

BUREAU DE RECHERCHES GÉOLOGIQUES ET MINIERES

SERVICE GÉOLOGIQUE NATIONAL

B.P. 6009 - 45018 Orléans Cédex - Tél. (38) 63.80.01

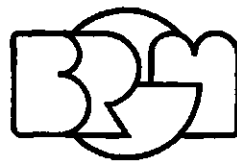
MEMENTO SUBSTANCES UTILES

(MATÉRIAUX DE CARRIÈRES)

LES ZÉOLITES

par

M. GRÈS



Département matériaux

B.P. 6009 - 45018 Orléans Cédex - Tél. (38) 63.80.01

79 SGN 165 MTX

Janvier 1979

ZEOLITES

RESUME

Si l'utilisation des zéolites artificiels est bien connue, en particulier dans l'industrie pétrolière, celle des zéolites sédimentaires ne l'est actuellement qu'au Japon, aux U.S.A. et dans les pays socialistes où elle est en pleine expansion.

Ils sont employés comme tamis moléculaires dans :

- l'épuration des fumées et eaux urbaines et industrielles
- la séparation des gaz (air - combustibles)
- la nutrition animale
- les détergents ...

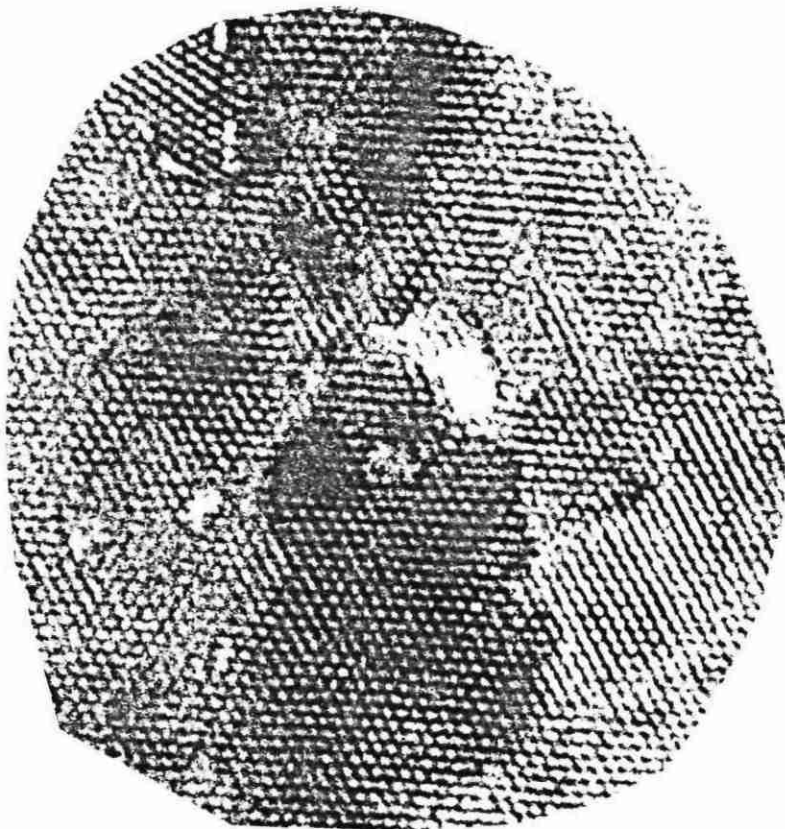
Leur prix de revient est de 1 F/kg soit le 1/5 des zéolites artificiels. Ils sont formés à partir de sédiments volcaniques altérés en milieu aqueux ± basique.

U.S.A. (Arizona et Californie) et Japon en produisent environ 100.000 tonnes ; les réserves sont énormes.

En France, on en a signalé plusieurs indices. Un niveau repéré en plusieurs endroits en Auvergne fait actuellement l'objet de tests.

LA RECHERCHE N° 42 FEVRIER 1974

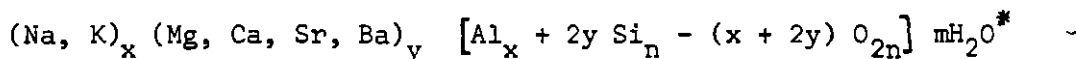
Figure 1. Photographie prise au microscope électronique d'une zéolithe constituée de petits cylindres percés selon leur axe de canaux rectilignes parallèles. La particule a un diamètre d'environ 1 000 Å. La vue, prise selon l'axe du cylindre, permet de faire apparaître l'ouverture des canaux. La distance entre deux des plans parallèles qui quadrillent la photographie est de 15-16 Å. Le diamètre des canaux est de 7,5 Å. (Cliché R. Fréty.)



