Revista de la Asociación Geológica Argentina

Tomo XVIII, No. 1-2 (Enero-junio, 1963), págs. 73-95

REVISION DE LAS ZEOLITAS CON ESPECIAL REFERENCIA A SU IMPORTANCIA SEDIMENTOLOGICA

POR M. E. TERUGGI Y R. R. ANDREIS
(División de Mineralogía y Petrografía, Museo de La Plata)

RESUMEN

La distribución de zeolitas en rocas sedimentarias parece ser un fenómeno mucho más frecuente de lo que se suponía hasta ahora. Después de presentar un cuadro de clasificación de estos minerales, los autores realizan una revisión de la bibliografía mundial, con particular mención de los hallazgos efectuados en Argentina. De este modo se hace evidente que por lo menos cinco especies—analcima, heulandita, phillipsita, erionita y laumontita— han adquirido la categoría de importantes componentes sedimentarios.

La génesis de estas zeolitas puede ser múltiple y se han postulado tres grupos de teorías: hidrotermal, sedimentaria y diagenética cercana al metamorfismo. Se analizan los fundamentos de cada una de ellas, con sus características geológicas y mineralógicas, y se llega a a conclusión de que en todos los casos el punto de partida de formación de zeolitas es una roca piroclástica.

Las especies de origen puramente sedimentario parecen tener gran valor como indicadoras de condiciones ambientales vinculadas con medios lacustres o palustres de zonas áridas y semiáridas. Los ejemplos argentinos concuerdan bien con esta interpretación y existen motivos fundados para suponer que estos importantes minerales se describirán con mayor frecuencia en nuestras formaciones.

ABSTRACT

The occurrence of zeolites in sedimentary rocks seems to be a much more frequent phenomenon than had been hitherto supposed. After presenting a classification of zeolites, the authors review world occurrences with particular emphasis on Argentine examples. It is thus shown that at least five species —analcime, heulandite, phillipsite, erionite and laumontite— deserve to be considered important constituents of some sedimentary rocks.

The origin of these zeolites may be at least threefold: hydrothermal, sedimentary and diagenetic bordering with metamorphism. The grounds for each genetic theory are considered, and their respective geological and mineralogical characteristics discussed, arriving at the conclusion that in all cases a pyroclastic rock is the starting point for zeolite genesis.

Zeolites formed under purely sedimentary conditions seem to have great value as environmental indicators, as they point to lacustrine or paludal basins under arid or semi-arid climates. Argentine examples concur with this interpretation and there are reasons to believe that zeolite occurrences in Argentina will in the future be described in greater numbers.

INTRODUCCION

En un trabajo reciente, uno de nosotros (Teruggi, 1962) describió en el Complejo Chubutiano (Senoniano) del codo del río Senguerr la presencia de abundante analcima autígena y reseñó las principales teorías sobre el origen sedimentario de esta zeolita y su posible importancia paleoecológica. Con posterioridad a esta contribución, interesados por el tema, comenzamos a reunir bibliografía sobre la distribución de las zeolitas en diversas rocas sedimentarias.

La búsqueda bibliográfica —para la que resultó muy útil el tomo IV de la excelente obra de Deer, Howie y Zussman (1963) — demostró que las menciones y descripciones de zeolitas de origen sedimentario son más numerosas de lo que se podría suponer y que las citas se han multiplicado notablemente durante la última década. En la casi totalidad de los casos registrados la formación de zeolitas autígenas se vincula directamente con abundancia de materiales piroclásticos y, en muchos ejemplos, con condiciones ambientales de tipo continental. Esta doble característica se halla presente en muchas formaciones sedimentarias argentinas, por lo que el tema tiene especial importancia para nosotros.

El presente artículo sólo pretende ser una puesta al día del estado en que se encuentran actualmente las zeolitas sedimentarias, con especial referencia a las que se han descubierto, hasta ahora, en la Argentina. Es nuestra creencia, dadas las características de buena parte de nuestra sedimentación mesozoica y cenezoica, que las investigaciones deta-L'adas de nuestras formaciones revelarán la importancia de la contribución zeolítica en las series rocosas del país. Los datos que presentamos aquí, aunque exiguos, son ya un fuerte indicio de lo que puede esperarse para el futuro y constituyen además un llamado de alerta para que los geólogos y sedimentólogos presten especial atención a estos minerales que, aunque de difícil identificación, suministran valiosa información sobre condiciones ambientales.

Clasificación de las zeolitas

Puede decirse que todavía no se ha elaborado una clasificación satisfactoria de estos aluminosilicatos hidratados de elementos alcalinos y alcalinotérreos, pues varias especies no han sido todavía estudiadas estructuralmente. La comparación de sistemas como los de Dana (1932), Klockmann - Ramdohr (1947), Strunz (1957), etc., demuestra la diversidad de criterios utilizados para establecer los grupos en que se subdividen

esta treintena de minerales. En este trabajo, hemos preferido adoptar, con algunas modificaciones, la clasificación propuesta por Deer, Howie y Zussman (1963).

En el cuadro de clasificación se marcan con bastardillas las especies que, hasta el presente, han sido halladas en rocas sedimentarias. Además, se agregan las principales características ópticas, que demuestran que todo el grupo se reconoce por bajos índices de refracción, que generalmente son próximos a 1.50. Sin embargo, debe aclararse que la identificación de especies en base a los índices de refracción exige suma cautela, pues se ha observado con cierta frecuencia que a causa de impurezas, distintos grados de hidratación o silicificación, etc., ellos pueden diferir de los tabulados en obras de consulta.

Aparte de esta dificultad, muchas zeolitas tienen grano tan fino que es imposible observarlas microscópicamente. Per estas razones, el reconocimiento de las especies, o aún la presencia de ellas en los sedimentos, sólo puede efectuarse con ayuda de diagramas de difracción con rayos X y análisis termo-diferenciales. La mayor frecuencia de estos minerales que se ha registrado en los últimos años se debe precisamente a la aplicación de esos métodos de investigación.

CASOS REGISTRADOS DE ZEOLITAS EN ROCAS SEDIMENTARIAS

Pasaremos ahora revista, con miras a que el lector se compenetre mejor del problema que tratamos, a la distribución de estos minerales en sedimentos y sedimentitas que hemos hallado en la literatura mundial.

NATROLITA

Sólo parecen conocerse dos ejemplos. Uno es de nuestro país y se debe a Casanova (1931), quien la encontró, como "individuos muy diminutos, en agrega-

CLASIFICACION DE LAS ZEOLITAS

Nombre	Composición	Sistema	n min.	и máx.
I. GRUPO DE LA NA	FROLITA (zeolitas fibrosas)			
1. Natrolita	$\mathrm{Na_{a}\left(\mathrm{Al_{a}Si_{3}O_{10}}\right).2H_{a}O}$	rómb.	1.473	1.496
2. Mesolita	$Na_{2}Ca_{2}(Al_{2}Si_{3}O_{10})$. $8H_{2}O$	mon.	1.504	1.512
3. Escolecita	$Ca (Al_2Si_3O_{48}) . 3H_2O$	mon.	1.507	1.521
4. Thomsonita	NaCa ₂ (Al, Si) ₅ O ₁₀ 2.6H ₂ O	rómb,	1.497	1.544
Gonnardita	Na ₄ Ca (Al, Si) ₄ O ₄₀ 2.6H ₄ O	rómb.	1.497	1.508
6. Edingtonita	$\mathrm{Ba}\left(\mathrm{Al_{s}Si_{s}O_{so}}\right)$, $4\mathrm{H_{s}O}$	tetr.	1.541	1.557
II. GRUPO DE LA HI	CULANDITA-ESTILBITA (zeolitas hojosas)			
7. Heulandita	(Ca, Na,) (Al,Si,O,s) . 6H,O	mon.	1,476	1,512
8. Estilbita	(Ca, Na, K,) (Al, Si, O,s), 7H, O	mon.	1.484	1,513
9. Epistilbita	Ca (Al _a Si _a O ₁₆) . 5H _a O	mon.	1.485	1.519
10. Brewsterita	(Sr, Ba, Ca) (AlaSi,Oss) . 6HaO	mon.	1.510	1.523
11. Dachiardita	(Ca, KaNaa), (AlaSi, Oab) . 14HaO	mon.	1.491	1,499
12. Ferrierita	$(Na, K)_4 Mg_2 (Al_6 Si_{36}O_{79}) (OH)_5$, $18H_9O$	rómb.		48
III. GRUPO DE LA P	HILLIPSITA-ANALCIMA (zeolitas de morfología	isomórfica))	
13. Phillipsita	(Ca, Na, K), (Al, Si, O,,) . 6H, O	mon.	1,483	1.514
14. Harmotoma	$\operatorname{Ba}\left(\operatorname{Al}_{2}\operatorname{Si}_{6}\operatorname{O}_{46}\right)$, $\operatorname{6H}_{2}\operatorname{O}$	mon.	1.503	1.514
15. Chabazita	Ca (Al ₂ Si ₄ O ₁₂) . 6H ₂ O	trig.	1.470	1.494
16. Gmelinita	(Na, Ca) (Al, Si, O,) . 6H, O	trig.	1,474	1.494
17. Levynita	Ca (Al ₂ Si ₄ O ₅₃) . 6H ₂ O	trig.	1.491	1.505
18. Faujasita	(Na, Ca) ,,,, (Al,,, Si,,, O,,) . 16H,O	cúb.		48
19. Analeima	Na (AlSi ₂ O ₀) . H ₂ O	eúb.	1.479	1.493
20. Wairakita	Ca (AlSi ₂ O ₆) . $H_{2}O$	mon.	1,498	1.502
IV. GRUPO DE LA L	AUMONTITA (zeolitas fibrosas, con estructura	todavía des	sconocida)	
21. Laumontita	Ca (Al _* Si _* O _{**}) . 4H _* O	mon.	1.502	1.526
22. Mordenita	(Na,K,,Ca) (Al,Si,O,) . 7H,O	rómb.	1.472	1,487
23. Erionita	(Na, K, Ca, Mg) 4.5 (Al, Si, O, 2) . 27H, O	hexag.	1,468	1.476
24, Gismondita	$Ca (Al_2Si_sO_s) . 4H_{\bullet}O$	rómb,	1,515	1.546
25. Asheroftina	KNaCa (Al ₄ Si ₅ O ₄₈) . 8H ₂ O	tetr.	1.536	1.545
26. Yugawaralita	Ca (Al _o Si _o O ₁₄) . 3H _o O	mon.		

Sinónimos y variedades: Echellita es sinónimo de natrolita; laubanita es una natrolita parcialmente hidrolizada; rhodesita es una thomsonita.

Desmina es sinónimo de estilbita: stellerita y epidesmina son estilbitas con hábito rómbico; clinoptilolita es una heulandita algo más rica en sílice y álcalis.

Offretita es sinónimo de phillipsita; welsita es una variedad de harmotoma rica en (K,Ca); herschelita es una chabazita rica en álcalis.

