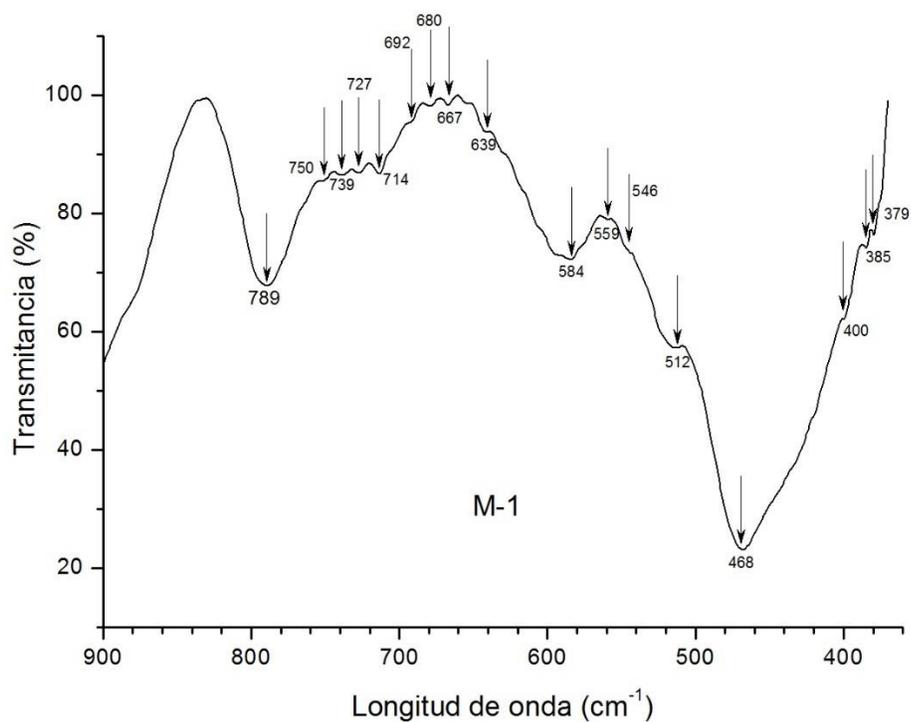
Anexo 6 Difractograma de muestra 5, fuente de irradiación Cu Kα1 (λ=1.540598 Å)



Anexo 7 Difractograma de muestra 6, fuente de irradiación Co Kα1 (λ=1.789010 Å)

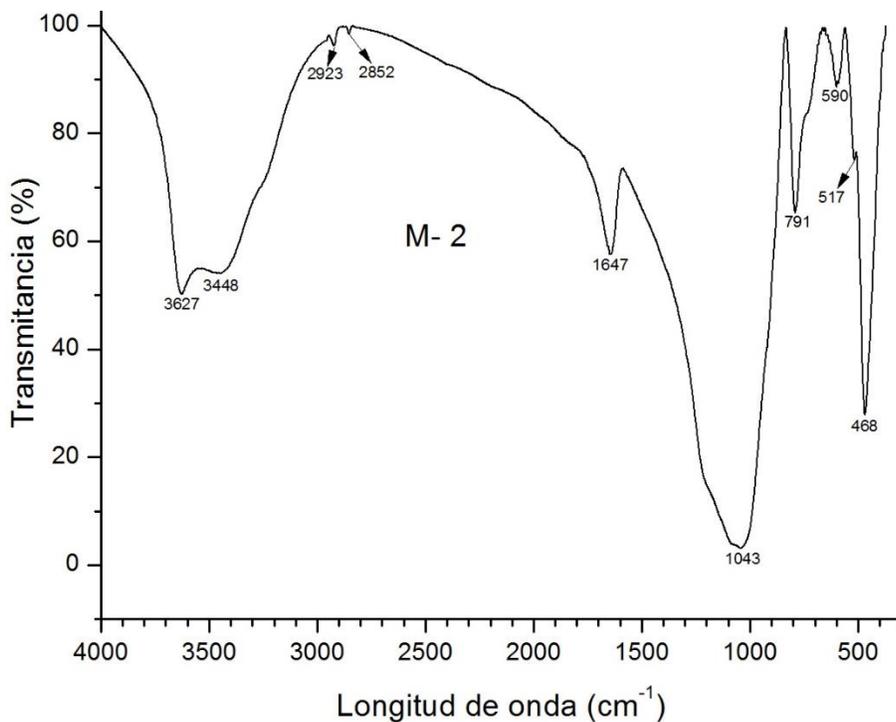


Anexo 8 Difractograma de muestra 7, fuente de irradiación Co Kα1 (λ=1.789010 Å)

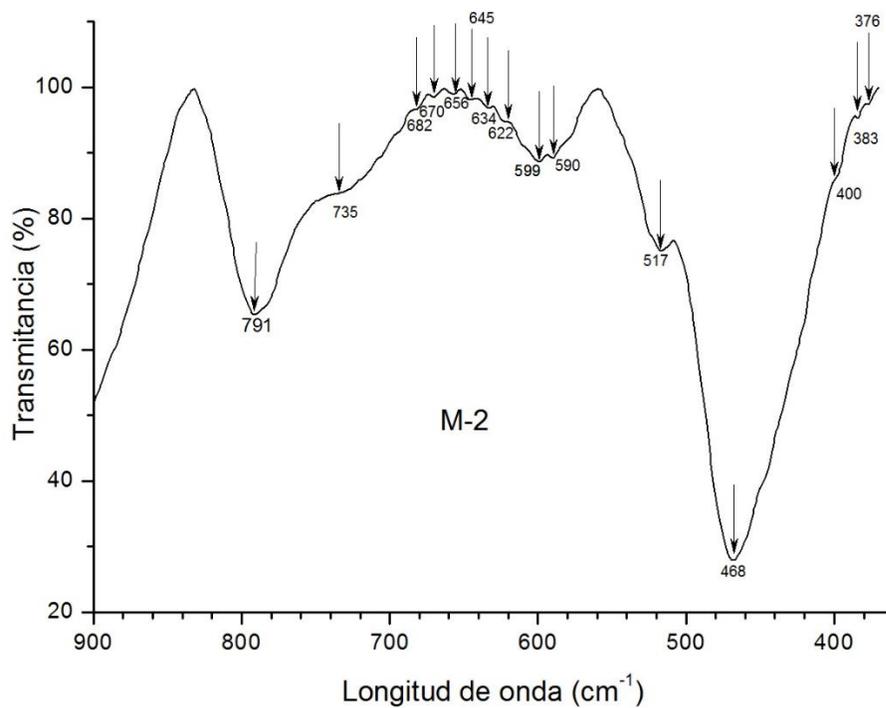
a) Espectro infrarrojo rango de 4000-370  $\text{cm}^{-1}$ b) Espectro infrarrojo rango de 900-370  $\text{cm}^{-1}$ 

