Comportamiento selectivo de diferentes radioisótopos en rocas zeolíticas cubanas

Gustavo Chales Suárez, Rafael Castillo Gómez, José Griffith Martínez* y Carlos de las Pozas del Río.**

Sección de Desechos Radiactivos, Centro de Tecnología Nuclear, Autopista Avenida Salvador Allende y Luaces, Quinta de los Molinos, Plaza de la Revolución, Ciudad de La Habana. *Instituto Cubano de Investigaciones azucareras, Apartado Postal 10154, Quivicán, La Habana. **Dirección de Química, Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Avenida 25 y 158, Playa, Ciudad de La Habana, Cuba.

Recibido: 5 de abril de 1999.

Aceptado: 10 de agosto de 1999.

Palabras clave: zeolitas, sorción, radioisótopos, desechos radiactivos, rocas. Key words: zeolites rocks, radioisotopes, radioactive wastes, sorption.

RESUMEN. En el presente trabajo se aplicó el método Radioisotópico de Análisis para estudiar el proceso de intercambio iónico de 60Co²⁺, 85Sr²⁺, 137Cs⁺y 144Ce³⁺ en muestras de rocas zeolíticas procedentes de los yacimientos "El Piojillo", "Orozco" y "Palmarito". Se realizó una valoración fenomenológica del comportamiento termodinámico del proceso de intercambio y se obtuvieron las curvas de sorción y las ecuaciones de ajuste de los sistemas de este proceso. A partir de estos resultados, se logró comprobar que el orden de selectividad de estos materiales para los referidos radioisótopos es el siguiente: $Cs^+ > Sr^{2+} > Ce^{3+} > Co^{2+}$. Esta selectividad está determinada fundamentalmente por el orden en el radio iónico de los correspondientes iones. Por el tipo de isoterma obtenida en el proceso de intercambio iónico estudiado, se corrobora la gran preferencia que para el Cs⁺ posee la zeolita procedente del yacimiento "El Piojillo". A partir de este proceso, se obtuvo la correspondiente isoterma, de donde se dedujo que el intercambio iónico es incompleto. El comportamiento observado en este proceso de intercambio demostró, que conclusiones similares a las que se arriban a través de la isoterma de intercambio, se pueden obtener mediante curvas simples de sorción, lo que presenta un apreciable valor científico debido, como se conoce, a lo engorroso que resulta la determinación de la isoterma de sorción en el sistema zeolita-ión. El trabajo permitió valorar el comportamiento termodinámico del proceso de intercambio iónico de la zeolita estudiada con el Cs+. A los resultados se les aplicó el procedimiento descrito por Kielland-Barrer para obtener la constante de equilibrio (Κ) y por lo tanto, la energía libre (ΔG) del intercam-

ABSTRACT. In this paper the Radioisotopic Analysis method was applied to study the ion exchange process of 60Co²⁺, 85Sr²⁺, 137Cs⁺ and 144Ce³⁺ in zeolitic rock samples from "El Piojillo", "Orozco", and "Palmarito" deposits. A valorization from the point of view of the phenomenon related to the thermodynamic behaviour of this ion-exchange process was performed and the sorption curves and the equations of the systems in the process were obtained. The selective order for the studied radioisotopes in their interactions with these materials was established ($Cs^+ > Sr^{2+} > Ce^{3+} > Co^{2+}$). This selectivity is determined mainly by the order of the ionic radio of the correspondent ions. Ion-exchange capacity by batch methods was determined. The ion exchange process of Cs+ with the natural ions of the zeolite from "El Piojillo" is also reported. The isotherms from this process were also obtained. The behaviour obtained in this ion exchange process was an important scientific result, because it was shown, that it is possible to obtain similar conclusions with the isotherms of ionic exchange and simple curves of sorption. The procedure described by Kielland-Barrer was applied to determine the equilibrium constant (K) and the free energy (DG) of the ion exchange.