Leonhardita es una laumontita algo deshidratada; ptilolita es sinónimo de mordenita, al igual que floquita y arduinita.

dos desordenados muchas veces estrellados y bacilares, muy a menudo maclados en cruz", en sedimentos piroclásticos areniscosos del Chubutiano de Pampa de María Santísima (pozo A-1 de Y.P.F., a una profundidad de 400 a 514 metros). El otro caso fue registrado por Merritt y Ham (1941), y luego por Mayes (1947) y Chase (1954), en la formación Tepee Creek (Pérmico o Precámbrico) de Oklahoma meridional, Estados Unidos. Se trata de una asociación de natrolita-analcima desarrollada con calcita, ópalo y óxidos de hierro en una roca conglomerádica.

La génesis de ambas distribuciones no ha sido explicada.

HEULANDITA Y CLINOPTILOLITA

Estas dos especies se hallan íntimamente ligadas y, a juzgar por algunos trabajos recientes (Mumpton, 1960), la clinoptilolita no sería más que una variedad de heulandita algo más rica en sílice y álcalis; las pequeñas diferencias composicionales se reflejan en los índices de refracción y en la birrefringencia, que son inferiores en la clinoptilolita (1.478 y 0.001, respectivamente, para la variedad descripta en Patagonia por Mason y Sand, 1960). Por estas razones, trataremos ambas "especies" conjuntamente.

La heulandita, y en particular la variedad clinoptilolita, es la zeolita que, junto con analcima, se cita con mayor frecuencia en rocas sedimentarias, donde aparece preferentemente como producto de alteración de materiales piroclásticos. La primera referencia que hemos encontrado se debe a Kerr (1931), quien describió heulandita o clinoptilolita —no se establece cuál de ellas— en bentonitas que se hallan asociadas con lutitas marinas y tobas de edad miocena, provenientes de Ventura, California, EE. UU. En 1932, Crawford y Cowles, sobre la base de cálculos químicos consideran que existe una zeolita, posiblemente heulandita, en una bentonita asociada con cenizas riolíticas, areniscas tobáceas y tobas aglomerádicas de la región de Aurora, en Utah, EE. UU.

La primera descripción microscópica de clinoptilolita en rocas sedimentarias se debe a Bramlette y Posnjak (1933), quienes la encontraron en tobas vítreas alteradas del Mioceno marino de Monterrey, California (EE. UU.), y también en bentonitas cretácicas con restos de trizas vítreas frescas de las regiones de Dome, Arizona, y de Pedro, Wyoming, EE. UU. En estas rocas, la zeolita aparece como agregados anedrales o como cristales euedrales que rellenan cavidades. Los autores señalan la posibilidad de que la clinoptilolita tenga amplia distribución en tobas alteradas y sugieren que su formación, a partir del vidrio volcánico, constituye un pasaje intermedio en el proceso conducente a la producción de montmorillonita.

En 1936, Kerr y Cameroon establecen la presencia de heulandita y clinoptilolita —identificadas mediante ravos X en la formación Tehachapi Clay (Terciario superior) del condado de Kern, California, EE. UU. Esta formación es esencialmente arcillosa y está constituida de lutitas tobáceas, tobas y bentonitas; por su buena estratificación y los restos de plantas fósiles se considera que se depositó en aguas poco profundas, posiblemente lagos y lagunas. Las zeolitas reemplazan parcialmente a los vitroclastos y su génesis parece estar vinculada con la formación de montmori-Ilonita.

También de California (Condado de Santa Cruz)) es la referencia siguiente, que se debe a Gilbert y Andrews (1948). Estos autores reconocieron la presencia de heulandita autígena en areniscas friables del Mioceno superior: se la observa en cristales euedrales y como incrustaciones sobre otros minerales, pero en cantidades reducidas que rara vez exceden el 1% de la roca. La génesis de la zeolita se atribuye a la alteración de delgadas capas de cenizas volcánicas

intercaladas con las areniscas, producida a temperaturas bajas. Por otra parte, en 1955, Cobban describió cristales rojos de heulandita o clinoptilolita asociados con fangolitas bentoníticas, areniscas arcillosas, tobas y bentonitas de la formación continental Colorado Shale (Cretácico) de la parte noroccidental de Montana, EE. UU.

En 1958, Weeks, Levin y Bowen mencionan heulandita o clinoptilolita como productos de alteración de areniscas tobáceas de la formación Jackson, del Eoceno de Texas, EE. UU. En el mismo año, Ames, Sand y Goldich reconocieron la presencia de clinoptilolita —asociada con analcima, calcedonia, calcita y yeso— en los famosos depósitos bentoníticos pliocenos de Hector, California, EE. UU. Estos yacimientos son de origen lacustre y están formados de sedimentos tobáceos alterados.

Entre los trabajos más recientes merece especial mención la contribución de Deffeyes (1959), quien además de una prolija búsqueda bibliográfica investigó diversas formaciones mediante métodos de rayos X. Las principales localidades norteamericanas donde encontró clinoptilolita son las siguientes: en rocas macizas grises de grano fino del Plioceno de Idaho meridional; en lutitas negras petrolíferas del Oligoceno de Elko, Nevada, donde forma capas blancas junto con montmorillonita; en capas piroclásticas gruesas, como recristalización de la matriz, del Cenozoico medio de los montes Fish Creek, Nevada; asociada con erionita en sedimentos lacustres constituídos por tobas vítreas, cenizas volcánicas alteradas y fangolitas montmorilloníticas del Plioceno inferior de Nevada central; en sedimentos lacustres, del Mioceno superior del mismo estado, dentro de cenizas volcánicas alteradas en montmorillonita: en asociación con erionita en cenizas volcánicas alteradas que se intercalan en fangolitas bentoníticas del Plioceno inferior de Nevada central, y por último, siempre con erionita, en cavidades de cenizas volcánicas estratificadas de la formación White River (Oligoceno) de Dakota del Sur.

Entre las últimas contribuciones norteamericanas debe citarse la de Regnier (1960), quien encontró heulandita (los datos de difracción de rayos X parecen indicar, en nuestra opinión, que podría tratarse de clinoptilolita) en tobas montmorillonitizadas y silicificadas de formaciones oligo-miocenas, miocenas superiores y pliocenas de Nevada. El autor considera, sobre la base de la presencia de diatomitas y calizas fosilíferas de agua dulce, que las cenizas volcánicas originadoras de las tobas se depositaron en ambiente acuoso, posiblemente lacustre. La heulandita reemplaza a los vitroclastos con agregados aciculares y prismáticos y también se disemina en forma criptocristalina por la matriz. Regnier menciona además la presencia de erionita y de otra zeolita no identificada. Por último, Gibbons et al. (1960) encontraron clinoptilolita, en asociación con cristobalita y montmorillonita, en tobas de la formación Oak Spring (Terciario) de Nevada. Los autores atribuyen la zeolitización a la acción de aguas subterráneas normales.

De esta reseña podría suponerse que los Estados Unidos, y en particular California y Nevada, tienen el honor de ser una región privilegiada por la abundancia de heulandita-clinoptilolita. Sin embargo, existen otras zonas donde estas zeolitas han sido registradas con cierta frecuencia. Específicamente, dos son los países donde su presencia ha sido confirmada: Nueva Zelandia y la Argentina.

En el primero de ellos, Coombs (1950, 1952, 1954, 1958, 1959) ha identificado clinoptilolita en asociación común con analcima, más raramente con laumontita. En su trabajo de 1954, este autor la estudió por medios ópticos, roentgenográficos y químicos en las grauvacas y tobas triásicas de Southland; la zeolita reemplaza a las trizas de

vidrio volcánico bajo la forma de penachos fibrosos implantados en los bordes. Las fibras, que pueden estar teñidas por precipitados de óxidos de hierro, miden alrededor de 0,02 mm de largo y por su bajísima birrefringencia pueden confundirse con un mineral isótropo. Además, hay impregnaciones de clinoptilolita en la matriz. En 1958, el mismo autor comunica la presencia de esta especie en sedimentos varvados derivados de cenizas desvitrificadas de las cercanías de Seaham. Nueva Gales del Sur (Australia) y en 1959, en el distrito de Mossburn, Nueva Zelandia, donde tanto clinoptilolita como heulandita forman gran cantidad de capas zeolíticas estratificadas. Debe hacerse notar que las rocas piroclásticas neocelandesas, de cuya alteración provienen las zeolitas, se han depositado en ambiente marino como sedimentos del llamado geosinclinal.

En la Argentina, las referencias sobre heulandita - clinoptilolita son relativamente frecuentes, particularmente si se tiene en cuenta que las investigaciones por medio de rayos X sólo han comenzado a emplearse con cierta regularidad en el último lustro. La primera mención que hemos hallado en la literatura se debe a Casanova (1931), quien describió pequeños cristales de heulandita rosada en una arcilla litoide gris verdosa del Chubutiano: la muestra rocosa fue extraída a unos 1118 m de profundidad del pozo A 1 de Y.P.F., situada en la Pampa de María Santísima. Chubut.

Por su parte, en 1944, Zuffardi menciona al pasar la presencia de heulandita secundaria en una toba porfírica (complejo porfírico) de la margen septentrional del lago Argentino (Santa Cruz).

Fuera de estas noticias fragmentarias, el hallazgo más importante se debe a González Bonorino (1944), quien describió heulandita sedimentaria de la región de río Foyel, Río Negro. La zeolita se encuentra en areniscas friables que se hallan intercaladas con bentonitas en los depósitos fluviales a torrenciales de Santacruceño - Colloncurence. En las cercanías de Norquincó la heulandita as abundante y forma un cemento de cristales pequeños (unos 0,030 milímetros) con hábito romboidal; en otros casos, es un componente rare y se presenta en cristales euedrales tabulares. Como acompañante de la zeolita hay siempre un poco de montmorillonita. Por este motivo, y por la ausencia de señales de acción hidrotermal, el autor concluye que la heulandita deriva de la alteración del vidrio volcánico por soluciones alcalinas.

La última mención sobre heulandita sedimentaria argentina, en este caso la variedad clinoptilolita, se debe a Mason y Sand (1960) y proviene de la serie de Sarmiento (Eoceno) de Cañadón Hondo, Chubut. La zeolita, que está acompañada de ópalo y montmorillonita, forma una capa blanquecina de unos 6-8 cm de espesor intercalada en arcillas bentoníticas. La clinoptilolita, que ha sido muy bien estudiada por vía óptica, rayos X y análisis termodiferencial, puede ser compacta y con fractura concóidea o bien granular y asociada con ortoclasa. Los autores atribuyen su génesis a la alteración de vidrio volcánico fino, de menos de 20 micrones de diámetro.

ESTILBITA

Su presencia ha sido mencionada (Bloomer, 1937) en un conglemerado de Virginia, EE. UU., en el que rellena cavidades y forma incrustaciones sobre los fenoclastos. Su origen no es claro, pero aparentemente se debería a soluciones hidrotermales provenientes de intrusiones cercanas.