## Anexo 9 Espectro infrarrojo de M-1

.....



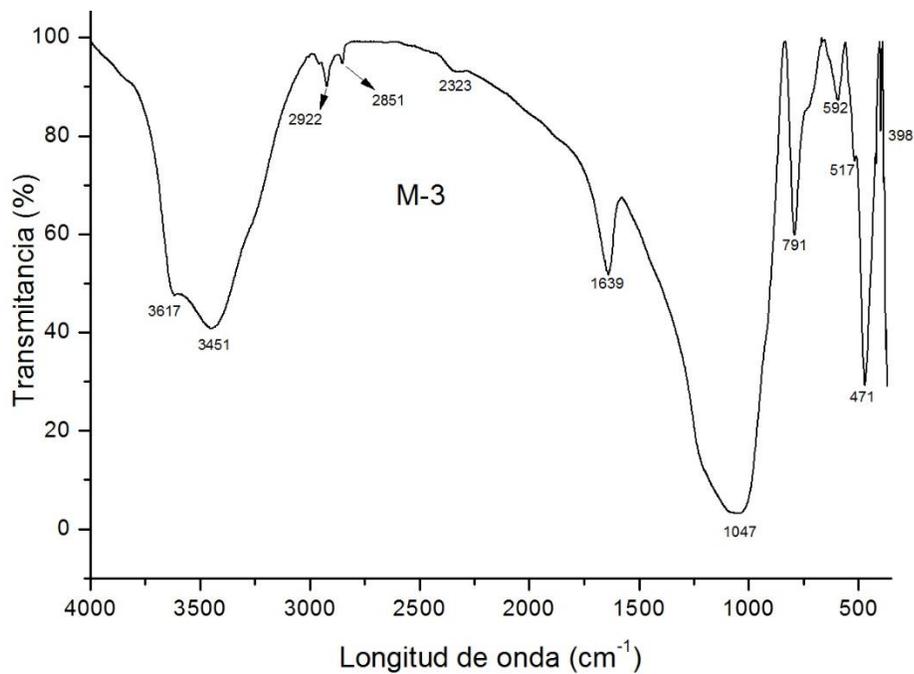
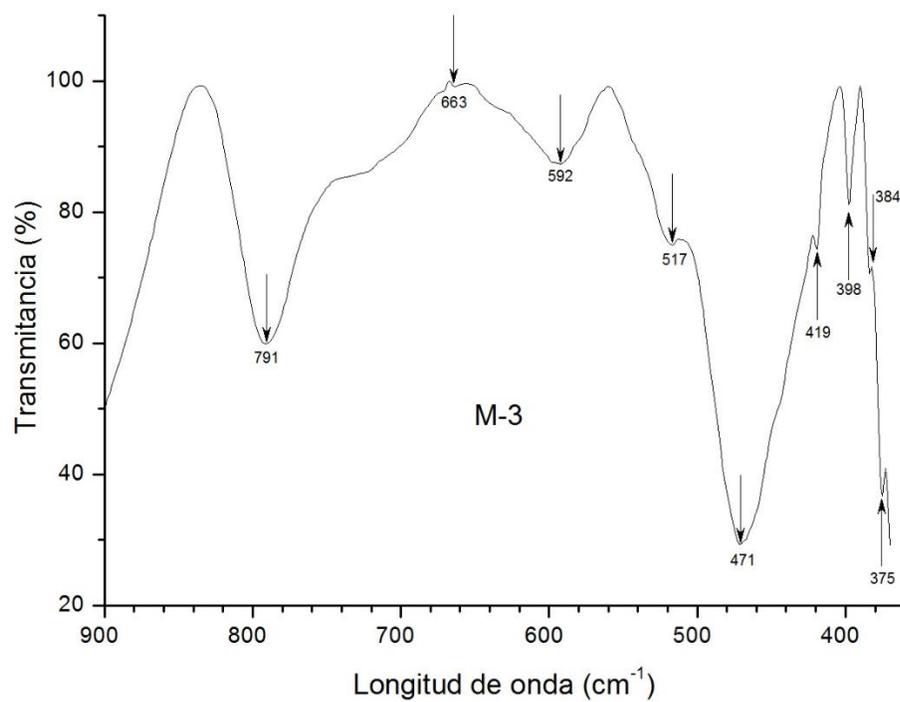
a) Espectro infrarrojo rango de 4000-370 cm<sup>-1</sup>