LES ZEOLITES

1 - Généralités

Les zéolites sont des minéraux poreux, la fraction de vide peut atteindre 50% (Ap. 175). Cette porosité est due à la texture de ces minéraux (tectosilicates) dont la charpente est formée par l'association de tétraèdres $(Si, Al)O_4$ dont chacun des quatre sommets est commun à deux de ces tétraèdres, le tout étant équilibré par des ions métalliques de valence faible, très électropositifs, échangeables et dont les pores sont remplis naturellement de molécules d'eau dont la quantité indique le volume des pores. Les zéolites de formule générale :



peuvent avoir la même formule chimique et une texture différente visible par diffraction aux rayons X.

Les zéolites bouent à 200° C et reprennent leur eau à la température ambiante (D2 p. 37 - Ap. 17S - Bp. 658-660).

Poreux, les zéolites adsorbent des molécules gazeuses d'autant plus grosses que les pores sont grands (ceux-ci peuvent atteindre 13 Å de diamètre). La maille de ceux-ci qui est caractéristique d'un zéolite donné en fait un tamis moléculaire capable d'éliminer un ou plusieurs gaz d'un mélange.

Echangeurs d'ions, ils peuvent fixer des catalyseurs à l'état très dispersé et de ce fait augmenter la capacité de ceux-ci grâce à leur très grande surface interne ~ 400 m²/g. Ces 2 fonctions très intéressantes ont trouvé de très larges applications dans l'industrie pétrolière (E2 p. 1253 à 1257 - Ap. 176-177 LF p. 81-88).

Toutefois ces utilisations réclament des substances très pures et constantes chimiquement et physiquement. La fabrication des zéolites synthétiques est simple et courante depuis 1948. (E2 p. 1244-1252-1253) à partir de composés chimiques bon marché $(Na_2SiO_3, Al(OH)_3, NaOH)$; ils sont utilisés jusqu'à présent au détriment des zéolites naturels trop impurs et dont la dimension des pores est trop faible. Le tableau I (E2 p. 1257) indique les principales différences. Toutefois l'utilisation des zéolites naturels (dont les principaux sont notés au tableau II (D1 p. 31) est de plus en plus importante dans des domaines où les contraintes sont moins draconiennes que dans l'industrie pétrolière :

- Protection de l'environnement épuration des eaux en Cs^+ - Sr^{++} - NH_4^+
des gaz SO_2 - NH_3 - H_2S - HCl
- Dans les lessives il permet de réduire la proportion de phosphates qui nourrissent les algues des eaux.

./...

* Le nombre d'atomes Si est au moins égal à celui d'atomes Al

2 - Importance dans l'Economie

Japon, USA et quelques pays européens recherchent des utilisations et emploient les zéolites naturels qui sont généralement bon marché (quelques cents / lb) vis à vis des zéolites synthétiques (1 \$/lb) (E p. 1269). A titre indicatif les installations d'épuration en NH_4 des eaux usées utilisent la clinoptilolite d'Hector (Calif) qui revient à 0,20 \$/lb et a une durée de vie de 5-10 ans.

Pour la France* aucun article ne traite des zéolites naturels du point de vue économique (utilisations - qualités - approvisionnement - tendances - prix).

Les utilisations récentes dans divers secteurs décrites ci-après complètent le tableau III (Construction et cimenterie étant les utilisateurs quasiment exclusifs jusqu'en 1960).

Agrégats légers : Le tuf riche en clinoptilolite de Serbie (gisements de Katalanac, Zlatokop, Toponica) chauffé brutalement à 1200-1400° C donne un agrégat de densité 0,8 à 65% de porosité.

Charges pour papier : Le tuf marin d'Itaya, broyé, cyclonné à 10 μ donne un produit de faible index d'abrasion (3%) et d'une brillance de 80%. Remplace avantageusement* le kaolinite pour la charge et permettant de contrôler le couchage. Le papier Kraft à la clinoptilolite est plus opaque, plus facile à couper, boit moins l'encre que ceux à charge d'argile (E p. 1266 - D3).