Por su parte, Coombs (1954) la encontró en fracturas de diaclasas en las grauvacas de North Range, Nueva Zelandia, bajo la forma de pequeñas tab!illas, y también (1958) en grietas de sedimentos varvados piroclásticos, en un caso asociada con leonhardita.

EPISTILBITA

La única referencia que conocemos es la de su presencia en una fangolita cámbrica (Hey y Mourant, 1933).

PHILLIPSITA

Es la primera zeolita que fue descripta en ambientes sedimentarios, pues se la encontró en cantidades apreciables (hasta el 20 %) en el fango rojo abisal de los océanos Pacífico e Indico. En las muestras estudiadas (Murray y Renard, 1891), que fueron extraídas por la famosa expedición del Challenger, la phillipsita tiene tamaño microscópico y a menudo presenta su maclado característico. Su formación se atribuyó a descomposición de materiales volcánicos.

Más modernamente, Young (1939) informó sobre la presencia de esta zeolita, con características similares a las descriptas por Murray y Renard, en fondos calcáreos abisales de las proximidades de las islas Bermudas. En todas las muestras hay abundancia de partículas finas de vidrio volcánico y por ello Young concluye que la phillipsita se originó por descomposición de este material en el mismo fondo marino. Por otro lado, Goldberg v Arrhenius (1958) la han vuelto a mencionar en los sedimentos pelágicos del Pacífico, a profundidades variables entre 4.000 y casi 5.000 m. Se considera que, en estos ambientes, la zeolita se formó a temperaturas muy cercanas a 0° C.

La última referencia sobre phillipsita en sedimentos marinos se debe a Zen (1959), quien observó pequeños cristales de hábito tabular en los fangos abisales extraídos frente a las costas de Perú y Chile, a profundidades que varían entre 4.500 y casi 6.000 m. La identificación se confirmó además por difractogramas de rayos X.

Si bien esta zeolita parece característica de ambientes marinos profundos, su presencia en depósitos continentales es una verdadera "rareza". La única cita que hemos encontrado se debe a Deffeyes (1959), quien pudo identificar con rayos X una asociación de philipsita, erionita y clinoptilolita en sedimentos tobáceos lacustres del Plioceno-Pleistoceno de varias localidades de Nevada, Estados Unidos.

HARMOTONA

Sólo se la ha mencionado, en asociación con caolinita y haloysita, en bauxitas de los montes Urales, Rusia (Polyanin, 1938).

GMELINITA

La única referencia en la literatura es de nuestro país y se debe a González Benorino (1944), quien la encontró en una toba brechosa dacítica que forma parte de la llamada Serie Andesítica (Infraterciario?), de la región del valle del Alto Río Chubut (Río Negro). La gmelinita se halla en venas abundantes que pueden constituir más del 60 % de la roca. En esas venillas, la zeolita se implanta en las paredes como fibrillas de 0.02 mm de longitud o forma prismas fibrosos o estriados ligeramente más largos. Según González Bonorino, la zeolitización de la toba se debería a soluciones hidrotermales que ascendieron por grietas y provocaron, además, una silicificación del material.

FAUJASITA

Sólo ha sido citada por Tyrrell y Peacock (1926) como producto de alteración, junto con analcima, de tobas palagoníticas de Islandia.

ANALCIMA

A juzgar por los datos disponibles en la literatura, esta zeolita, junto con heulandita-clinoptilolita, es una de las más frecuentes y abundantes en ambientes sedimentarios, y las descripciones de ella se han multiplicado en los últimos años.

En los Estados Unidos, además de las referencias citadas en un trabajo anterior (Teruggi, 1962), hemos encontrado o han aparecido otras más. Keller (1953) la menciona para el Triásico de Utah, en una formación equivalente a la Popo Agie de Wyoming, que había estudiado en 1952. Para el mismo Estado, hay una mención de Tourtelot (1946) relativa a la presencia de analcima en la formación Tepee Trail (Eoceno), constituída de lutitas petrolíferas, capas carbonosas y estratos analcimíferos verdes. En 1952, Heady la determina mediante estudios con rayos X en las lutitas portadoras de petróleo del estado de Colorado.

Con respecto a la famosa formación Green River (Eoceno) de Utah, Colorado y Arizona, que fuera estudiada por Bradley (1929) y Dane (1954), ha suministrado una gran cantidad de raros minerales sedimentarios. Milton y Eugsten (1960) destacan otra vez la importancia de la analcima en ese conjunto, y también (Milton et al., 1960) que la zeolita forma capas de varios pies de potencia. Señalan también que en muchas zonas de grano fino, en las cuales la zeolita no se observa microscópicamente, los diagramas de rayos X demuestran que se halla presente. En cuanto a su origen, se inclinan por la teoría de que ha derivado de alteración de cenizas volcánicas, y no de arcillas como sospechaba Keller (1952).

Un trabajo de importancia es el de Van Houten (1962), que describe "grandes cantidades" de analcima sedimentaria, asociada con carbonatos, en argilitas de la formación Lockatong (Triásico superior) de Nueva Jersey y Pennsylvania. Los sedimentos son de origen lacustre y la zeolita se habría originado por acción de aguas sódicas sobre arcillas coloidales.

Al referirnos a natrolita y clinoptilolita, hemos citado los casos en que la analcima se encuentra asociada con estos minerales. Pero en los Estados Unidos se han descripto dos asociaciones de analcima con depósitos carbonosos. En una de ellas (Foster y Feicht, 1946), la zeolita, identificada por vía óptica y rayos X, se presenta en cristales tabulares delgados en grietas dentro del carbón de Pittsburgh, Virginia del Oeste. En la segunda (Rosendal, 1956), aparece como diseminación o como relleno de grietas en un lignito intercalado en lutitas grises paleocenas de Dakota del Sur; según este autor, su génesis se explicaría por alteración de una capa de cenizas volcánicas que se encuentra a unos treinta metros por encima del horizonte carbonoso, hasta donde habría migrado transportada en solución por aguas subterráneas.

Fuera de los Estados Unidos, el país con mayor número de menciones de analcima sedimentaria es la Unión Soviética, donde se la ha registrado en rccas paleozoicas, mesozoicas y cenozoicas. Al parecer, la primera cita es de 1938 (Avdusin; en Dzotsenidze y Skhirtladze, 1953), y en ella se destaca que la analcima es autígena y constituye el cemento de areniscas de la región de Urales-Embesk. En 1940, Rengarten la encontró también autígena, como pequeños cristales dentro de un cemento de yeso y calcita, en areniscas pérmicas con materiales volcánicos alterados de la zona de Kirov, y posteriormente, en 1950, esta vez en asociación con laumontita, en sedimentos devónicos del Cáucaso. En 1953, Boldyreva la vuelve a mencionar para la región del río Ural, donde aparece en calizas, margas y areniscas polimícticas del Pérmico superior. La zeolita, identificada por medios ópticos y roentgenográficos, forma lentes de poco espesor, rellena grietas y cavidades o reemplaza conchillas fósiles. Boldyreva señala que, con anterioridad a su trabajo, la analeima había sido tomada por ópalo o fluorita; esto tiene interés, pues uno de nosotros (Teruggi, 1962) señaló el peligro de confundirla con ópalo en descripciones petrográficas corrientes.

También en 1953, Dzotsenidze y Skhirtladze señalan la presencia de analcima autígena en sedimentos marinos portadores de carbón de la zona de la bahía de Batún; la zeolita, cuya génesis se explica por halmirólisis, forma cristales de hasta 0.15 mm de largo que se desarrollan esferulíticamente en torno a núcleos de haloysita o se disemina en abundancia (hasta el 80 % de la roca) en una matriz arcillo-carbonosa. En 1954, Buryanova encontró en Tuva (Manchuria septentrional) afloramientos de sedimentitas analcimíferas — con hasta 35 % de este mineral intercaladas en limolitas y areniscas fosfáticas; la zeolita aparece en una base constituida además por laumontita. fluorita, calcita y cuarzo. Las últimas referencias que hemos hallado en la literatura rusa a nuestra disposición se deben a Kolbin y Pimburgskain (1955). quienes la hallaron junto con laumontita en sedimentos del monte Bogdo-Ola. y a Dzotsenidze *et al.* (1956), quienes la describen en el cemento, a veces con desarrollo esferulítico, de lutitas y areniscas portadoras de carbón del Jurásico de Georgia occidental.

Hasta el presente, sólo hemos encontrado dos menciones sobre analcima sedimentaria en el continente africano. La primera (Joulia et al., 1958) se refiere a una formación de unos 20 m de potencia y gran extensión (unos 10.000 km²) del Sahara central. Las rocas componentes son verdaderas analcimolitas sedimentarias que, en opinión de los autores, se habrían originado por alteración de materiales piroclásticos, o de sus arcillas derivadas, por la acción de soluciones sódicas. La segunda referencia se debe a Vernet (1961), quien halló, mediante estudios con rayos X, abundante montmorillonita y cantidades subordinadas de illita y analcima en la serie de Stenleyville (Jurásico superior) del antiguo Congo belga, constituída de areniscas y lutitas en parte petrolíferas. El autor cree que los minerales arcillosos y la zeolita provienen de la alteración de detritos volcánicos.

Al ocuparnos de heulandita-clinoptilolita hicimos alusión a los trabajos de Coombs (en particular los de 1950, 1952 y 1954), donde se señala la presencia de estas zeolitas y de analcima en grauvacas y tobas del geosinclinal de Nueva Zelandia. Del mismo país, esta vez en el distrito de Catlins, Speden (1956) describió reemplazos de plagioclasas básicas por heulandita y analcima en sedimentitas jurásicas. Como dato de interés puede agregarse que la wairakita, el equivalente cálcico de la analcima, fue encontrada por Steimer (1956) en areniscas, brechas tobáceas y tobas vítreas de Nueva Zelandia, pero su origen se atribuye a la acción de trúidos alcalinos hidrotermales.

En la Argentina, aparte del extraordinario desarrollo de analcima en el Chubutiano del río Senguerr (Teruggi, 1962), se han encontrado otras referencias. Así, Yussen (1935) describió analima al efectuar un estudio petrográfico de las muestras del pozo Y.P.F. 1 de la zona de Cacheuta, Mendoza. Según esta autora, entre 0 y 250 m de profundidad, la zeolita es escasa y se halla en arcillas y areniscas pardas, junto con yeso y calcita; entre 250 y 335 m se hace algo más frecuente, en areniscas y arcillas rojas; y por fin, entre 604 y 700 m se torna abundante en arcillas oscuras, grises y verdes. Los terrenos con analcima corresponden al Terciario medio-superior y al Triásico. Por su parte, y para la misma región, Baldwin (1944), sobre la base de informes inéditos de Yussen de Campana, manifiesta que en las tobas densas de colores verdes, grises y violetas del Víctor oscuro (Triásico superior) se encuentran areniscas compuestas de cristales de analcima, derivada de la alteración de tobas.