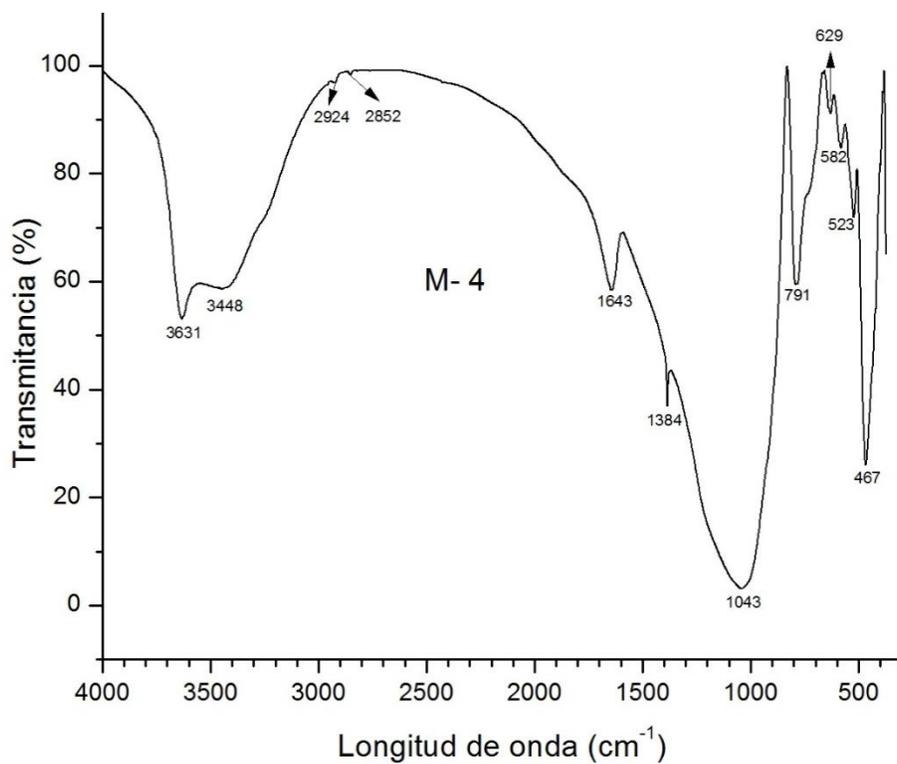
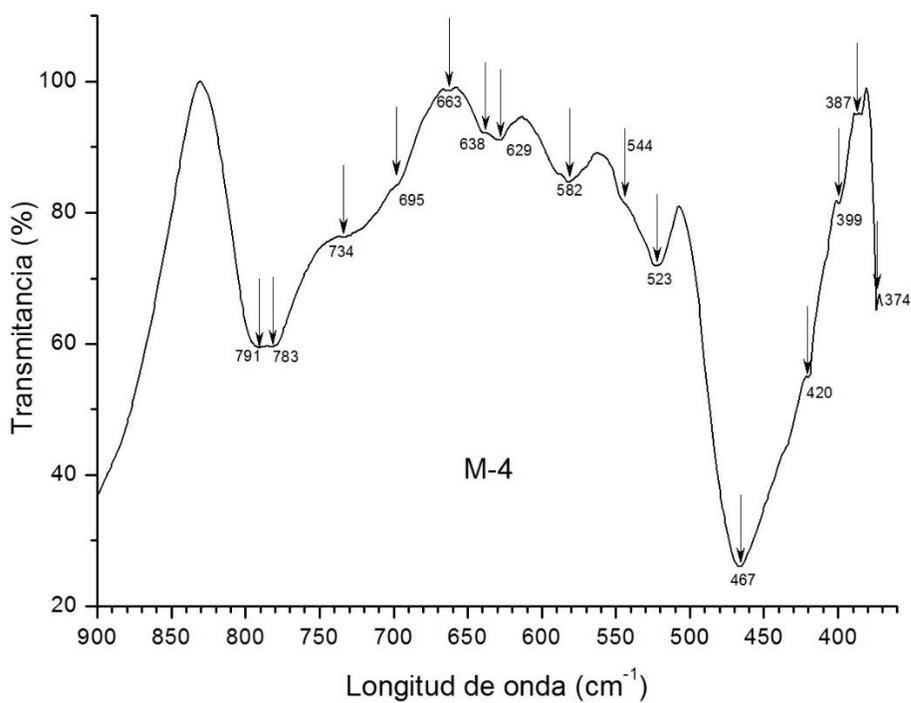
b) Espectro infrarrojo rango de 900-370 cm<sup>-1</sup>

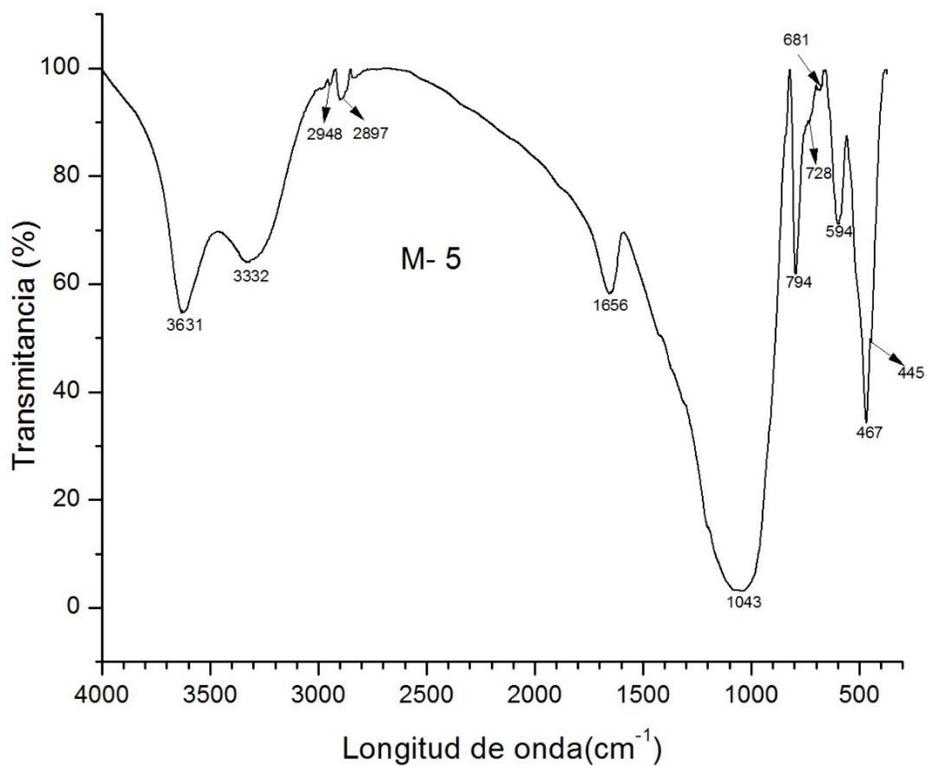
Anexo 10 Espectro infrarrojo M-2

.....