INTRODUCCION

El intercambio iónico ha sido uno de los métodos más atractivos empleados en el procesamiento de desechos radiactivos para la concentración de radioisótopos, particularmente por la eficiencia y la reducción de volumen que se logra alcanzar con dicho procedimiento.¹ Intercambiadores de diferentes características (capacidad de intercambio, costos, estabilidad térmica, mecánica y química), de estructura natural o sintética, se han estudiado y aplicado con ese fin.²4

Las resinas sintéticas aunque son muy eficientes en ese proceso, presentan como limitaciones, además del elevado costo, su baja estabilidad térmica y radiacional. Precisamente, debido a estas limitaciones de las resinas es que se han estudiado con resultados satisfactorios, las zeolitas naturales, 5.8 las cuales además de ser mucho más baratas, presentan buena resistencia térmica y radiacional.

Normalmente, las zeolitas naturales presentan en su composición otros minerales que constituyen impurezas y cuyos contenidos van a depender del yacimiento. Estas impurezas influyen negativamente en la forma en que las zeolitas manifiestan sus propiedades. Sin embargo, en el caso de las zeolitas sintéticas estos factores se controlan durante el proceso de obtención y posibilitan

obtener un material más homogéneo y puro.

Estequiométricamente, las zeolitas se pueden considerar derivadas de la fórmula (SiO₂), en la que debido al reemplazamiento del Si por el Al, aparece una carga neta negativa que es balanceada al introducirse un número equivalente de cationes en la estructura. El Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Sr²⁺ y Ba²⁺ son los cationes más comunes responsables de neutralizar la carga negativa del enrejado cristalino de estos aluminosilicatos hidratados.⁷

Tanto la composición química del enrejado, como la composición catiónica influyen en la capacidad de sorción, en la estabilidad térmica, en la capacidad de intercambio y en la selectividad para determinados iones.⁸

Aunque el estudio de estos materiales para su aplicación en el campo del procesamiento de los desechos radiactivos es un problema sumamente complejo debido a la cantidad de fenómenos que pueden incidir en las características de estos minerales, su comportamiento como sorbente está indisolublemente relacionado con disímiles factores, tales como la composición fásica, mineralógica y química, las condiciones locales para su formación y permanencia, la profundidad en el yacimiento, etc., por lo que que las investigaciones que se llevan a cabo sobre estos materiales en otros países o en Cuba, no pueden extrapolarse al estudio de estos materiales.

Sin embargo, la descripción fenomenológica del proceso de intercambio, es útil para evaluar la calidad de estos materiales y caracterizar el sistema de modo que permita discernir sobre sus posibilidades reales para su aplicación en el campo del procesamiento de los desechos radiactivos.

El equilibrio del proceso de intercambio iónico a una temperatura dada, se caracteriza mediante las isotermas de intercambio, que se construyen al graficar la fracción molar equivalente del contraión en el intercambiador como función de su fracción molar equivalente en la disolución.

Desde el punto de vista práctico, la determinación de la constante de equilibrio a partir de las actividades de los cationes en el intercambiador, es poco utilizada, debido al desconocimiento de estas magnitudes termodinámicas. En estos casos, para la determinación de la constante termodinámica de equilibrio (K), se re-

comienda emplear el procedimiento sugerido por Kielland y desarrollado por Barrer⁹ y a partir de este resultado, se pueden determinar los diferentes potenciales termodinámicos que lo caracterizan.

El presente trabajo forma parte de los estudios realizados por los autores, con el objetivo de caracterizar y determinar las posibilidades de aplicación de las zeolitas naturales cubanas en el procesamiento de los desechos radiactivos En él, se muestra una valoración fenomenológica del comportamiento del proceso de intercambio de ⁶⁰Co²⁺, ⁸⁵Sr²⁺, ¹³⁷Cs⁺, y ¹⁴⁴Ce³⁺ en muestras de rocas zeolíticas procedentes de diferentes yacimientos del país.