En forma general, y sin dar detalles, Casanova (1939) es la primera autora que señala el hecho de que la analcima

es muy abundante en sedimentos diversos, especialmente en areniscas de las cuales forma el cemento. Cita como analcimíferas las siguientes formaciones: tobas del Terciario superior de Salta y areniscas y tobas del Rético de los pozos de Tupungato y Cacheuta, Mendoza. No se suministra ningún dato sobre la posible génesis de estas analcimas, pero la autora expresa que debe ser hidrotermal. Por último, en 1946, González Bonorino cita con dudas la posible presencia de esta zeolita en venas de una toba cristalina, de la serie porfírica, de las proximidades de Esquel, Río Negro.

Vilela (1952) por su parte menciona la presencia de cristales de analcima abundantes como cemento en tobas moradas del Chubutiano del C^o Melilián (Chubut).

El último hallazgo de analcima sedimentaria se debe a Bossi v Siegel (1963). en su estudio de la fracción arcillosa de la formación Río Salí .del Terciario de Tucumán. En una asociación variable de illita-montmorillonita, encontraron que, según los difractogramas de rayos X, hay además cantidades apreciables de analcima, que aparece en casi el 80 % de las muestras. La frecuencia de la zeolita aumenta hacia el sector medio superior de la formación, donde se asocia con una capa blanco-verdosa de aspecto einerítico. Como además comprobaron la presencia de yeso, calcita colítica y sales solubles, estos autores concluyen que la analcima se ha formado en ambiente salino, con clima de tipo árido a semiárido.

LAUMONTITA (Y LEONHARDITA)

La laumontita, de la cual la leonhardita constituye una variedad parcialmente deshidratada, ha sido citada en diversos lugares, como ya hemos visto cuando tratamos clinoptilolita y analcima. Pero además de esos ejemplos se conocen otros más, que ahora consideraremos.

En los Estados Unidos la menciona per primera vez Shannon (1921) bajo la forma de venas que atraviesan una roca no muy bien determinada, "una arcilla arenosa compacta pero algo friable de color grisado rosáceo", proveniente de Wolf Creek, Montana. Treinta años después (1951) Gilbert comprobó su presencia por medios ópticos y roentgenográficos en el cemento de areniscas cretácicas (?) del condado de Mendocino, California. Poco después (1955). Kaley y Hanson la hallaron junto con leonhardita en el cemento de areniscas feldespáticas miocenas, extraídas a unos 3.000 m de profundidad en una perforación del valle de San Joaquín, California. La última mención se debe a Heald (1956) quien encontró laumontita como relleno de grietas y poros, como reemplazos de feldespatos potásicos y como rebordes de micas en arcosas fluviales triásicas de Connecticut. Se supone que la zeolita se originó por soluciones hidrotermales provenientes de diabasas cercanas.

En Rusia, aparte de las citas ya comentadas, debe destacarse que Buryanova (1956) ha vuelto a encontrar laumentita autígena en Tuva, Siberia meridional, y que Kossovskaya y Shutov (1955) comprobaron también su presencia en el cemento de sedimentos cretácitos de la región del geosinclinal de Verkhoyansk, en Siberia nororiental.

En Nueva Zelandia, Hutton (1949) mencionó que laumontita y leonhardita eran comunes en las grauvacas de ese país y atribuyó su formación a acciones metamórficas de bajo grado. Coombs. cuyos importantes trabajos ya hemoε comentado, destaca en 1954 que en el North Range esa zeolita es el producto más importante de alteración del vidrio volcánico de rocas tobáceas y que su génesis es posterior a la de heulandita v analcima. En las rocas neocelandesas. la laumontita puede presentarse como cemento, pero también como reemplazo de plagioclasas y de conchillas de lamelibranquios.

MORDENITA

En los Estados Unidos la señaló únicamente Wanless (1922) en el Oligoceno de Dakota del Sur, pero hemos visto que Deffeyes (1959) demostró que se trataba de una mezcla de clinoptilolita y erionita.

Los rusos son los únicos investigadores que han comunicado repetidamente la presencia de esta zeolita en una variedad de sedimentos que van en edad del Pérmico al Terciario. Así, Rengarten (1945) ha descripto pequeños cristales prismáticos intersticiales en depósitos arenesos marinos del Cretácico y Paleoceno de los flancos orientales de los montes Urales. En 1950, Bushinsky encuentra diminutos cristales de mordenita, en asociación con ópalo, calcedonia y glauconita, en los sedimentos marinos cretácicos y paleocenos de Rusia sudoriental. Por último, Vasilev, Kolbin y Krasnova (1957) la describen en margas, limolitas y calizas marinas del Jurásico, Cretácico y Paleoceno de Ucrania occidental.

Hay también dos menciones de mordenita en asociación con analcima. Una es de Vasilev (1954), quien encontró las dos zeolitas en arcillas arenosas marinas del Mesozoico - Cenozoico de la cuenca inferior del Volga, asociadas a calcita, dolomita, yeso, glauconita y fosforita. La otra es de Ermolova (1955), que las halló muy difundidas en areniscas y limolitas del Oligoceno-Mioceno de Transcaucasia.

Los trabajos de los autores rusos no están acompañados de datos de rayos X. Por este motivo, y además por algunas descripciones microcópicas de las especies, Coombs et al. (1959) y Deffeyes (1959) se inclinan a suponer que posiblemente se trate de clinoptilolita y no de mordenita.

En el Japón, Hayashi y Sudo (1957) han identificado con seguridad finas hebras de mordenita en arcillas bentoníticas de origen tobáceo. Si bien los autores consideran que la zeolita deriva de alteración de material piroclástico, sostienen que han intervenido soluciones hidrotermales.

ERIONITA

Esta zeolita fue descripta originariamente (Eakle, 1898) en grietas de tobas riolíticas de Baker, Oregon (EE. UU.). La localidad tipo fue reestudiada por Staples y Gard (1959), quienes encontraron que la erionita se presenta en realidad bajo la forma de venas paralelas a la estructura eutaxítica de la toba, que es una ignimbrita.

Al ocuparnos de clinoptilolita y mordenita hemos destacado que las investigaciones de Deffeyes (1959) han demostrado la frecuente asociación de esas especies con la erionita. Por lo demás, no se ha reconocido esta zeolita más que asociada con otras.

ORIGEN DE LAS ZEOLITAS DE ROCAS SEDIMENTARIAS

La revisión bibliográfica anterior ha puesto de manifiesto, sin duda alguna, la frecuencia con que las zeolitas vienen registrándose en rocas sedimentarias variadas. Debemos ocuparnos ahora, para completar el panorama, de la génesis de estos minerales, para los cuales se han formulado tres grandes tipos de procesos formadores:

- 1. Hidrotermales.
- 2. Sedimentarios.
- Diagenéticos submetamórficos a metamórficos.

Consideraremos cada uno de éstos, en el orden citado.

Procesos hidrotermales.

Son los que inmediatamente imaginamos como responsables de la formación de zeolitas. Su importancia está abonada por numerosas observaciones que han demostrado que en las regiones donde hay actividad hidrotermal (geyseres, fumarolas, fuentes termales, etc.) se produce la zeolitización de las rocas afectadas por las aguas mineralizadas y calientes. En realidad, las amígdalas zeolíticas de basaltos y vulcanitas afines son en última instancia una manifestación de estos proceso, al igual que las alteraciones de algunos depósitos minerales (sirva de ejemplo la zeolitización de los yacimientos de cobre de Michigan, EE. UU., estudiada por Broderick en 1929).

La bibliografía sobre depósitos zeolíticos hidrotermales es muy voluminosa, por lo que nos limitaremos aquí a aquellos casos que tienen relación con su presencia en sedimentitas. Ya en 1879, Daubrée descubrió que en las cañerías de los baños romanos de Plombières y otras localidades francesas se habían depositado chabazita, phillipsita y natrolita por acción de las aguas termales que salen a temperaturas máximas de 70° C. En 1900. Weed describió una asociación de estilbita, calcita, cuarzo y ópalo en venas relacionadas con las termas de Boulder, Montana, que tienen 73° C. Por su parte, Fenner (1936) puso de manifiesto que en Parque Nacional de Yellowstone la formación de clinoptilolita y analcima tiene lugar cuando las soluciones hidrotermales actúan entre 125 y 155° C.

Estos pocos datos sirven para dar una idea de las temperaturas formadoras de zeolitas. Pero, aparte de esta cuestión, las observaciones de campo parecen indicar que la zeolitización de sedimentitas por acción hidrotermal está condicionada por la presencia de vidrio volcánico o de sus productos arcillosos de alteración. Dicho de otra manera: las soluciones calientes zeolitizan las rocas sedimentarias siempre que posean cantidades apreciables de vidrio volcánico que, como es natural, sólo se encuentra en ellas bajo la forma de trizas provenientes a su vez de cenizas volcánicas. De no existir el componente piroclástico, la formación de zeolitas se dificulta, o, si aparecen, se concentran en espacios libres reales o virtuales (cavidades, poros, vesículas, grietas, planos de diaclasa, etc.), por donde han migrado y actuado las soluciones. En cambio, si las zeolitas reemplazan componentes de las. sedimentitas, o forman el cemento de ellas, debe considerarse que existió allí. o en las cercanías, una relativa abundancia de material vítreo. Prácticamente toda la bibliografía sobre zeolitas hidrotermales de rocas sedimentarias demuestra que la sustancia original era piroclástica; así, por ejemplo, la yugawaralita fue hallada en una toba andesítica modificada por una fuente termal (Sakurai y Hayashi, 1952). En base a estas consideraciones estimamos que debe esperarse la aparición de zeolitas de origen hidrotermal en todo tipo de tobas (vítreas, cristalinas, líticas e ignimbríticas), tufitas, brechas, areniscas, grauvacas, pelitas tobáceas y sus derivados de descomposición.

La alteración hidrotermal de sedimentitas piroclásticas ha sido muy bien estudiada por Steiner (1955), quien ha sacado buen provecho de las magníficas oportunidades para la observación que brinda el territorio neocelandés. Según este autor, en tobas y brechas ácidas—o en fangolitas y argilitas derivadas de ellas— las soluciones calientes saturadas de sílice producen una zonación que, en orden de actividad creciente, sería como sigue:

- Zona del lavado ácido superficial: caracterizada por la formación de caolinita, alunita y ópalo.
- Zona de argilización: el vidrio volcánico es transformado en arcillas montmorilloníticas. Las plagioclasas pueden estar reemplazadas por calcita.
- 3) Zona de zeolitización: ésta se sobreimpone sobre la zona de argilización y está caracterizada por una región superior con mordenita y heulandita subordinada, y una inferior con wairakita y a veces laumontita.

- Zona de feldespatización: está caracterizada por albita o adularia que reemplazan a las plagioclasas básicas.
- Zona de hidromica: las plagioclasas son reemplazadas por este mineral.

Esta zonación hidrotermal de rocas piroclásticas está ligada con la profundidad a que han actuado las soluciones. La hemos transcripto aquí porque consideramos que puede resultar de interés para el geólogo que debe tratar estas cuestiones.