Echangeur d'ions : C'est le domaine dans lequel les zéolites naturels semblent avoir un avenir assuré dans la Protection de l'Environnement

- Epuration d'effluents radioactifs, adsorption de Cs 137 et Sr 90
100 g de clinoptilolite adsorbent 150 milliéquivalents de Cs 137
(E p. 1266 - D2 p. 4)
- Epuration d'effluents : la clinoptilolite extrait 97% des ions NH_4^+ (D2 p. 4) et favorise leur nitrification grâce aux bactéries qui s'accrochent aisément aux zéolites (catalyseur)
- Epuration des eaux usées urbaines par passage dans des colonnes remplies de clinoptilolite en granules de 300-800 μ ; une installation en requiert 1800 t pour épurer 38000 m³/j (E p. 1267 - D2 p. 4)

./...

* La France extrait (1974) (D. Janvier 1977 p. 11) environ 750000 t/an de pouzzolane (comme matériel de construction) et 2 à 3000 t de ponce surtout dans le Puy de Dôme : 300000 t, Hte-Loire : 160000 t, Alpes-Maritimes : 140000 t, Hérault : 130000 t.

Séparation des gaz et Economie d'énergie :

- Production d'air enrichi en oxygène pour les fonderies : à Toyohasbi (Osaka) depuis 1968 une installation utilisant 3 tours remplies chacune de 13 t de mordénite (d'Itado) lavée à l'acide produit 500 m³/h d'air à 70% O₂ à température et pression normale, 1 g peut adsorber 30 cc N₂ (D2 p. 4). Le cycle adsorption-désorption-repos dure 9 mn. De plus l'azote désorbé titre 99,95% N₂. Cette technique est compétitive avec la liquéfaction pour de petites installations. La clinoptilolite conviendrait moins bien.* L'air enrichi en O₂ sert dans l'oxygénation des eaux brutes ou usées, oxydation chimique, fabrication d'ozone, gazéification in situ des charbons de mauvaise qualité (E p. 1267), chabazite et erionite peuvent être utilisés pour enrichir les gaz ainsi produits.

Utilisation de l'énergie solaire pour refroidir ou chauffer : Le système use clinoptilolite ou chabazite comme adsorbant et la vapeur d'eau comme fluide caloporteur, grâce à leurs isothermes d'adsorption non linéaires ils sont très efficaces à des températures assez faibles, ils permettent de récupérer 50-80% de la chaleur solaire (D1 p. 41).

Nutrition animale et économique des matières premières** : Au Japon clinoptilolite ou mordénite ajoutées dans une proportion de 5 à 10% aux aliments des porcs et poulets activent leur croissance et économisent jusqu'à 16% de nourriture tout en favorisant leur santé. Les zéolites permettent un séjour plus long dans les intestins en même temps qu'ils piègent NH₄ dont ils constituent une réserve utile pour les ruminants (E p. 1268 - D1 p. 4). Ce secteur peut utiliser plusieurs centaines de milliers de t/an aux USA (et aussi ailleurs) mais de nombreux essais doivent être faits en particulier pour déceler si l'ingestion des zéolites aiguilleuses comme l'érionite ou la mordénite ont des effets nocifs.

Agriculture

- Amélioration des sols acides
- Agents agglutinants pour les engrais, ils contrôlent la fertilisation qu'ils régularisent longtemps
- Supports de fongicides et pesticides (E p. 1268-1269)

./...

* Les zéolites synthétiques sont compétitifs pour des installations d'une capacité inférieure à 25 t/j

** Ajoutés aux lessives s'ils contiennent moins de 100 pp m de fer, ils adoucissent l'eau, adsorbent la crasse et la teinture des taches et permettent une économie de Borates et Carbonates de soude (D p. 39) et de phosphates (D3 p. 57) : zéolites synthétiques d'AKZOCHEMIE (Amsterdam) NAS.