MATERIALES Y METODOS

Se empleó el método radioisotópico de análisis. Se prepararon disoluciones "marcadas" con los radioisótopos antes mencionados con una actividad de 10³ a 10⁵ Bq/L. El recuento de la actividad se realizó con un detector de centelleo de NaI (TI) de (40X40) mm acoplado a un radiómetro. Estas mediciones se realizaron con un error relativo de $\pm 5 \%$.

En el trabajo se emplearon muestras de zeolitas procedentes de los yacimientos "El Piojillo" al sur de la ciudad de Santa Clara, "Orozco" en la región de Bahía Honda y "Palmarito" en la provincia de Santiago de Cuba con una granulometría de 0,250 a 0,315 mm (Tablas 1 y 2).

El análisis de las disoluciones fue realizado por espectroscopia de absorción atómica y complejométría utilizando un espectrómetro Pye Unicam SP190 y la sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético respectivamente.

PARTE EXPERIMENTAL Determinación de la capacidad aparente de intercambio iónico

Los estudios se realizaron mediante la sorción de los iones Cs,⁺ Sr²⁺, Co²⁺ y Ce³⁺ en las muestras de zeolitas seleccionadas.

Tabla 1. Características de las muestras de las zeolitas preliminarmente probadas.

Muestras	Zeolita en el mineral (%)	Fase zeolítica predominante	Otras fases zeolíticas	Otros minerales Montmorillonita Magnetita Plagioclasas Montmorillonita Plagioclasas	
Palmarito	65-90	Mordenita			
Eł Piojillo	> 90	Clinoptilolita	Mordenita		
Orozco 90		Clinoptilolita		· Montmorillonita CaCO ₃	

Tabla 2. Características de las muestras de zeolitas de los diferentes yacimientos.

Componente	Muestras				
(%)	Piojillo	Palmarito	Orozco		
SiO ₂	64,17	65,78	58,87		
Al_2O_3	10,89	10,81	11,87		
$\mathrm{Fe_2O_3}$	2,47	1,71	2,65		
CaO	4,04	3,86	5,14		
MgO	1,23	0,96	2,18		
Na ₂ O	1,28	2,02	1,10		
K,O	0,90	0,79	0,99		
PPI	14,77	13,97	17,12		
Peso volumétrico (g/cm³)	1,5	1,37	1,45		
Densidad (g/cm³)	2,10	2,11	- .		
Porosidad efectiva	31,67	40,08	_		
Si/Al	5,19	5,38	4,37		

PPI Pérdida por incineración.

Se emplearon disoluciones de CsCl, Sr(NO₃)₂, CoCl₂ y Ce(No₃)₃, a diferentes concentraciones marcadas con preparados radiactivos de ¹³⁷Cs, ⁵⁵Sr, ⁵⁰Co y ¹⁴⁴Ce respectivamente. El pH se ajustó con disoluciones diluidas de HCl y NaOH entre 6,0 y 7,0 con el objetivo de simular las condiciones para una posible aplicación en el procesamiento de desechos radiactivos.

A la temperatura ambiente (27 ± 2) °C, una masa de 0,1 g del sorbente, en constante agitación, se puso en contacto con 10 mL de disolución de concentración entre 0,01 y 0,25 meg/mL durante 30 h . Posteriormente, se dejó en reposo durante 24 h a partir de las cuales se tomaron tres alícuotas del sobrenadante que se midieron por el método radiométrico. Cada determinación es representativa de tres réplicas.

A partir de las concentraciones en disolución en equilibrio, para cada sorbente, se calcularon los meliequivalentes sorbidos en cada experiencia, en esas condiciones. Mediante el gráfico de la dependencia de la concentración del ión en el sorbente (meq/g) en dependencia de su concentración en la disolución (meq/mL) se obtuvieron las curvas de sorción correspondientes, que fueron ajustadas aplicando el Programa EXCEL versión 7.0.

Este ajuste permitió obtener las ecuaciones de las curvas y calcular la capacidad de intercambio correspondiente.