Pero aparte de este aspecto, tiene gran importancia la posible secuencia de formación de las distintas especies de zeolitas. Para este fin se aplica generalmente la llamada "regla de Cornu" (1908), autor que estableció que estos minerales cristalizan, con temperaturas decrecientes de las soluciones formadoras, en un orden que corresponde a la hidratación creciente. Esta regla ha sido revisada modernamente en base a otras características de las zeolitas, en especial la relación Al:Si y el índice de energía (Kostov, 1960). El orden de formación que da este autor para las especies principales, de las temperaturas más bajas a las más altas, es el siguiente:

- 1. Mordenita
- 2. Estilbita
- 3. Heulandita
- 4. Epistilbita
- 5. Chabazita
- 6. Laumontita
- 7. Escolecita
- 8. Gismondita
- 9. Thomsonita

Este orden teórico puede ser modificado localmente, en particular por la disponibilidad de sílice libre, pero en general parece funcionar bastante bien. Así, en las amígdalas de los basaltos tholeiíticos de Brasil meridional. Mason y Greenberg (1954) encontraron que la secuencia era mordenita-heulandita-estilbita; en los basaltos de Antrim, Irlanda, Walker (1960) describió la siguiente serie de zeolitas amigdulares: (estilbita - heulandita) - (analcima - natrolita) - (chabazita-thomsonita) - (gismondita).

Retornando a la cuestión de las zeolitas de rocas sedimentarias, es de esperar que las aguas hidrotermales depositen de preferencia aquellas especies que se forman a bajas temperaturas. La analcima no figura en la lista de Kostov, pero los datos de su asociación en el campo indicarían que ocupa una posición cercana a la de la heulandita.

Creemos que está suficientemente probado que pueden originarse zeolitas en rocas piroclásticas por la acción de soluciones hidrotermales. Para citar un caso de nuestro país —son numerosos los ejemplos que hemos registrado en la revisión bibliográfica—, González Bonorino (1944) atribuye esta génesis a la gmelinita del valle del Alto río Chubut. De esto se deduce que, cuando se encuentre una formación sedimentaria zeolitizada, el investigador debe actuar con cautela y determinar si en la región en estudio existen señales de actividad hidrotermal, presente o pasada. En casos de ambigüedad, la zonación y el orden de cristalización que hemos descripto pueden resultar de utilidad. Estas precauciones son indispensables antes de asignar a estos minerales cualquiera de los otros dos orígenes.

Las zeolitas hidrotermales de las rocas sedimentarias son independientes de las condiciones ambientales que predominaron en el momento de formación del depósito que las contiene. Carecen por lo tanto de valor diagnóstico desde el punto de vista paleoecológico y paleoclimático. En este aspecto, son mucho más promisorias las zeolitas de origen sedimentario sensus stricto que consideraremos de inmediato.

Procesos sedimentarios

En este conjunto de procesos se interpreta que las zeolitas se han originado como resultado de reacciones entre líquidos y sólidos, como en las teorías anteriores, pero los primeros provienen del propio ambiente de sedimentación y no han sido introducidos desde afuera.

Aunque las teorías sobre esta génesis derivaron de observaciones de campo en regiones totalmente desprovistas de actividad hidrotermal, en última instancia se apoyan en dos comprobaciones efectuadas en ambientes distintos: presenciade cristales de phillipsita en fangos abisales (Murray y Renard, 1891) y de analcima en un barreal cuaternario (Ross, 1928). La importancia de estos dos hallazgos estriba en el hecho de que, por haberse comprobado la formación de zeolitas en condiciones normales de sedimentación, quedó eliminada o perdió importancia la barrera térmica erigida por las experiencias de laboratorio, que requerían temperaturas superiores a los 100°C, y a veces cercanas a los 300° C, para la síntesis de estos minerales. Para el caso concreto de la phillipsita, la temperatura de formación se consideró muy cercana a 0° C, que es la de las aguas oceánicas abisales.

Asentado que algunas zeolitas pueden formarse en las condiciones térmicas normales de la superficie terrestre, los numerosos casos que hemos sintetizado en las páginas anteriores suministran elementos de juicio para determinar, dentro de lo posible, bajo qué circunstancias cabe esperar su generación.

La bibliografía mundial pone de manifiesto, como primera conclusión, que las zeolitas sedimentarias van prácticamente siempre asociadas con cenizas volcánicas. Para esto no es necesario que estos productos formen capas independientes, sino que basta con que el material piroclástico esté presente como componente más o menos abundante. Por lo tanto, cualquier roca tobácea (toba, tufita, ciertas grauvacas, etc.), puede ser el punto de partida para la formación de estos minerales.

En la mayoría de los casos descriptos, la relación entre los componentes piroclástico y zeolítico es bastante clara, pero hay, sin embargo, ocasiones en que es difícil de establecer. Esto sucede cuando las zeolitas se encuentran en rocas arcillosas cuya ascendencia no se puede determinar. Pero aún en estos ejemplos dudosos hay generalmente una asociación de zeolitas-bentonitas, lo que autoriza a suponer que se ha originado por descomposición montmo. rillonítica del vidrio volcánico. realidad, zeolitas y montmorillonoides van casi siempre de la mano, lo que ha inducido a algunos autores (en especial Bramlette y Posnjak, 1933; Kerr y Cameroon, 1936) a considerar que la zeolitización de las cenizas es un estadio intermedio en su proceso de alteración arcillosa. Esta interpretación debe ser tomada con cautela, a nuestro juicio, pues es manifiesto que la montmorillonitización es un fenómeno mucho más universal que la zeolitización y si ambas marchan juntas a veces ello debe atribuirse a condiciones particulares que es necesario tener en debida cuenta.

Aceptado en principio que el vidrio volcánico sería la sustancia madre de las zeolitas, hay un acuerdo casi general entre los autores que se han ocupado de este problema — particularmente Stringham (1952) y Noll (1936) — de que se requiere además un medio alcalino, preferentemente sódico. Las razones para esta interpretación son fáciles de comprender desde el punto de vista químico: el vidrio original debe ser hidrolizado e hidratado, con pérdida de las bases (Fe, Mg, Ca) y enriquecimiento en álcalis. Esto es estrictamente cierto para analcima y phillipsita, cuyos contenidos respectivos de sodio son de 13 % y algo más de 10 %; pero otras especies, en particular heulandita-clinoptilolita (Na2O: de 1,15 a 2,95 %;

K₂O: de 0,3 a 2,74 %) y erionita (con alrededor de 1,6 % de álcalis) no requerirían introducción de soda y/o potasa, por lo que podrían derivar de un vidrio ácido mediante lixiviación de bases y pérdida de sílice.

En este aspecto, debe destacarse que las zeolitas que aparecen con mayor frecuencia en rocas sedimentarias (analcima, phillipsita, heulandita y erionita) son todas alcalinas; las especies cálcicas como la laumontita, si bien han sido descriptas se interpretan desde un punto de vista genético diferente (véanse: Procesos diagenéticos submetamórficos).

De cualquier modo que sea, es evidente que la conversión del vidrio volcánico en zeolitas requiere la participación de agua. Por este motivo, y apoyados en criterios estructurales y paleontológicos de las rocas, la mayoría de los autores considera que la zeolitización es un fenómeno propio de ambientes subácueos. Las pruebas geológicas son muy concluyentes en este sentido y por ello estimamos que esta interpretación ha de ser correcta para la mayoría de los casos. Sólo resta estudiar, con cierto detalle, los tipos ambientales que pueden conducir a la zeolitización.

Es indudable que la formación de zeolitas muy alcalinas sólo puede producirse en presencia de soluciones ricas en soda o potasa, en especial la primera. Dos tipos de ambientes poseen aguas con esas sustancias en cantidad:

- a) el marino (y posiblemente el parálico)
- b) el lacustre o palustre de regiones áridas o semiáridas.

En contra de lo que tal vez podría esperarse, nuestra revisión bibliográfica ha puesto de manifiesto que son más frecuentes las formaciones zeolitíferas continentales que las marinas. Estas últimas predominan al parecer en Rusia y Nueva Zelandia, pero casi todos los ejemplos norteamericanos y la totalidad de los argentinos corresponden a las primeras. La aparente menor abundancia de zeolitas formadas en ambientes marinos podría deberse a que quizás no hayan sido muchos los lugares donde se han acumulado grandes cantidades de cenizas volcánicas; el geosinclinal neocelandés parece ser el ejemplo más grandioso de este tipo de sedimentación. Con todo, es posible que se encuentren zeolitas en otros lugares: el Atlántico sur, en las proximidades de las costas argentinas, podría ser uno de los sitios favorables, pues se ha demostrado (Teruggi, 1954; datos no publicados de las campañas del buque oceanográfico Vema) que predominan los fangos terrígenos de naturaleza piroclástica.

Las zeolitas de origen marino, aunque resultaron más abundantes de lo que se estima actualmente, tienen menor interés para la paleoecología que las continentales de tipo lacustre-palustre, pues para que éstas se formen se requieren cuerpos de aguas alcalinas. Las condiciones de alcalinidad sólo se alcanzan en ambientes áridos o semiáridos donde, en las partes deprimidas. ce producen acumulaciones hídricas bajo la forma de lagunas, pantanos y barreales, permanentes o temporarios. La fuerte evaporación en estas cuencas sin desagüe provoca la creciente alcalinidad de las aguas, con predominio de sulfatos, bicarbonatos y carbonatos, principalmente de sodio, derivados del lavado por lluvias ocasionales de las rocas cir-Estas sales concentradas reaccionarían con las cenizas volcánicas caídas intermitentemente en los cuerpos de agua y determinarían la zeolitización del vidrio volcánico, con la consiguiente liberación de sílice, que muy a menudo participa en el ciclo diagenético. La presencia de analcima autígena en barreales cuaternarios es la más fuerte prueba en favor de esta teoría (Ross, 1926).

Creemos, en base a toda la evidencia acumulada hasta el presente, que esta génesis de las zeolitas en sedimentos piroclásticos continentales es esencialmente correcta. Por lo tanto, estimamos que las especies ricas en álcalis principalmente la analcima, ya que la phillipsita parece hallarse restringida a fondos abisales - son indicadoras de ambientes lacustres o palustres y de condiciones de alcalinidad de sus aguas, lo que en última instancia se debe a circunstancias climáticas de aridez o semiaridez. En esta interpretación, el valor de la analcima como indicador ambiental sería muy grande. Las dos formaciones con desarrollo espectacular de analcima autígena, la Green River de Estados Unidos y el grupo Chubutiano de Patagonia, se explican perfectamente según esta interpretación, con excelente ajuste de los datos litológicos y paleontológicos. Algunos autores, particularmente Rengarten (1950) y Van Houten (1962), consideran además que la formación de zeolitas requiere períodos de oxidación, o sea que la laguna o pantano debe desecarse intermitentemente. con lo que se convierte en un barreal. El autor ruso manifiesta además que estas fases de oxidación deben verificarse en los sedimentos marinos como condición imprescindible para la formación de zeolitas. Aunque esta interpretación del barreal, o de mud-flat en el caso de ambientes litorales, no está del todo confirmada, para las asociaciones zeolíticas continentales parece ser una posibilidad que concuerda bien con muchos ejemplos estudiados.