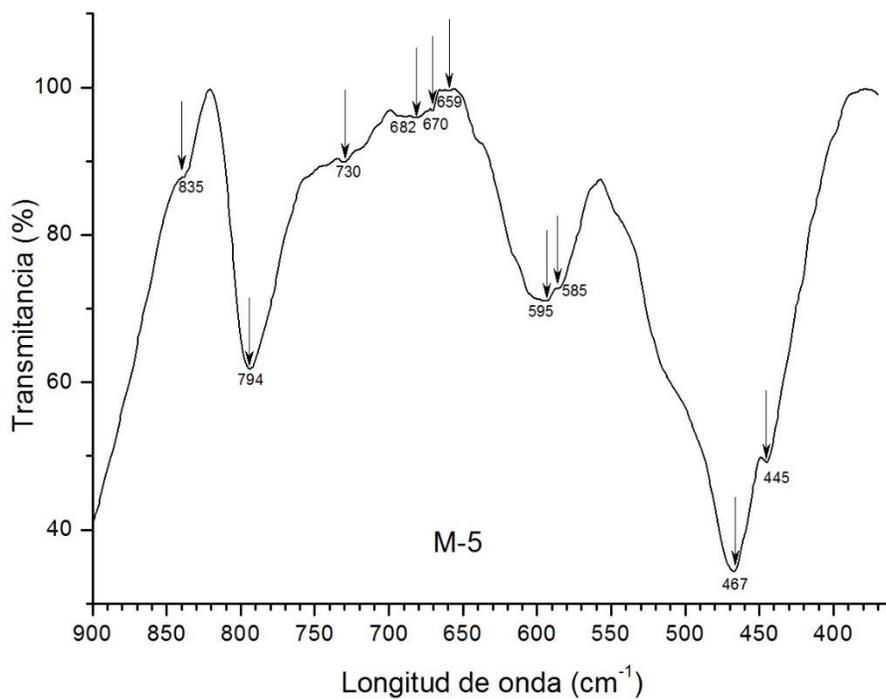
a) Espectro infrarrojo rango de 4000-370 cm<sup>-1</sup>b) Espectro infrarrojo rango de 900-370 cm<sup>-1</sup>

## Anexo 11 Espectro infrarrojo M-3

a) Espectro infrarrojo rango de  $4000\text{-}370\text{ cm}^{-1}$ b) Espectro infrarrojo rango de  $900\text{-}370\text{ cm}^{-1}$



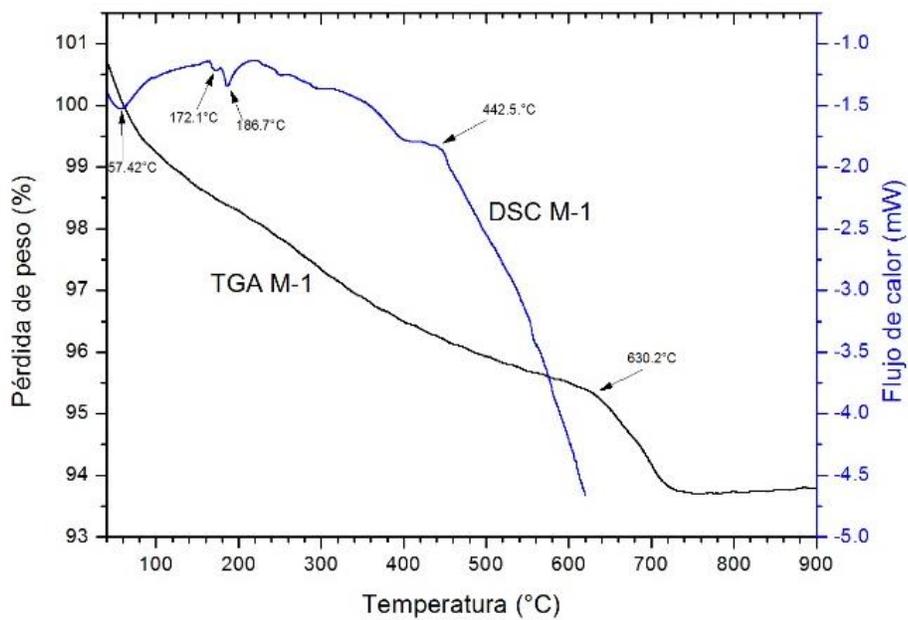
a) Espectro infrarrojo rango de 4000-370 cm<sup>-1</sup>



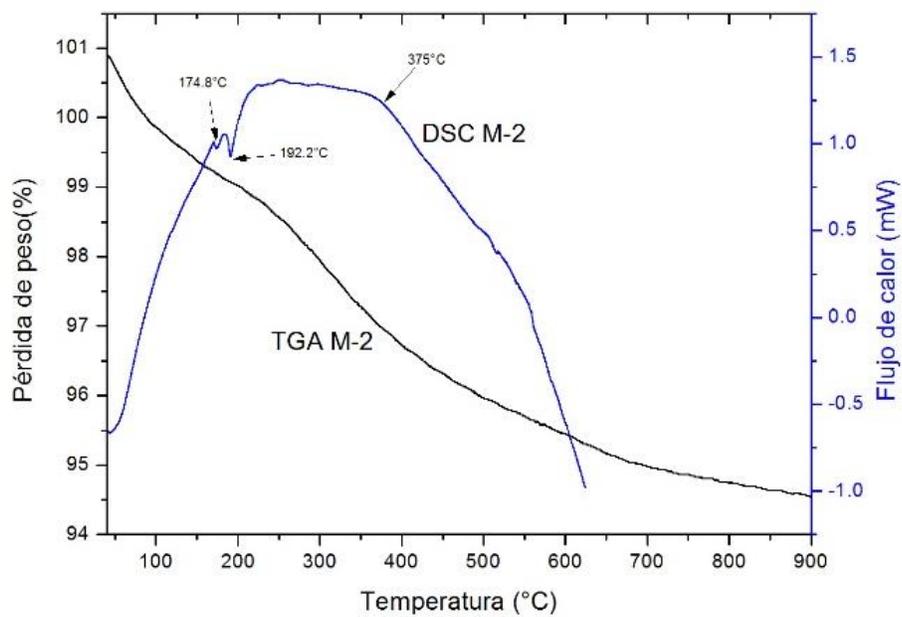
b) Espectro infrarrojo rango de 900-370 cm<sup>-1</sup>

Anexo 13 Espectro infrarrojo de M-5

.....