Determinación de los iones intercambiables de la zeolita del yacimiento "El Piojillo" en el proceso de intercambio con el Cs⁺

En este caso, para simplificar el trabajo, de las zeolitas estudiadas, se seleccionó la del yacimiento "El Piojillo", por la composición fásica del mineral (Clinoptilolita + Mordenita). Se realizó la sorción del Cs $^+$ en condiciones estáticas a (27 \pm 2) °C, mediante la interacción de 1 g del

sorbente con 100 mL de disolución de CsCl de concentración entre 0,01 mol/L hasta 0,25 mol/L . A la disolución sobrenadante de cada una de las muestras, después de la sorción, se le practicó la determinación de los iones : Cs+, Na+, K+, Ca²+, Mg²+, Fe³+ y Al³+ por absorción atómica y complejometría.

RESULTADOS Y DISCUSION

Los valores experimentales de la capacidad de intercambio (Tabla 3), resultaron menores a los reales debido a impurezas y a la presencia de otros minerales, como arcillas, que influyen en las propiedades intercambiadoras de los minerales zeolíticos. Este comportamiento se corresponde con zeolitas con campos débiles de interacción (relación Si/Al relativamente elevada), como es el caso de las muestras estudiadas (entre 4,4 y 5,4) y poros estrechos, que prefieren cationes de radios iónicos grandes, con energías de hidratación pequeñas, los cuales provocan que en la expresión para la variación de la energía durante el intercambio iónico:

 $\Delta G^{0}=(G_{Z}^{A}-G_{Z}^{B})-(G_{S}^{A}-G_{S}^{B})$ (1) predomine el segundo término, que describe la diferencia de energía libre (G) entre los iones A y B (Gs^A-Gs^B) en la disolución, con respecto a esta diferencia en la zeolita ($G_{2}^{A}-G_{2}^{B}$), ¹⁰ siendo la secuencia en la selectividad obtenida para los iones estudiados la siguiente: Cs⁺ > Sr²⁺ > Ce³⁺ > Co²⁺. Esta selectividad está en correspondencia directa con sus radios iónicos, que son los siguientes: Cs⁺ = 1,69, Sr²⁺ = 1,13, Ce³⁺ = 1,01 y Co²⁺ = 0,72 Å. ¹¹

Se observó (Fig. 5) que el Cs⁺ es capaz de extraer los cationes Na⁺, K⁺, Ca²⁺y Mg²⁺ que como se conoce son los principales iones intercambiables, responsables de compensar el déficit de carga en la estructura de estos materiales. Este intercambio ocurre fundamentalmente con el Ca²⁺ y el Na⁺, lo que se corresponde con el contenido de ambos iones en su composición química (Tabla 1). Este intercambio iónico está íntimamente relacionado además, con la posición de estos iones en la estructura cristalina de la zeolita. Investi-

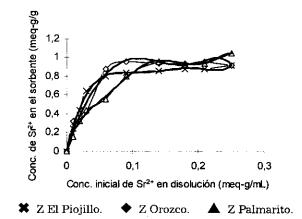


Fig. 1. Curva de sorción de estroncio.

Ecuaciones de ajuste:

Zoro $Ci = -79\ 662x^6 + 43\ 818x^5 - 7\ 853x^4 + 744,54x^3 - 132,95x^2 + 19,538x + 0,043\ 3$ Zpio $Ci = -73\ 168x^6 - 38\ 613x^5 + 3\ 196,6x^4 + 1\ 529,3x^3 - 370,42x^2 + 30,176x - 0,009\ 9$ (2) Zpalm $Ci = -262\ 177x^6 + 206\ 636x^5 - 61\ 086x^4 + 8\ 441,2x^3 - 581,2x^2 + 25,261x - 0,21$

Tabla 3. Capacidad de intercambio, determinada por método estático.