Menos valiosas como indicadores ambientales parecen ser las zeolitas con contenido más bajo en álcalis, como heulandita y erionita, pues si bien nada se opone a que se formen en ambientes similares a los anteriores, pueden también generarse en cuencas de aguas dulces. Deffeyes (1959) ha señalado esta posibilidad y, sobre la base de investigaciones realizadas por Hovestadt (1902), manifiesta que el agua pura reacciona con el vidrio e intercambia iones de hidrógeno por sodio y potasio, con lo que se hace alcalina y con ello aumenta su capacidad para disolver sílice. Por esto. mediante hidrólisis del vidrio volcánico se generarían condiciones de alcalinidad que son independientes del ambiente sedimentario. Esta posibilidad no debe perderse de vista cuando se investiguen sedimentitas zeolitíferas y obliga a extremar las precauciones, explorando los indicios paleontológicos y litológicos antes de formular una conclusión definitiva. Gibbons et al. (1960) atribuven precisamente a aguas subterráneas de naturaleza meteórica el origen de las zeolitas que describen, y apoyan su conclusión en el hecho de que la phillipsita de fangos abisales se formó bajo la acción de aguas marinas suavemente alcalinas (pH 7,5 a 8,4).

No debemos omitir de señalar que en opinión de algunos autores es posible la formación de zeolitas a partir de minerales de las arcillas. Noll (1936) pudo sintetizar montmorillonita y analcima a partir de caolinita, en condiciones de fuerte salinidad y con temperaturas cercanas a 300°C; más recientemente, Foster y Feicht (1946) obtuvieron analcima de la caolinita por medio de fuertes soluciones sódicas, a temperaturas de 90°C y presión normal, Estas experiencias son muy significativas a pesar de las limitaciones térmicas y por ello queda en pie, para futuras investigaciones, la cuestión de si las zeolitas, bajo ciertas condiciones, son sólo una fase estable del pasaje vidrio-montmorillonita o si representan una alteración que, en última instancia, es independiente de la formación de arcillas.

Otro hecho que resulta singular para quien ha estudiado pilas sedimentarias piroclásticas zeolitizadas, es la presencia de capas ricas en esos minerales que alternan con otras pobres o desprovistas de ellos (véase la distribución de analcima en el Chubutiano; Teruggi, 1952); incluso suelen aparecer estratos constituídos únicamente por zeolitas

(son las rocas para las cuales Deffeyes, en 1959, propone el nombre de zeolititas; Joulia *et al.*, en 1958, ya hablaban de analcimolitas sedimentarias). Esta cuestión de la distribución irregular puede encararse suponiendo que las distintas capas difieren en la composición de las cenizas volcánicas primitivas, de modo que se zeolitizarían más y mejor aquellas que menos difieren del quimismo de la especie resultante. Pero cabe también la alternativa de que la pila sedimentaria sea de naturaleza pireclástica similar, y que en ciertos niveles hayan predominado condiciones especiales que favorecieron la formación de zeolitas. Las dos posibilidades son factibles desde el punto de vista teórico (Mason y Sand, 1960), pero sobre la base de nuestra experiencia del grupo Chubutiano, nos inclinamos por la segunda. La circulación de aguas dentre de los sedimentos acumulados, y sus posibles diferencias composicionales, parecen ser suficientes para provocar o no la zeolitización de ciertas capas: en este respecto, mucha ha de ser la importancia de la permeabilidad o impermeabilidad de las rocas originales. Como antecedente, podemos citar la contribución de Gibbons et al. (1960), quienes han demostrado que en la formación Oak Spring, del Terciario de Nevada, la zeolitización ha sido controlada por la relación entre rocas impermeables y permeables, siendo más intensa en la parte basal de éstas, junto al contacto con las primeras. Estiman, per etra parte, que las rocas impermeables no se zeolitizan, y ésa podría ser la razón por la que parecen faltar en ignimbritas (Ross y Smith, 1960).

Queda un último aspecto en este problema sobre el cual no hay muchos datos. Se refiere al tiempo necesario para que, a partir de un depósito piroclástico, se originen zeolitas autígenas bajo condiciones adecuadas. Si bien se acepta que este fenómeno es diagenético, en sentido amplio, se ofrecen sin embargo varias alternativas: eusingénesis, parasingénesis y epigénesis. En el primer caso, las zeolitas se formarían en la superficie misma del sedimento, a medida que éste se va depositando; en el segundo, la transformación tendría lugar dentro de la masa sedimentaria, mientras ella está todavía influída por el ambiente, en este caso las aguas de la cuenca, sean abalinas o no; en la tercera posibilidad, se implicaría que las zeolitas se criginaron dentro del depósito, como en el ejemplo anterior, pero bajo condiciones físicas y químicas distintas de las ambientales.

Las observaciones geológicas y litológicas tienden en general a apoyar la segunda interpretación, o sea que las zeolitas serían parasingénicas. El lapso de tiempo que debe transcurrir para que se produzca la reacción entre el vidrio y las aguas no ha sido determinado. Sólo Deffeyes (1959), en base a los estudios sobre alteración de vidrios ópticos de Hovestadt (1908), estima que las trizas vítreas del tamaño común en rocas piroclásticas podrían ser disueltas en un período variable entre 200 y 300 años. Esta estimación es puramente conjetural, pero en líneas generales refleja la creencia de algunos autores de que no ha de mediar mucho tiempo entre la caída de cenizas en la cuenca y su zeolitización parcial o total por la acción de aguas más o menos alcalinas. Estimamos que cualquier cifra de años es hipotética y que la mencionada por Deffeyes es seguramente muy baja, pero se requieren muchas investigaciones antes de tener ideas definitivas sobre este asunto. El estudio de los barreales actuales podrá tal vez arrojar luz sobre esta interesante cuestión.

Un grupo importante de investigadores, en especial los de la escuela neocelandesa, se inclinan por la teoría de que las zeolitas sedimentarias son de origen epigénico. Esta interpretación nos lleva a la tercera posibilidad que consideraremos de inmediato.

Procesos diagenéticos submetamórficos a metamórficos

Los trabajos de Coombs (1950, 1954) sobre las zeolitas de la pila sedimentaria geosinclinal de Nueva Zelandia culminaron en la propuesta conjunta (Coombs et al., 1959) de una facies de zeolitas, que en forma más incompleta ya había sido postulada por Fyfe et al. (1958). Si bien la facies comprende zeolitas sedimentarias y otras que no lo son (como las de rocas ígneas, de zonas mineralizadas, etc.), aquéllas forman uno de los grupos más importantes.

En esencia, la faties es mineralógica y no metamórfica, de modo que ocuparía el "hueco" entre diagénesis y esquistos verdes, que constituyen el comienzo del metamorfismo regional. Los factores esenciales para el desarrollo de las zeolitas sedimentarias, aparte del material piroclástico original y la presencia de agua abundante (meteórica, infiltrada, hidrotermal, lacustre, marina residual, etc.), serían las temperaturas y presiones cretientes, que a su vez están determinadas por la profundidad a que han sido sepultadas las capas sedimentarias.

Según Coombs (1954), la zeolitización resultaría en esencia un proceso metasomático ayudado por temperatura y presión, pero de tipo complementario y no resultante de la introducción de sustancias desde fuera de la pila sedimentaria. Las especies características son heulandita, analcina y laumontita, que se suceden con profundidad ereciente, dando lugar a la siguiente serie de cambios mineralógicos:

- Alteración del vidrio volcánico en heulandita y/o analcima (ambas se forman desde la superficie hasta una profundidad de unos 4.500 m, pero la primera persiste un poco más hacia abajo).
- Reemplazo de la analcima por albita y cuarzo. Esta transición tendría lugar a unos 200° C.

- 2a) Reemplazo de la heulandita por laumontita y de las plagioclasas básicas por albita-laumontita.
- Sustitución de la laumontita por pumpelleyita y prehnita.

En base a esta secuencia, se tendría que la facies de zeolitas comprende dos estadios: uno de grado bajo, con heulandita y/o analcima, y otro de grado superior, con laumontita-albita. La asociación pumpelleyita-albita no corresponde a esta facies y se considera que podría constituir la parte inferior de los esquistos verdes.

Las variaciones zeolíticas con la profundidad, estudiadas en la pila piroclástica geosinclinal, parecen ser concluyentes, y las experiencias de laboratorio efectuadas por Coombs et al. (1959) tienden a confirmar la interpretación de estos autores.

El establecimiento de esta facies de zeolitas obliga a considerar seriamente las posibilidades de un origen diagené. tico a submetamórfico de estos minerales, bajo la acción de temperaturas suaves y presiones moderadas. Es evidente que si en cualquier región se encuentra una secuencia como la descripta, es ésta a interpretación más correcta en base a los conocimientos actuales. Con todo, en importantes formaciones zeolitiferas, como la Green River de Estados Unidos y el Chubutiano de Patagonia. no se ha registrado la presencia de laumontita, además de que en esta última la analcima aumenta con la profundidad, aunque se está por encima del Límite teórico inferior de 4.500 m fijado por Coombs et al. (1959). Estas cifras absolutas requieren un manejo cauteloso, pues debe tenerse en cuenta que el gradiente geotérmico es variable según las regiones y que por ello no es posible generalizar mucho sobre profundidades. Además, varios autores rusos han descripto la asociación analcima-laumontita, lo que se contrapone a las ideas anteriores.

Si bien los autores neocelandeses manifiestan que la facies descripta abarca el intervalo — tan poco conocido — que liga la diagénesis con el metamorfismo, no está claro en qué momento finaliza la primera para dar lugar el segundo. Hay por lo tanto un elemento de incertidumbre que impide precisar cuá! es el punto de partida de esta zeolitización. Tal como se interpreta el proceso, éste sería epigenético sin duda alguna, pero auxiliado por temperaturas y presiones que lo llevan a la misma frontera del metamorfismo (recuérdese inclusive que la propuesta de una subfacies pumpellevita prehnita extiende todavía más hacia la diagénesis la facies de esquistos verdes). Estamos pues en presencia de una especie de "tierra de nadie", sobre la cual es muy aventurado abrir juicio con los datos y elementos actuales.

De cualquier modo que sea, parece probada la posible generación de zeolitas "sedimentarias" por procesos diage néticos rayanos en el metamorfismo, y por ello, ante una serie zeolitífera cualquiera, no deberá perderse de vista esta posibilidad. Con todo, muchas formes zeolíticas no puede explicarse con esta interpretación, ya falta de pruebas de acción hidrotermal, sólo queda suponer que son de naturaleza estrictamente sedimentaria.