Industrie pétrolière et récupération d'énergie : Dans la mesure où ils ne contiennent pas de fer ou d'autres cations-poisons et ont de bonnes capacités d'adsorption et une bonne stabilité aux acides, ils peuvent remplacer les zéolites synthétiques * plus coûteux. Elimination de H₂O, CO, CO₂, H₂S des gaz naturels, de HCl de l'hydrogène, H₂O du chlore, CO₂ du gaz de ville, CO₂ et H₂S des gaz de fumier ou de digestion des boues de ville en fermentation anaérobie pour récupérer CH₄ ** qui permet le chauffage à 40° C pour activer la digestion des boues (station d'épuration de la Source). La récupération et concentration par zéolites dans une ferme de 60 vaches devrait permettre à celle-ci de se passer de combustibles fossiles :

- l'accumulation des gaz combustibles ou non par les zéolites pourrait remplacer le conditionnement en bouteilles sous pression (1 g de mordenite d'Itado peut adsorber 30 cm³ de N₂)
- Catalyse de produits pétroliers par produits dérivés de minerais à erionite-clinoptilolite ou mordenite (E p. 1269-1270).

3 - Géologie

3.1 - Minerais exploités

Ils sont reportés dans le tableau II. Ils se présentent en couches régulières parfois peu épaisses (0,4 m), sous un faible recouvrement (moins de 5 m) lors de la mise en exploitation, souvent monominérales ou contenant au moins 40 à 50% d'un seul zéolite récupérable et concentrable par cyclonage (ils sont inférieurs à 10 μ et peu denses et utilisables après un éventuel conditionnement peu onéreux (déshydratation, lessivage acide ...).

3.2 - Conditions de gisements

Les zéolites exploitables se trouvent surtout dans les roches sédimentaires non métamorphisées dont les 3/4 ou plus dans les sédiments des fonds marins. La plupart et les plus purs se trouvent dans les sédiments volcaniques originellement riche en verre. Les espèces les plus courantes (cf. tableau 1) et leur teneur sont fonction de :

- la texture et composition de la roche mère
- la composition de l'eau interstitielle
- l'âge et la température.

./...

* Le craking (capacité 250 000 000 t/an) utilise 180 000 t de zéolites artificiels aux USA en 1973, ils durent 15 j et coûtent 0,20% de la valeur des produits élaborés (F p. 87-88)

** Les gaz produits contiennent ~ 40% CH₄. L'énergie potentielle du méthane produit par 350 à 600 m³ de fumier dans ces conditions équivaut à celle de 35 l de gas oil (Le Chasseur Français - Août 1977)

Elles se forment durant et après l'enfouissement par réaction des Aluminosilicates avec l'eau de porosité (clinoptilolite et phillipsite avant les autres), le pH détermine la rapidité de formation, à pH 9,5 dans beaucoup de lacs désertiques des proportions substantielles peuvent se former en quelques milliers d'années.

Les conditions hydrologiques et la roche mère originelle ont permis de distinguer les gîtes :

- 1 - de système fermé (zéolitisation en bassin fermé, dans lacs salés sans apport d'eau)
- 2 - de système ouvert (zéolitisation en eau douce plus ou moins variable de lacs ou de sources en eau de mer côtière ou du large)

Ces 2 types qui renferment l'essentiel des gisements économiques sont formés à partir de matériel volcanique (cendres projetées ou entraînées dans ces milieux aqueux).

- 3 - métamorphiques
- 4 - hydrothermaux
- 5 - sédimentaires.

3.2.1 - Gîtes de système fermé

Lake Tecopa, Shoshone - Calif ; Bowie-Arizona, Reare River Valley-Nevada ; Crooked Creek-Rome-Oregon ; Rift de l'Est Africain : Lake Magadū (Kenya), Olduvai Gorge (Tanzanie).

Ils sont en couches horizontales de quelques cm à quelques mètres, intercalées de lits de bentonites et de silts. A partir du même tuf la zéolitisation est plus poussée vers le fond des lacs.

Chabasie et Erionite ne se trouvent guère que dans ces gîtes.

3.2.2 - Gîtes de système ouvert

Alimentés en eaux douces ou salées, apportant quelquefois des débris, et variables dans le temps. Ils sont moins bien définis que les précédents : Wyoming - Colorado - Utah - Amérique du Sud. Ils représentent en couches comme les précédents et renferment clinoptilolite-mordenite dans le cas des eaux douces où elles sont plurizéolitiques.

Les dépôts marins (Bulgarie - Japon) sont plus massifs et monozéolitiques (l'eau de mer est plus régulière) ils contiennent phillipsite - clinoptilolite - mordenite - montmorillonite puis analcime - heulandite lorsque l'enfouissement est important.