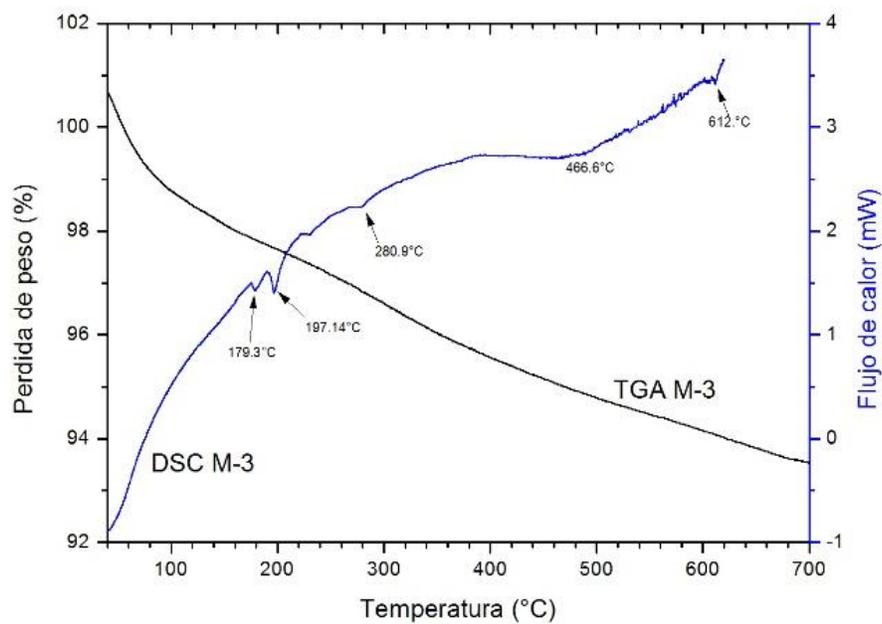


a) TGA y DCS de M-1

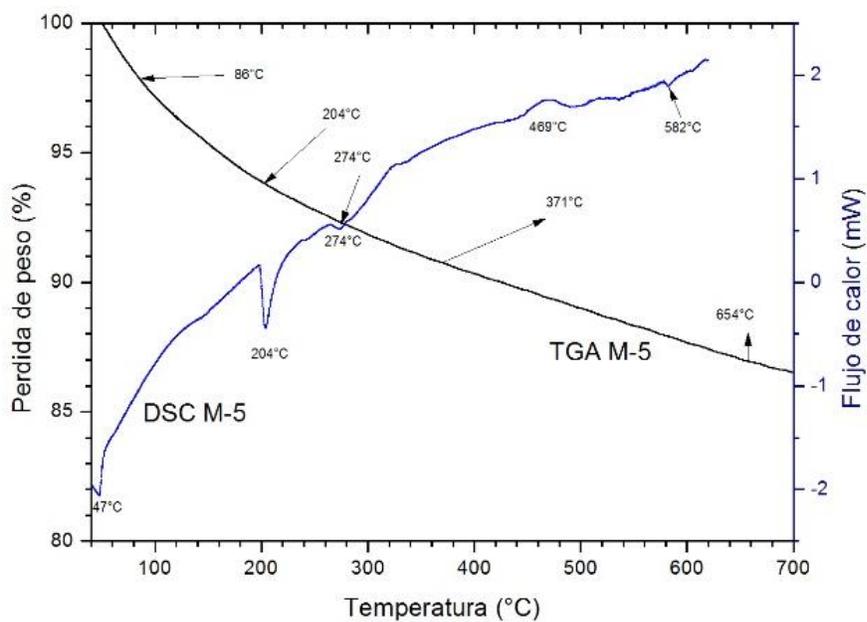


b) TGA y DCS de M-2

Anexo 14 Gráficas TGA y DSC de las muestras 1 y 2



a) TGA y DCS de M-3



b) TGA y DCS de M-5

Anexo 15 Gráficas TGA y DSC de las muestras M-3 y M-5

# REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA

- Aguilar, G., Hernández, G., & Flores, E. (2001). Adsorption kinetics of CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in cation-exchanged clinoptilolite. *The Journal of Physical Chemistry*, 1313-1319.
- Ahmedova, S. (2010). Application of natural zeolites in medicine and cosmetology - zeomedcos. *Zeolite in dermatology* (págs. 79-80). Baku-London: SWB.
- Angiano, E. E. (1968). Far infrared absorption spectra of plagioclase feldspars. *Kansas Geological Survey*, 9-11.
- Antoni Camprubí, T. A. (2006). Depósitos epitermales en México: actualización de su conocimiento y reclasificación empírica. *Sociedad Geológica Mexicana*, 27-81.
- Baerlocher, C., McCusker, L., & Olson, D. (2007). *Atlas of zeolites framework types Six Edition*. Zurich: Elsevier.
- Barrett, E., Joyner, L., & Halenda, P. (1951). Determination of pore volume and area distributions in porous substance. I. Computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemistry Society*, 373-380.
- Bergaya, F., Theng, B., & Lagaly, G. (2006). Handbook of clay science. *Elsevier*, 3-86.
- Boles, J. (1972). Composition, optical properties, cell dimension and thermal stability of some heulandite group zeolites. *American Mineralogist*, Volume 57, 1463-1493.
- Bosch, P., & Schifter, I. (1989). *La zeolita una piedra que hierve*. México: Fondo de Cultura Económica.
- Brime, C. (1980). *Preparación de agregados orientados de arcillas para su estudio mediante difracción de rayos X*. Oviedo: E.T.S.I.M. Universidad de Oviedo.
- Calderon Velázquez, M. d. (2004). *Tesis: Mineralogía, petrografía y química de las rocas volcánicas zeolitizadas del Estado de Oaxaca: Implicación económica*. México, D.F.: IPN, Escuela Superior de Ingeniería y Arquitectura.
- Capel Martínez, J., Linares González, J., & Fernando, H. (1983). La arcilla como material cerámico. Características y comportamiento. *Cuadernos de prehistoria y arqueología de la Universidad de Granada*, 479-490.
- Castellanos, J., & Soca, M. (2002). *Zeolita, contribución al desarrollo sostenible*. Ecuador: Curso internacional de zeolita y sus aplicaciones.