CONCLUSIONES Y CONSIDERACIONES PARA LA ARGENTINA

En las páginas anteriores hemos pasado revista a todas las descripciones encontradas en la literatura mundial (nuestra búsqueda bibliográfica, aunque extensa, no puede de ningún modo estimarse completa) y hemos considerado las posibilidades de origen de las zeolitas que aparecen como componentes de rocas sedimentarias.

Las conclusiones que se pueden extraer de nuestro estudio con las siguientes: la De las veintiséis especies bien fundadas de zeolitas, sólo doce han sido señaladas en asociación con sedimentitas, y de ellas únicamente heulandita (con su variante, clinoptilolita), analcima, phillipsita, erionita, laumontita y mordenita (ésta con dudas) son realmente importantes.

2ª Para que se formen zeolitas sedimentarias parece ser imprescindible la presencia de materiales piroclásticos, pues todos los datos disponibles tienden a indicar que el vidrio volcánico es la sustancia madre de estos minerales.

3ª Los depósitos piroclásticos, puros o impuros, pueden haberse acumulado en ambientes continentales o marinos, indistintamente, pero las zeolitas parecen ser más abundantes en los primeros que en los segundos.

4ª Las zeolitas sedimentarias —en particular heulandita, analcima y erionita, que con alguna frecuencia se asocian en pares— se han originado aparentemente por reacción del vidrio volcánico con aguas alcalinas, en especial las sódicas. Estas pueden ser marinas, pero en el caso de depósitos continentales presupone la existencia de cuerpos de agua someras (lagos, pantanos y más que nada barreales) en zonas áridas o semiáridas.

5ª Frecuentes casos de zeolitas en rocas piroclásticas se deben a acciones hidrotermales y por lo tanto no se las debe considerar de origen sedimentario, aunque pueden registrarse casos confusos cuando no se observen claramente vías de acceso de las soluciones ni señales de zonación de especies en profundidad.

6ª Algunas zeolitas se habrían originado por fenómenos diagenéticos, que por sus condiciones de temperatura y presión se hallan muy cercanos al dominio metamórfico. En estos casos también debe haber una zonación de especies con profundidad creciente.

7ª Se desprende que la heulandita, la analcima y la laumontita, por su amplia distribución, merecen figurar como minerales sedimentarios autígenos de importancia, y que en los casos en que se pueda probar que su origen no es ni hidrotermal ni diagenético-metamórfico, poseen gran valor como indicadores de condiciones paleogeográficas y paleoclimáticas en depósitos continentales.

Las conclusiones 2ª y 3ª tienen particular interés para la geología argentina. Es un hecho bien conocido que nuestro territorio se caracteriza, desde el Mesozoico hasta la actualidad, por la abundancia de formaciones ricas en componentes piroclásticos, a tal punto que puede considerárselo altamente privilegiado en este aspecto. Buena parte de estas formaciones son de tipo continental, aunque también las hay de naturaleza marina. Por estas circunstancias, y por la similitud litológica de nuestras series con las que en localidades extranjeras están zeolitizadas, es nuestra firme opinión que el ámbito argentino constituye un magnífico "campo de caza" de zeolitas sedimentarias, puesto que están dadas las condiciones esenciales que facilitan su formación.

No obstante ser muy pocos los estudios sedimentológicos especializados que hasta el presente se han realizado sobre este tema, la poca información disponible apunta decididamente en el centido que señalamos. En efecto, hasta hoy se ha comprobado la presencia de zeolitas sedimentarias en las siguientes formaciones continentales:

Formación	Región	Especie	Vía de identificación
Victor Oscaro (Triá-ico sup.)	Mendoza	analcima	óptica
Serie Porfirica (Jurásico)	Río Negro	analcima	óptica, con dudas
Chubutiano (Cretácico sup.)	Chubut	analeima	óptica, rayos X
Sarmientense (Eoceno)	Chubut	clinoptilolita	óptica, rayos X, D. T. A
Santacrucence (Mioceno)	Río Negro	heulandita	óptica
Calchaquense ? (Mio-pliceno)	Mendoza	analcima	óptica
Río Salí (Terciario)	Tucumán	avalcima	rayos X
Terciario superior	Salta	analeima	óptica

Fuera de esta lista, uno de nosotros (Andreis) observó la presencia de una supuesta zeolita en una toba riochiquense de Sierra Cuadrada (Chubut) e igualmente en varias muestras tobáceas del Riochiquense de Puerto Visser. Se estima que puede tratarse de clinoptilolita, pero faltan datos para asegurar su identidad.

Es nuestro propósito continuar investigando las formaciones piroclásticas con miras a confirmar o rechazar nuestras suposiciones, y a la vez contribuir en nuestra modesta medida a aclarar este importante problema de las zeolitas de las rocas sedimentarias.

LISTA DE TRABAJOS CITADOS EN EL TEXTO

Ames, L. L., L. B. Sand y S. S. Goldich. 1957.
A contribution on the Hector, California, bentonite deposit. — Econ. Geology, vol. 53, pp. 22-37.

Baldwin, J. L. 1944. Tupungato oil field, Mendoza, Argentina. — Am. Assoc. Petroleum Geologists Bull., vol. 28, pp. 1455-1484.

Bloomer, R. O. 1937. Occurrence of stilbite in the Border conglomerate near Culpeper, Virginia. — Amer. Min., vol. 22, p. 309.

Boldyreva, A. M. 1953. Authigenic analcime in Upper Permian sediments of the Chkalova and Aktyubinsk districts. — Chem. Abs., vol. 48, p. 5030 f.

Bossi, G. E. y F. R. Siegel. 1963. Nota preliminar sobre la arcilla de la formación

- Río Salí, provincia de Tucumán, Argentina. Resumen para Jorn. Geol. Arg., 1963.
- Bradley, W. H. 1929. The occurrence and origin of analcine and meerschaum beds in the Green River formation of Utah, Colorado and Wyoming. — U. S. Geol. Survey Prof. Paper 158-A.

Bramlette, M. N. and E. Posnjak. 1933. Zeolite alteration of pyroclastics. — Am. Mineralogist, vol. 18, pp. 167-171.

Broderick, T. M. 1929. Zoning in Michigan copper deposits and its significance.— Econ. Geol., vol. 24, pp. 149-162.

Buryanova, E. Z. 1954. Analcime sedimentary rocks from Tuva (S. Siberia). — Chem. Abs., vol. 49, pp. 3751 g.

 1956. Authigenic laumontite from Middle Devonian sandstone of Tuva. — Chem. Abs., vol. 51, pp. 13662 c.

Bushinsky, G. I. 1950. Mordenite in Jurassic, Cretaceous and Paleocene marine sediments. — Chem. Abs., vol. 45, p. 3768 f.

Casanova, M. 1931. Apuntes petrográficos sobre los terrenos atravesados por los pozos de Comodoro Rivadavia y sus alrededores. — Contr. a la 1ª Reunión Nac. de Geografía (Y.P.F.), pp. 1-40, Bs. As.

 — 1939. Mineralogía óptica. Apuntes mimeografiados; Y. P. F.

Chase, G. W. 1954. Permian conglomerate around Wichita Mountains, Oklahoma. — Am. Assoc. Petroleum Geologists Bull., vol. 38, pp. 2028-2035.

Cobban, W. A. 1955. Cretaceous rocks of northwestern Montana. — Billings Geol. Soc. Guidebook, Sixth Annual Field Conf., pp. 107-109.

Coombs, D. S. 1950. The geology of the northern Taringatura Hills, Southland. — Royal Soc. New Zealand Trans., vol. 78, pp. 426-448.

— 1952. Cell size, optical properties and chemical composition of laumontite and leonhardite, with a note on regional occurrences in New Zealand. — Am. Mineralogist, vol. 37, pp. 812-830.

 1954. The nature and alteration of some Triassic sediments from Southland, New Zealand. — Royal Soc. New Zealand

Trans., vol. 82, pp. 65-109.

— 1958. Zeolitized tuffs from the Kuttung Glacial Beds near Seaham, New South Wales. — Australian Journal Science, vol. 21, pp. 18-19.

Coombs, D. S., A. J. Ellis, W. S. Fyfe and A. M. Taylor. 1959. The zeolite facies, with comments on the interpretation of hydrothermal synthesis. — Geochim. et Cosmochim. Acta, vol. 17, pp. 53-107.

Cornu, F. 1908. Über die Paragenese der Minerale, namentlich die der Zeolithe. —

- Osterr. Z. Berg-Hüttenw, vol. 56, pp. 89-93.
- Crawford, A. L. and H. O. Cowles. 1932. The Fuller's earth deposit near Aurora, Utah. Utah Acad. of Sci. Proc., vol. 9, pp. 55-60.
- Dana, E. S. 1932. A textbook of Mineralogy.
 John Wiley & Sons, New York.
- Daubrée, A. 1879. Études synthetiques de géologie experimentale. — París.
- Dane, C. H. 1954. Stratigraphical and facies relationships of upper part of Green River Formation, etc. — Am. Assoc. Petroleum Geologists Bull., vol. 38, pp. 405-425.
- Deer, W., R. Howie and J. Zussman. 1963. Rock forming minerals. — Vol. 4, Longmans, London.
- Deffeyes, K. S. 1959. Zeolites in sedimentary rocks. — Journ. Sed. Petrology, vol. 29, pp. 602-609.

Dzotsenidze, G. S. and N. I. Skhirtladze. 1953.

Analcime horizon in the coal-bearing rocks of the Kutais-Gelat district.

Chem. Abs., vol. 49, p. 7461 g.

Dzotsenidze, G. S., N. I. Skhirtladze and I. D. Chechelashvili. 1956. Lithology and paleogeography of the Middle Jurassic coalbearing deposits. — Chem. Abs., vol. 51, p. 4229 a.

Eakle, A. S. 1898. Erionite, a new zeolite. — Amer. Journ. Sci., ser. 4, vol. 6, p. 66.

- Ermolova, E. P. 1955. Analcime and mordenite in Oligocene and Miocene deposits of western Transcaucasia. — Mineralogical Abs., vol. 31, p. 183.
- Fenner, C. N. 1936. Bore-hole investigations in Yellowstone Park. — J. Geol., vol. 44, pp. 225-315.
- Foster, W. D. and F. L. Feicht. 1946. Mineralogy of concretions from Pittsburgh coal seam, with special reference to analcime.

 Amer. Min., vol. 31, pp. 357-364.
- Fyfe, W. S., F. J. Turner and J. Verhoogen. 1958. Metamorphic reactions and metamorphism — Geol. Soc. Amer. Memoir no 73.
- Gibbons, A., E. Heinrichs and T. Botinelly.

 1960. The role of impermeable rocks in controlling zeolitic alteration of tuffs.

 U. S. Geol. Survey Prof. Paper 400-B, pp. 473-475.
- Gilbert, C. M. 1951. Laumontite from Anchor Bay, Mendocino County, California. — Bull. Geol. Soc. Amer., vol. 62, p. 1517.
- Gilbert, C. M. and M. G. McAndrews. 1948. Authigenic heulandite in sandstone, Santa Cruz County, California. — J. Sediment. Petrol., vol. 18, pp. 91-99.
- ment. Petrol., vol. 18, pp. 91-99. Goldberg, E. D. and G. O. S. Arrhenius. 1958. Chemistry of Pacific pelagic sediments.