3.2.3 - Gîtes métamorphiques

Il s'agit d'un métamorphisme d'enfouissement pouvant aller jusqu'au faciès schistes verts, sous 3 à 12000 m. de recouvrement. Depuis la surface se succèdent : clinoptilolite - heulandite - analcime - laumontite - albite et prehnite - pumpellyite - albite : $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ - $\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{11}(\text{OH})_3$ - $(\text{Na}, \text{Ca})\text{AlSi}_3\text{O}_8$.

Ils sont généralement impurs et ont peu de valeur commerciale. (grauwacks du Trias de Turingatura - Nlle Zélande).

3.2.4 - Gîtes hydrothermaux

Formés par sources chaudes et solutions hydrothermales, ils sont impurs, contiennent aussi calcite - silice - silicates et sont formés à partir de roches variées (Wairakei en Nlle Zélande, pauzhetsk en URSS, Yellowstone aux USA). Mordénite, analcime, heulandite, lawsonite et wairakite se forment à des températures de plus en plus élevées.

3.2.5 - Gîtes sédimentaires mal définis

En fait ce sont des gîtes dont l'origine est assez mal connues dont le matériel d'origine ne semble pas volcanique et dont les conditions de dépôt sont vagues. Ils semblent être tous à analcime qui pourrait s'être formée à partir d'argiles.

3.3 - Possibilités françaises

Il ne semble pas que les zéolites sédimentaires aient suscité beaucoup d'intérêt jusqu'à présent en France.

Quelques zéolites ont été remarqués par des géologues pétrographes dans : le Bassin Parisien : clinoptilolite du Crétacé supérieur associée dans tous les cas aux smectites* et à la cristobalite aussi bien dans un contexte carbonaté que siliceux. C'est dans le Cénomanién Supérieur-Turonien Inférieur qu'elle est la plus répandue (La clinoptilolite dans le Crétacé Supérieur du Bassin de Paris P. JUIGNET - B. POMEROL - Bull. Inf. géologues E.d.P. 1975, vol.12, n° 2 p. 25.34)

L'Anjou : Clinoptilolite avec montmorillonite dans marnes et tuffeau blanc du Cénomanién et du Turonien (Sur la présence de clinoptilolite dans les dépôts marno-calcaires du Crétacé Supérieur de l'Anjou - J. ESTEOULE etc. C.R. Ac. Sc. 1971 Tome 272 - N° 12 p. 1569-1572).

Le Puy-de-Dôme, c'est la région où les zéolites sédimentaires semblent jusqu'à maintenant les plus abondants (Les Formations volcaniques et vulcano-sédimentaires du Sud-Ouest de Gergovie K.J.N. PINTO - Diplôme d'Et. Sup. Clermont-Ferrand 1968 p. 47-113 - Le volcanisme tertiaire des monts du Forez Basanites à Analcime ... Bull. Soc. Fr. Mineral. Crist. 1973 Vol. 96 n° 4 p. 303-312. - Présence d'Analcime et de Clinoptilolite dans les formations sédimentaires oligocènes de la Limagne de Clermont-Ferrand - C.R.Ac.Sc. 1972 - T. 274 - N° 2 p. 166-169). Les roches basaltiques du Burdigalien contiennent jusqu'à 10% d'analcime à Chanonat et au Puy Giroux. Tous les niveaux de l'Oligocène Supérieur carbonaté de la Limagne contiennent de l'analcime jusqu'à 20%. Un banc de quelques cm interstratifié dans une série de marnes, calcaires et dolomies sur le flanc sud du plateau de Chateaugay est constitué de 95% de clinoptilolite et résulterait de l'épigénèse de cendres volcaniques.

La Réunion, où une zéolitisation intense affecte les plus anciennes laves aux épontes de dykes et sills recoupant des océanites (?) dans le cirque de Cilaos et dans le cirque de Salazie.

(Sur l'existence et la signification minéralogique de laumontite dans le cirque de Cilaos - P. NATIVEL - Bull. S.F. Miner. Cint (1974), 97 p. 82-84 - Zonation des zéolites du Cirque de Salazie - P. NATIVEL - B.S.G.F. (7) - XIV, 1972 n° 1 - p. 171-178.

Il semble que ces indices n'aient pas subi une exploration poussée pour déterminer s'il y a effectivement gisement de zéolites exploitables et utilisables actuellement ou même simplement réserves potentielles de substances zéolitiques d'avenir incertain d'après les connaissances technologiques actuelles. Des recherches sont entreprises par le BRGM pour tester les zéolites du Massif Central du point de vue épuration de l'environnement.