- Castro, M., Martínez, M., & Ayala, L. (2009). Zeolitas naturales: su uso impostergable en el sector agropecuario. *Asociación Cubana de Producción Animal*, 49-52.
- Caucia, F., Marinoni, L., Bordoni, V., Ghisoli, C., & Adamo, I. (2012). Physical and chemical properties of some italian opals. *Periodico di Mineralogia, Volumen 81*, 93-106.
- Cedillo, M. J. (2004). *Caracterización de minerales zeolíticos mexicanos Tesis de Licenciatura*. Toluca, México: Facultad de Química, UAEM.
- Chmielewska, E. (2012). Natural zeolite -a versatile commodity- some retrospectives in water cleanup processes. *Desalination and water treatment*, 335-341.
- Corbett, G., & Leach, T. (1998). Southwest pacific rim gol-cooper system: structure, alteration and mineralisation. *Economic Geology, Special Publication*, 68-73.
- Correcher, V., García Guinea, J., Bustillos, M., & García, R. (2009). Study of the thermoluminescence emission of natural a-cristobalite. *Radiation Effects and Defects in Solids*, 59-67.
- Cortés Escobedo, C. A. (2005). *Caracterización de ópalos naturales, reproducción del fenómeno de opalescencia a partir del proceso Sol-Gel y diseño de un sistema de medición de opalescencia*. Mexico, D.F.: Tesis Doctoral, Instituto Politécnico Nacional.
- Cortés Martínez, R. (2007). *Tesis: Efecto de la modificación de una zeolita natural mexicana en la sorción de Cadmio y 4-clorofenol*. Toluca: UAEM Facultad de Ingeniería.
- Costafreda Mustelier, J. (2008). *Tesis Doctoral: Geología, caracterización y aplicaciones de las rocas zeolíticas del complejo volcánico de Cabo de Gata (Almeira)*. Madrid: Universidad Politécnica de Madrid.
- Curi, A., Wilmer, J., & Hernani, M. (2006). Las zeolitas y su aplicación en la descontaminación de efluentes mineros. *Información Tecnológica*, 111-118.
- de Pablo, L., Doval, M., & Soriano, J. (2014). CaK-clinoptilolite, KNa-chabazite, KNa-heulandite, KNa-erionite and Na-phillipsite from tuffaceous rocks, Province of Mesa Central, México. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas, Volumen 21*, 116-1216.

- Dubinín, M. (1979). Characterization of porous solid. *Society Chemical Industries*, 1-11.
- Evans, R., & Tarazona, P. (1984). Theory of condensation in narrow capillaries. *American Physical Society*, 557-560.
- Ferguson, R. B., Ball, N. A., & Cerny, P. (1991). Structure refinement of an adularian end member high sanidine from the buck claim pegmatite, Bernic Lake, Manitoba. *Canadian Mineralogist*, Volume 29, 543-552.
- García González, M. d. (2002). *Tesis: Regeneración de zeolita clinoptilolita empleada para la remoción de amonio*. Toluca: UAEM, Facultad de química.
- García Hernández, J., Notorio del Pino, J., & González Martín, M. (1993). Zeolites in pyroclastic deposits in Southeastern Tenerife (Canary Islands). *Clays and Clay Minerals*, Volume 41, 521-526.
- Gates, W. (2005). Infrared spectroscopy and the chemistry of dioctahedral smectites. En T. Kloprogge, *Vibrational spectroscopy of layer silicates and hydroxides* (págs. 126-168). Aurora: Clay Minerals Society Workshop, Volume 14.
- Giesekeing, J. (1975). *Soil components, Volume 2, inorganic component*. New York: Springer-Verlag.
- Gottardi, G. (1989). The genesis of zeolites. *European Journal of Mineral*, 479-487.
- Gottardi, G., & Alberti, A. (1988). Occurrence, properties and utilization of natural zeolites. *D. Kallo and H.S. Sherry (Eds)*, 223.
- Gregg, S., & Sing, K. (1982). *Adsorption, surface area and porosity*. London, England: Academic Press.
- Hamilton, P., Kelley, S., & Fallick, E. (1989). K-Ar dating of illite in hydrocarbon reservoirs. *Clay Minerals*, Volume 24, 215-231.
- Harris, M., Saljie, E., & Gültler, B. (1989). Structural states of natural potassium feldspars. An infrared spectroscopic study. *Physics and Chemistry of Minerals*, 649-658.
- Hayashi, H., & Oinuma, K. (1965). Spectra in the region of 450-900 cm<sup>-1</sup> and chemical composition of chlorite. *The American Mineralogist*, Volume 50, 476-483.