- Geochim. et Cosmochim. Acta, vol.

13, pp. 153-212.

González Bonorino, F. 1944. Descripción geológica y petrográfica de la hoja 41 b -Río Foyel (Territ, Río Negro). — Bol. Direc. Minas Geol. Hidrología nº 56, pp. 1-124.

1946. Contribución a la petrología del Noroeste de la Patagonia, - Rev. Museo La Plata, sec. Geol., t. IV, pp. 1-89.

- Hayashi, H. and T. Sudo. 1957. Zeolite-bearing bentonites. - Mineral. Journ. Japan, vol. 2, pp. 196-199.
- Heady, H. H. 1952. Differential thermal study of Colorado oil shale. - Amer. Min., vol. 37, pp. 804-811
- Heald, M. T. 1956. Comentation of Triassic arkoses in Connecticut and Massachussetts. — Bull. Geol. Soc. Amer., vol. 67, pp. 1133-54.

Hey, M. H. and A. E. Mourant. 1933. Epistilbite from Jersey. - Bull. Soc. Jersiaise, vol 12, p. 104.

- Hovestadt, H. 1902. Jena glass and it scientific and industrial applications. — Macmillan & Co., New York.
- Hutton, C. O. 1949. Occurrence of leonhardite. - Bull. Geol. Soc. Amer., vol. 60, pp.
- Joulia, F., M. Bonifas, Th. Camez, G. Millot et R. Weil. 1958. Analcimolites sedimentaires dans le continental intercalcaire du Sahara Central. - Serv. Carte G:ol. Alsacie-Lorraine Bull., vol. II, p. 67.
- Kaley, M. E. and R. F. Hanson. 1955. Laumontite and leonhardite cement in Miccone sandstones from a well in San Joaquin Valley, California. - Amer. Min., vol. 40, pp. 923-925.
- Keller, W. D. 1952. Analcime in the Popo Agie member of the Chugwater formation. - Journ. Sediment. Petrol., vol. 22, pp. 70-82.
 - 1953. Analcime in the Chinle formation of Utah correlative with the Popo Agie of Wyoming. — Journ. Sediment. Petrol., vol. 23, pp. 10-12.
- Kerr, P. F. 1931. Bentonite from Ventura, California. — Econ. Geology, vol. 26, pp. 153-168.
- Kerr, P. F. and E. N. Cameroon. 1936. Fuller's earth of bentonitic origin from Tehachapi, California. — Amer. Min., vol. 21, рр. 230-237.
- Klockmann, F. y P. Ramdohr. 1947. Tratado de Mineralogía. — Versión española de 12ª edición alemana, por F. Pardillo. Gustavo Gili, Barcelona.
- Kolbin, M. F. y M. L. Pimburgskayn. 1955. Analcine in sediments of Mt. Bogdo-Old. - Dokl. Akad. Nauk. SSSR vol. 100, pp. 155-157.

- Kossovskaya, A. G. and V. D. Shutov. 1955. Changes in the character of fragmental biotite during the process of epigenesis. Dokl. Akad. Nauk SSSR, vol. 101, pp. 541-544.
- Kostov, I. 1960. Composition and paragenesis of the zeolitic minerals, - Report 21st. Internat. Geol. Congress, Norden, Part 17, p. 122.
- Mason, B. and S. S. Greenberg 1954. Zeolites and associated minerals from southern Brazil, - Arkiv. Min. Geol., vol. 1, p. 519.
- Mason, B. and L. B. Sand. 1960. Clinoptilolite from Patagonia: the relationship between clinoptilolite and heulandite. --Amer. Min., vol. 45, pp. 341-350.
- Mayes, J. W. 1947. A further study of the Tepee Creek formation, Wichita Mountains, Oklahoma. - Unpublished thesis, Univer. Oklahoma (citado por Deffeyes,
- Merrit, C. A. and W. F. Ham. 1941. Precambrian zeolite-opal in Wichita Mountains, Oklahoma. — Am. Assoc. PetroleumGeologists Bull., vol. 25, pp. 287-299.
- Milton, C. and H. P. Eugsten, 1960. Mineral assemblage of the Green River Formation (en Researches in Geochemistry, pp. 118-150; John Wiley & Sons, New York).
- Milton, C., E. C. T. Chao, J. J. Fahey and M. E. Mrose. 1960. Silicate mineralogy of the Green River Formation of Wyoming. - Utah and Colorado. Rpr. 21st. Internat. Geol. Congress, Norden, Part 21,
- Mumpton, F. E. 1960. Clinoptilolite redefined.
- Amer. Min., vol. 45, pp. 351-369.
 Murray, J. and A. F. Renard. 1891. Deep sea sediments. - Scientific results of the voyage of H. M. S. Challenger, pp. 400-412.
- Noll, W. 1936. Über die Bildungsbedingungen von Kaolinit, Montmorillonit, Sericit, Pyrophyllit und Analcim. - Mineralog. Petrog. u. Mitt., vol. 48, pp. 210-246.
- Polyanin, V. A. 1938. Mineralogy and genesis of Mesozoic bauxites of the eastern slope of the Ural Mountains. — UCHENYE Zap. Kazan State Univ., vol. 98, p. 153.
- Regnier, J. 1960. Cenozoic geology in the vicinity of Carlin, Nevada. — Bull. Geol. Soc. Amer., vol. 70, p. 1189. Rengarten, N. V. 1940. Authigenic analcine
- in the Kazanian sandstones of the Kirov region. - Mem. Soc. Russe Min., ser. 2, vol. 69, pp. 50-53.
 - 1945. A zeolite from the mordenite group in the Upper Cretaceous and Paleocene marine deposits of the eastern slope of the Urals. - Dokl. Akad. Nauk SSSR. vol. 48, pp. 619-622.

- 1950. Laumontite and analcime from Lower Jurassie deposits in northern Concasus. — Dokl. Nauk SSSR, vol. 70, pp. 485-488.
- Ross, C. S. 1928. Sedimentary analcite. Amer. Min., vol. 13, pp. 195-197.
- Ross, C. S. and R. L. Smith. 1961. Ash-flow tuffs: their origin, geologic relations and identification.—U. S. Geol. Survey Prof. Paper 366, pp. 1-81.
- Rozendal, R. 1956. Analcime in lignite. South Dakota Acad. Sci. Proc., vol. 35, pp. 39-41.
- Sakurai, K. and A. Hayashi. 1952. Yugawaralite, a new zeolite.—Sci. Rep. Yokohama Nat. Univ., Sec. II, pp. 69-77.
- Shannon, E. U. 1921. Massive laumontite from Montana. — Amer. Min., vol. 6, pp. 6-7.
- Speden, I. G. 1956. The geology of the Catlins District, South-east Otago.—Thesis, Univ. Otago (citado por Coombs et al., 1959).
- Staples, L. W. and J. A. Gard. 1959. The fibrous zeolite erionite. — Min. Soc. Notice no 102.
- Steiner, A. 1955. Hydrothermal rock alteration.
 Dep. Sci. Industr. Res. Bull. nº 2, vol. 117, pp. 21-26.
- Stringham, B. 1952. Fields of formation of some common hydrothermal alteration minerals. — Econ. Geology, vol. 47, pp. 661-664.
- Strunz, H. 1957. Mineralogische Tabellen. --Akademische Verlagsgesellschaft Leipzig.
- Teruggi, M. E. 1954. Características granulométricas y mineralógicas de algunos fangos marinos del Golfo San Jorge. — Rev. Inst. Nac. Inv. Cienc. Nat., Geol., t. III, pp. 229-246.
 - 1962. Sobre la presencia de analcina sedimentaria en el Chubutiano del codo del r\u00edo Senguerr (Chubut). — Rev. Museo La Plata, Sec. Geol., t. V, pp. 193-217.
- Tourtelot, H. A. 1946. Tertiary stratigraphy in the northeastern part of the Wind River Basin, Wyoming. — U. S. Geol, Survey Oil and Gas Invest. Prelim. Chart 22.
- Tyrrell, G. W. and M. A. Peacock. 1926. The petrology of Iceland. — Royal Soc. Edinburgh Trans., vol. 55, pp.62-63.
- Van Houten, F. B. 1962. Cyclic sedimentation and the origin of analcime-rich Upper

- Triassic Lockatong Formation, etc. Amer. Journ. Sci., vol. 260, pp. 561-576.
- Vasilev, V. S. 1954. Mordenite in Mesozoic and Cenozoic sediments of the lower Volga Basin and western Kazakhstan. — Chem. Abs., vol. 48, p. 13560 a.
- Vasilev, V. S., M. F. Kolbin and V. N. Krasnova. 1956. Zeolites in the Mesozoic and Cenozoic deposits of the Pcnza area. — Dokl. Akad. Nauk SSSR, vol. 111, pp. 410-412.
- Vernet, J. P. 1961. Concerning the association montmorillonite-analcime in the series of Stanleyville, Congo.—Journ. Sed. Petrol., vol. 41, pp. 293-296.
- Vilela, R. 1952. Descripción geológica de la hoja 48 c. Ensanche Sarmiento (Gob. Militar Comodoro Rivadavia). Dir. Nac. Min., inédito.
- Walker, G. P. L. 1960. The amygdale minerals in the Tertiary lavas of Ireland, Part III. — Miner. Mag., vol. 32, p. 503-527.
- Wanless, H. R. 1922. Lithology of the White River sediments. — Am. Philos. Soc. Proc., vol. 61, pp. 184-203.
- Weed, W. H. 1900. Mineral vein formation at Boulder hot springs, Montana. — U. S. Geol. Survey, 21st Annual Rep., Pt. 2, pp. 233-255.
- Weeks, A. D., B. Levin and R. J. Bowen. 1958.

 Zeolitic alteration of tuffaceous sediments and its relation to uranium deposits in the Karnes County area, Texas.

 —Geol. Soc. Amer. Bull., vol. 69, p. 1659.
- Young, J. A. 1939. Minerals from deep sea cores and surface deposits of Bermudian calcareous sediments. — Amer. Journ. Sci., vol. 237, p. 798.
- Yussen, J. C. 1935. Resumen de un estudio petrográfico del pozo Y.P.F. nº 1, de Cacheuta (Mendoza). Bol. Inform. Petroleras (febrero), pp. 43-64.
- Zen, E. An. 1959. Mineralogy and petrography of marine bottom sediment samples off the coast of Peru and Chile.—Journ. Sed. Petrol., vol. 29, pp. 513-539.
- Zuffardi, P. 1944. Descripción de algunas rocas de la región de los lagos Argentino y Viedma. — Bol. Acad. Ciencias Córdoba, t. XXXVII, pp. 209-255.
- Manuscrito recibido en agosto de 1963.