Les zéolites sédimentaires valorisables appartiennent aux 2 types de gîtes de système fermé ou ouvert formés à partir de cendres volcaniques et qui sont subaffleurant de telle sorte que les zéolites livrés aux utilisateurs leur coûtent moins de 3 F/kg (contre 12 F/kg pour les synthétiques) pour les usages les plus nobles tels que épuration et la séparation des gaz ou l'industrie pétrolière. (cf. clinoptilolite d'Hector).

La probabilité de découverte d'indices sera plus élevée dans un contexte volcanique au voisinage de lacs ou de mers où la sédimentation volcanolastique sera peu enfouie ou redevenue subaffleurante.

L'analyse systématique par diffractométrie aux rayons X des sédiments d'aspect argileux des régions volcaniques* décèlera la présence et évaluera l'importance des zéolites non repérables par l'observation classique au microscope couramment pratiquée par le géologue de terrain qui pourra alors signaler utilement les affleurements de zéolite. Valorisation du minerai et tests techniques tels qu'ils sont réclamés par les divers industriels sensibiliseront l'intérêt de ces derniers.

4 - Qualités - Spécifications des substances - Sociétés Françaises

Les qualités industrielles des zéolites** sont résumées dans le tableau I, elles sont basées surtout sur la pureté, la dimension des pores, la porosité et l'activité catalytique. Dans le domaine de la nutrition animale surtout il faudrait y ajouter le degré éventuel de nocivité.

Les informations à ce sujet sont rares et seuls les pays utilisateurs de pointe (Japon - USA) ont peut-être des caractéristiques spécifiques à chaque usage. La conférence internationale "Zéolite 76" (D2) donne peut-être des renseignements mais nous n'en avons pas encore le texte.

Les sociétés françaises intéressées à titre divers par les zéolites naturels ne sont pas connues. (Progil AUBERVILLIERS - 92 - 8 - et UGINE Kuhlman)

./...

* Ces sédiments sont également une possibilité de ressources en montmorillonite (bentonite), Lithium (cf. Hectorite à Hector - Calif à 1,14 Li₂O, de la Clayton Valley à 0,5% Ep. 799) et de borates.

** Analyse de la mordenite de Sun Zéolite Industrial Co. (D3 Août) (Mordenite pure (Na₂K₂CA)₈ Al₈Si₃₀O₉₆ 24H₂O)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FiO ₂	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	H ₂ O-
%	65,87	9,31	1,87	1,87	0,37	1,85	1,59	3,12	7,75	6,27

BIBLIOGRAPHIE - ZEOLITES

- A - Les zéolites, matériaux anciens d'utilisation récente - Denise BARTHOMEUF (La Recherche n° 42 - Fév. 74 - p. 175 à 177).
- B - Classification et structure des zéolites - C. MARCILLY I.F.P. (Revue de l'Institut Français du Pétrole - Mai 1969 - p. 657 à 677).
- C - Zéolites in sedimentary rocks - R.A. SHEPPARD. (U.S. Minerals Ressources - U.S. Geol. Surv. Prof. Paper, 820 - 1973 - p. 689 à 695.
- D - Industrial minerals
- D.1 : Worldwide Deposits and Utilisation of natural Zeolite
F.A. MUMPTON - (I.M. Oct. 1973 - p. 30 à 45).
- D.2 : Abstracts from "Zeolite 76" (I.M. aug. 1976 - p. 37 à 41)
(Conférence international sur les gîtes, propriétés et utilisations des zéolites naturels - TUCSON - Arizona U.S.A. - June 1976 - Publication des articles prévue pour le printemps 1977 par Pergamon Press) (cf. G).
- D.3 : The industrial mineral of Japon - Juill. 77 - p. 27 et Août 77 p. 32-33.
- E - Industrial minerals and rocks - 4th edition - Soc. of AIME 1975 - Zeolites p. 1235 à 1276.
- E.1 : Introduction - p. 1235 à 1242 + 1270 - R.H. OLSON - Consultant ind. Min. Evaluations Golden - Cols.
- E.2 : Synthetic Zeolites - Properties and Applications - p. 1243 à 1257 + 1272 - D.W. BRECK - Union Carbide Corp. Tarrytown N.Y.
- E.3 : Zeolites in sedimentary rocks - p. 1257 à 1262 + 1271 - 1272. R.A. SHEPPARD - U.S.G.S. Denver - Cols.
- E.4 : Commercial Utilisation of natural zeolites - p. 1262 à 1273 - 1274 - F.A. MUMPTON) State University of N.Y. Collège - Brockport - N.Y.
- F - First Industrial Minerals' International Congress. (publié par Metal Bulletin Ltd. London 1975)
Catalyst and adsorbent uses for industrial mineral - p. 74 à 88 - G.R. JONES - I.M. Consultant - London.
- G - Zéolite 1976 - Edité par Double tree Inn - 445 Sth Alvernon Way - Tucson, (Résumé de tous les exposés : 92 pages). Arizona 85711