- Hemley, J., & Jones, W. (1964). Chemical aspects of hydrothermal alteration with emphasis on hydrogen metasomatism. *Economic Geology, Volume 64*, 538-569.
- Hernández Huesca, R., Pérez Arcos, J., Hernaández Vargas, D., & Pérez Cruz, M. A. (2016). Adsorption kinetics of N<sub>2</sub>O on natural zeolites. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 237-242.
- Hernández, M., Portillo, R., Rojas, F., & Petranoskii, V. (2010). Comparación de la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> en clinoptilolitas naturales y tratadas químicamente. *Superficies y Vacío, Volumen 23*, 67-72.
- Hernández, M., Rojas, F., & Salgado, M. (2012). Nanopore organic-inorganic hybrid materials with properties of cell regeneration: Physicochemical and morphological characterization. *Proceedings Material Research Society, Volume 1487*, 1530-1536.
- Huang, C., & Keer, P. (1960). Infrared study of the carbonate minerals. *The American Mineralogist, Volume 5*, 311-324.
- Iijima, A., & Harada, K. (1969). Authigenic zeolites in zeolitic palagonite tuffs on Oahu, Hawaii. *The American Mineralogist, Volume 54*, 182-197.
- INEGI. (2008). *Características edafológicas, fisiográficas, climáticas e hidrográficas de México*. México: Dirección de Capacitación.
- INEGI. (7 de junio de 2016). *Espacios y datos de México*. Obtenido de <http://www.beta.inegi.org.mx/app/mapa/espacioydatos/>
- Inglezakis, V. J., & Zorpas, A. A. (2012). *Handbook of natural zeolites*. Romania: Bentham Science Publishers.
- IZA-SC, S. C. (2007). *Database of zeolite structure*. Obtenido de <http://www.iza-structure.org/databases/>
- Jiménez Cedillo, M. J. (2004). *Tesis: Caracterización de minerales zeolíticos Mexicanos*. Toluca: UAEM Facultad de Química.
- Jordán H., R., Faria P., T., Rodríguez F., G., Díaz T., G. C., & Zayas S., M. E. (2008). Estudio de las transformaciones térmicas en la elaboración de un vidrio sódico-

- cálcico para envases con zeolita natural cubana. *Ingeniería y Ciencia, Volumen 3*, 91-105.
- Karakas, Z., & Selahattin, K. (2000). Devitrification of volcanic glasses in Konya volcanic units, Turkey. *Turkish Journal of Earth Sciences*, 39-46.
- Keith, T., & Thompson, J. (1983). Selective concentration of cesium in analcime during hydrothermal alteration. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 795-804.
- Le Bas, M., Le Maitre, R., Streckeisen, A., & Zanettin, B. (1986). A chemical classification of volcanic rocks based on the total alkali-silica diagram. *Journal of Petrology, Volume 27*, 745-750.
- Leyva Ramos, R., & al, e. (2001). Remoción de metales pesados de solución acuosa por medio de clinoptilolitas naturales. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 129-136.
- Leyva, R. (2005). Intercambio iónico de Plata (I) en solución acuosa sobre clinoptilolita. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 193-200.
- López, M., Hernandez, M. Á., & Barahona, C. R. (2010). Propiedades fisicoquímicas de la clinoptilolita tratada con fertilizantes a usar como aditivo en el cultivo de *Pleurotus ostreatus*. *Red de Revistas de América Latina, el Caribe, España y Portugal*, 247-254.
- Marcolli, C., & Calzaferri, G. (1999). Monosubstituted octasilasesquioxanes. *Applied Organometallic Chemistry*, 213-226.
- Márquez Canosa, E., Herrera Vasconcelos, T. N., & Gutiérrez Duque, N. M. (2000). Características físico-químicas de las zeolitas naturales como medio filtrante. *Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental*, 1-10.
- Martín Hervé, D., & Velázquez Garrido, M. (2012). Comparación de dos muestras de zeolita en la adsorción de humedad y remoción de olores. *INFOMIN*, 21-31.
- Martinez Manent, S., & Ballbe Llonch, E. (1985). Método de diferenciación de caolinitas y cloritas. *Acta Geológica Hispanica, Volumen 20*, 245-255.
- Medejová, J., & Komadel, P. (2001). Baseline studies of the clay minerals society source clays: infrared methods. *Clays and Clays Minerals, Volume 49*, 410-432.

- Meirer, W., Olson, D., & Baerlocher, C. (1968). *Atlas of zeolite framework types*. Amsterdam: Elsevier.
- Milkey, R. G. (1960). Infrared spectra of some tectosilicates. *The American Mineralogist*, 990-1007.
- Ming, D., & Dixon, J. (1987). Quantitative determination of clinoptilolite in soils by cation-exchange capacity method. *Clays and Clays Minerals, Volume 35*, 463-468.
- Ming, D., Bata, D., Golden, D., Galindo, C., & Henniger, D. (1995). *Natural zeolites 1993: Occurrence, properties, use*. Brockport: D.W. Ming and F.A. Mumpton.
- Moore, D., & Reynolds, R. (1997). *X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*. New York: Oxford University Press.
- Mozgawa, W., & Bajda, T. (2006). Application of vibrational spectra in the studies of cation sorption on zeolites. *Journal of Molecular Structure*, 170-175.
- Mumpton, F. (1960). Clinoptilolite redefined. *The American Mineralogist, Volume 45*, 351-369.
- Mumpton, F. (1973). First reported occurrence of zeolite in sedimentary rocks of México. *American Mineralogist, Volume 58*, 287-290.
- Nabiollah Mansouri, N. R. (2013). Porosity, characterization and structural properties of natural zeolite -clinoptilolite- as a sorbent. *Environment Protection Engineering*, 139-152.
- Olguín, M. T. (2003). *Zeolitas: Características y propiedades*. México, D.F., México: Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Depto. de Química.
- Osmanlioglu, A. (2006). Treatment of radioactive liquid waste by sorption on natural zeolites in Turkey. *Journal Hazardous Material*, 332-335.
- Ostrooumov, M. (2003). *Zeolitas de México: diversidad mineralógica y aplicaciones*. Michoacan, México: Sociedad Mexicana de Mineralogía.
- Ostrooumov, M., Cappelletti, P., & de Genaro, R. (2012). Mineralogical study from New Mexican deposits (Cuitzeo area, Michoacan, México). *Applied Clay Science*, 27-35.

- Ostroumov, M., & Corona Chávez, P. (2003). Mineralogical study of mordenite from the Sierra Madre del Sur, southwestern México. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas, Volume 20*, 133-138.
- Pechard, F., & Rykl, D. (1981). Infrared spectral of natural zeolites of the stilbite group. *Chemické Zvesti, Volume 35*, 189-202.
- Pérez, D., Buxó, P., & Maza, S. (1997). Depósitos de zeolitas. *Universidad de Barcelona, Facultad de Geología*, 333-341.
- Prieto, A., Dubessy, J., & Cathelineau, M. (1991). Structure-composition relationships in trioctahedral chlorites: a vibrational spectroscopy study. *Clays and Clay Minerals, Volume 39*, 531-539.
- Rios García, R., & Badillo Cruz, R. (1978). Una nueva localida de zeolitas volcano sedimentarias en México. *Boletín Sociedad Geológica Mexicana*, 136-145.
- Roux, J., & Hamilton, D. (1976). Primary igneous analcite. An experimental study. *Journal of Petrology*, 244-257.
- Ruthven, D., & Kaul, B. (1993). Adsorption of aromatic hydrocarbons in NaX zeolite. 1. Equilibrium. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2047-2052.
- Rykl, F. P. (1981). Infrared spectra of natural zeolites of the stilbite group. *Institute of Geology and Geotechnics, Czenchoslovak Academy of Sciences*, 189-202.
- SAGARPA. (2013). *Zeolita natural: alternativa ecológica y económica para la agricultura temporal en México*. Guanajuato: Instituto Nacional de Investigaciones Forestales, Agrícolas y Pecuarias.
- Saikia, B. J. (2014). Spectroscopic estimation of geometrical structure elucidation in natural SiO<sub>2</sub> crystal. *Journal of Materials Physics and Chemistry, Volume 2, No.2*, 28-33.
- Salas Cruz, L. R. (2014). *Tesis Doctoral: Aplicación de zeolita en la propagación, aclimatación y reintroducción de cactáceas en dos zonas ecológicas del noreste de México*. San Nicolas de los Garzas: Universidad Autónoma de Nuevo León.
- Sánchez González, A., Ávila Lugo, F., & de la Calleja Moctezuma, A. (2002). *Informe de la carta Geológica-minera Tecozautla F14-C68 escala 1:50,000*. México: Consejo de Recursos Minerales.

- Sandoval Juárez, M. d., Gallaga Ortega, Y., & Guzmán Andrade, J. J. (2011). XXIX Convención Internacional de Minería. *Caracterización química y mineralógica de yacimientos de zeolitas en la zona norte del Estado de Guanajuato* (págs. 217-223). Acapulco, Gro.: AIMMGM.
- Scycsery, S. (1984). *Zeolites*, 4, 202.
- SGM. (2008). *Inventario físico de los recursos minerales del municipio de Zimapán, Estado de Hidalgo*. México: Servicio Geológico Mexicano.
- Shimoda, S., & Brydon, E. (1971). I.R. studies of some interstratified minerals of mica and montmorillonite. *Clays and Clays Minerals, Volume 19*, 61-66.
- Sing, K., Haul, R., Pierotti, R., & Siemienieska, T. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems. *International Union Pure and Applied Chemistry, Volume 57, No.4*, 603-619.
- Smical, I. (2011). Properties of natural zeolites in benefit of nutrition and health. *Human and Veterinarian Medicine International Journal of the Bioflux Society*, 51-57.
- Somasundaran, P. (2006). *Encyclopedia of surface and colloid science, Volume 6*. New York: Taylor & Francis Group.
- Srasra, E., Bergaya, F., & Fripiat, J. (1994). Infrared spectroscopy study of the tetrahedral and octahedral substitutions in an interstratified illite-smectite clay. *Clay and Clay Minerals, Volume 42*, 237-241.
- Stuart, B. (2004). *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*. Sydney, Australia: Jhon Wiley and sons, LTD.
- Stubican, V., & Roy, R. (1961). Isomorphous substitution and infrared spectra of the layer lattice silicates. *The American Mineralogist, Volume 46*, 32-51.
- Teutli Sequeira, E. A. (2007). *Tesis: Influencia del sodio, calcio, magnesio y amonio en la sorción de cadmio en una roca zeolítica*. Metepec, Edo. México: Instituto Tecnológico de Toluca.
- Theodosoglou, E., Koroneos, A., & Soldatos, T. (2010). Comparative fourier transform infrared and X-Ray powder diffraction analysis occurred K-feldspars. *Bulletin of the Geological Society of Greece*, 2752-2761.

- Thommes, M. (2010). Physical adsorption characterization of nanoporous materials. *Chemie Ingenieur Technik*, 1059-1073.
- Top, A., & Ülkür, S. (2004). Silver, zinc and copper exchange in Na-clinoptilolite and resulting effect on antibacterial activity. *Applied Clay Science*, 13-19.
- Treacy, M., & Higgins, J. (2001). *Collection of simulated XDR powder patterns for zeolites*. Amsterdam-London: Elsevier.
- Tsitsishvili, G., Andronikashvili, T., & Kirov, G. (1992). Natural zeolite. *Ellis Horwood*, 295.
- UAEH, & SGM. (1999). *Carta metalogenética dominios metalogenéticos del Estado de Hidalgo*. Pachuca: Servicio Geológico Mexicano.
- Utada, M. (1988). Hydrothermal alteration envelope relating to KuroKo-type mineralization: a review. *Mining Geology, Volume 72*, 79-92.
- Vaculíková, L., & Pelevová, E. (2005). Identification of clay minerals and micas in sedimentary rocks. *Acta Geodynamica et Geomaterialia, Volume 2*, 169-175.
- Vedder, W. (1964). Correlations between infrared spectrum and chemical composition of mica. *The American Mineralogist, Volume 49*, 736-768.
- Weir, C., & Lipincott, E. (1961). Infrared studies of aragonite, calcite and vaterite type structure in borates, carbonates and nitrates. *Journal of Research of the National Bureau of Standard, Volume 65, No.3*, 173-183.