COMPARAISON ENTRE ZEOLITES NATURELS ET SYNTHETIQUES

Propriétés·	Zéolites naturels	Zéolites synthétiques
variété	seulement 8-9 espèces	nombreux, fabriqués à partir de matière premières bon marché
Pureté	En général impurs, minerais cations complexes Fe indésirable, fréquent	purs formes cationiques désirées obtenues par échange d'ions.
Dimensions des pores	Limitée. Les plus grandes (cas de la chabazie) permettent au maxi d'adsorber les n. paraffines (5 Å)	3 à 8 Å ⁰ adsorbent de grosses molécules en catalyse et adsorption ou rejettent les petites molécules en séparation adsorbante.
Porosité (capacité d'adsorption)	Limitée seule chabazie et ériionite ont une bonne porosité	> 50 %
Activité catalytique	Limitée à cause des petits pores et des impuretés	nombreuses applications

Tableau II

Zéolite	Formule	Système	Nbre de Si + Al par 1 000 Å ³ (Bp. 676)	Densité E2 p. 1249	Porosité %	Diamètre des + gds canaux A	Stabilité thermique	Présence sédiments
Analeime	Na ₁₆ (Al ₁₆ Si ₃₂ O ₉₆) 16H ₂ O	C	18,6	1,85	18	2,6	élevée	abondant
Clinoptilolite	Na ₄ K ₄ (Al ₈ Si ₄₀ O ₉₆) 24H ₂ O	M	17,2		39 ?		"	"
Mordénite	(Na ₂ ,K ₂ ,Ca) ₈ (Al ₈ Si ₄₀ O ₉₆) 24H ₂ O	O	17,2	1,70	28	6,7-7 axe C 2,9-5,7 axe b	"	"
Phillipsite	(Na,K) ₁₀ (Al ₁₀ Si ₂₂ O ₆₄) 20H ₂ O	O	15,8	1,58	31	4,2-4,4	basse	"
Erionite	(Na,K,Ca) ₉ (Al ₉ Si ₂₇ O ₇₂) 27H ₂ O	H	15,7	1,51	35	3,6-5,2	élevée	"
Chabazie	(Ca,Na) ₆ (Al ₁₂ Si ₂₄ O ₇₂) 40H ₂ O	H	14,6	1,45	47	3,6-3,7	"	"
Laumontite	Ca ₄ (Al ₈ Si ₁₆ O ₄₈) 27H ₂ O	M				4,0-5,6	basse	faible
Ferrierite	Na ₂ Mg ₂ (Al ₆ Si ₃₀ O ₇₂) 18H ₂ O	O	17,7			4,3-5,5 (C) 3,4-4,8 (b)	élevée	abondant
Linde A	Na ₂ (Al ₁₂ Si ₁₂ O ₄₈) 27H ₂ O	C	12,9		47	4,2	"	synthétique

Tableau III

Situation	Compagnie minière	Gisement	Zéolites	Réserves	Production an	Utilisation
U.S.A.						
Bowie Graham and Cochies Cty Arizona	Union Carbide W.R. Grace Norton Co	1,5 m Tuf lité à zéolite 0,2 m chabasie massive sur 25 km ²	Chabasie Erionite	Plusieurs millions T	1 000 t	Adsorption des gaz faiblement acides pH = 2,5 des fumées (HCl, CO ₂ , H ₂ O, H ₂ S) (Ep. 1269-1270)
Union Pass Mohave Cty Arizona	Union Carbide	50 - 75 m tuf altéré	50 à 75 % Mordenite (clinoptilolite) (crist batite)			
Rome (Crooks & Gark) Malheur Cty Oregon	Norton Co	5 - 10 m dépôt lacustre Pliocène à lits de zéolites	5 m : 50 % Mordénite fluorine 1 m : Erionite - phillipsite clinoptilolite		1 000 t	Adsorption pierre à bâtir
Hector San Bernardino Cty Californie	NL Industries	2 m tuf vert massif	clinoptilolite		1 000 ?	Echangeurs d'ion pour éliminer Cs 137, NH ₄ , Sr 90
Tchachapi Kern Cty Californie	Monolith Portland Cement Co	Tuf cendreuse épais	clinoptilolite			Pouzzolane
Jersey Valley Pershing Cty Nevada	Mobil oil	Lits inclinés 2 km ²	Erionite clinoptilolite		1 000 ?	Catalyseur (E4p.1270) (sélective forming process)
Pine Valley Eureka Cty Nevada	Union Carbide	50 cm tuf 1,5 km ²	?			?
JAPON						
Itaya	Zecklite chemical and Mining Co Ltd	100 m sur 13 km ² tuf marin blanc myocène			50 000 t en 76 (35 000 en 73)	charge pour papier de qualité
Itado mine Minase (Akita)	Sun zéolite Industrial Co Fūji " " Co Ltd	tuf à bentonite	clinoptilolite Mordenite		6 000 t 1 000 t	Adsorption N ₂ → Air enrichi en O ₂ pour aciéries (D1 p. 41- E4 p. 1267)
Utsanomiya (Tochigi)	Asahikassai Co Ltd	100 m de tuf ponce marin vert	clinoptilolite 80-85 % (montmorillonite, celadonite, verre)			pierres de taille (D1 p. 38 - E4 p. 1264)
BULGARIE						
Kurdzali (Rhodopes)		50 km ² tuf très homogène	Clinoptilolite 80 % Montmorillonite Cristobalite			Pouzzolane - pierre de taille (D1 p. 36 - Ep. 1265)
HONGRIE						
Tokai		n x 10 m de tuf	clinoptilolite		1 000 ?	pierre de taille (E p. 1266) charge papier adsorbant (clinosorb) hydrométhylation (Ep. 1270) du toluène
ALLEMAGNE						
Laacher See Eifel (5 carrières)	Tubag Trasszement und Steinwerke Trasswerke Meurin à Kretz	8-14 m	chabasie 6 % Analcime 15 %			pierre de taille (Ep. 1265) (D1 p. 36)
YOUGOSLAVIE						
Celje-Zaloska Gorenje		100 m tuf marin	clinoptilolite analcime			Pouzzolane (D1 p. 36) agrégat léger
Vranska Banja		grand gisement tuf	clinoptilolite		100 000 t	Pouzzolane (Ep. 1265)
ITALIE						
Pozzuoli		tuf jaune altération de verre volcanique par eaux profondes	chabasie-phillipsite			pouzzolane (Ep. 1264-1265)
U.R.S.S.						
Sud de la Turkménie		~ 10m tuf ± minéralisé Eocène sup.	clinoptilolite	n x 10 ⁶ t	n x 1 000 t	Perspectives des recherches de gisements de zéolites Sov. géol. 1970/4 Tome 13 n° 4 p. 120-130
Sud de la plateforme méridionale Russe		sédiments diagénétiques				
CUBA						
Tasajera Seibabo	(Pce de Las Villas)		clinoptilolite			(Acad. Ci. Cuba Inst Géol. 1974 n° 2 p. 157-164)
Palmarito	(" de l'Oriente)		Mordénite			
MEXIQUE						
Etila-Tecoatlán-Tejupan Oaxaca			clinoptilolite } 85 % Mordénite			pierre de taille D1 p. 36 dont pyramides Maya de Mitla... Ep. 1264
FRANCE						
Chateaugay (Limagne)		Niveau de quelques cm (cendres volcaniques) dans roches carbonatées de l'Oligocène Supérieur	clinoptilolite 95 % à analcime ~ 10%			
MAURITANIE						
NIÈRE		grès très étendus à ciment d'analcime d'Agate d'Agadès Jurassique	niveaux d'analcime de 1 à 16 m à 75 %	Impur Fe ₂ O ₃ ; 2%		Thèse A. PACQUIT 1968 p. 39-96