Sorbente Cs+			Sr ²	+	Ce ³	+	Co ²	+	
	Capacidad de intercambio (meq/g)								
	Experimental	Calculada	Experimental	Calculada	Experimental	Calculada	Experimental	Calculada	
Z El Piojillo	1,65 ± 0,07	1,63	0,80 ± 0,13	0,88	0.46 ± 0.02	0,42	0.33 ± 0.03	0,35	
Z Palmarito	$1,68\pm0,05$	-	0.90 ± 0.08	0,93	$0.64~\pm~0.09$	0,62	$0,21~\pm~0,02$	0,18	
Z Orozco	$1,04~\pm~0,06$	1,01	0.84 ± 0.10	0,93	$0,72 \pm 0,04$	0,65	0,29 ± 0,02	0,31	

Z Zeolita.

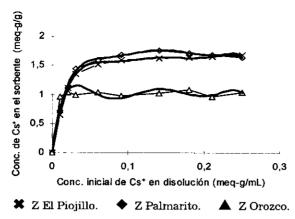


Fig. 2. Curva de sorción de cesio.

Ecuaciones de ajuste:

Zoro Ci = -45 $606x^6 + 393$ $243x^5 - 133$ $210x^4 + 24$ $483x^3 - 1$ $990x^2 + 89,54x + 0,001$ 9 Zpio Ci = -406 $334x^6 + 349$ $749x^5 - 119$ $100x^4 + 20$ $422x^3 - 1$ $853,4x^2 + 85,267x - 0,011$ (3) Zpalm Ci = -827 $278x^6 + 690$ $050x^5 - 222$ $244x^4 + 34$ $573x^3 - 2$ $644,2x^2 + 88,941x + 0,0934$

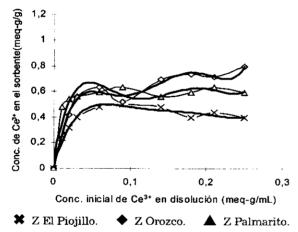


Fig. 3. Curva de sorción de cerio.

Ecuaciones de ajuste:

Zoro Ci = $37\ 989x^5 - 25\ 950x^4 + 6\ 491,1x^3 - 719,64x^2 + 35,224x - 0,021\ 1$ Zpio Ci = $10\ 347x^5 - 7\ 926,3x^4 + 2\ 319,9x^3 - 322,17x^2 + 20,495x + 0,024\ 3$ Zpalm Ci = $27\ 856x^5 - 20\ 500x^4 + 5\ 547,2x^3 - 667,6x^2 + 33,823x + 0,074\ 6$

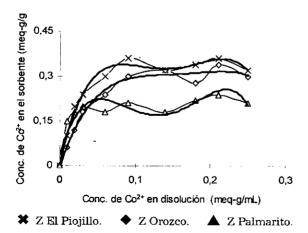


Fig. 4. Curva de sorción de cobalto

Ecuaciones de ajuste:

Zoro Ci = $-459,36x^4 + 247,84x^3 - 7127,9x^2 + 7,6129x - 0,0034$ Zpio Ci = $-1122,8x^4 + 657,78x^3 - 134,43x^2 + 11,306x + 0,0043$ Zpalm Ci = $-1421,5x^4 + 766,03x^3 - 31,495x^2 + 8,7529x + 0,036$ gadores búlgaros observaron resultados similares¹² y Picart¹³ reportó un comportamiento similar para una zeolita de este tipo en la extracción de estos iones con disolución de HCl.

Durante este proceso de interacción del Cs+ con la zeolita, se observó que el hierro presente en ella no es intercambiable, ya que en ninguna de estas experiencias se detectaron trazas de este elemento en los eluatos. Este hecho corrobora resultados anteriores de autores cubanos en este tipo de zeolita. 14,15

La descripción de este proceso de intercambio del Cs⁺ con los iones de esta zeolita está dado por la ecuación:

$$Z(C\alpha, N\alpha, K, Mg) + Cs^{+}_{sol.} \leftrightarrow$$

$$ZCs + (C\alpha^{2+}, N\alpha^{+}, K^{+}, Mg^{2+})_{sol.}$$
 (6)

que para las condiciones experimentales utilizadas se representa gráficamente por la correspondiente isoterma de intercambio (Fig. 6) de donde, por la forma de la curva se corrobora la gran preferencia que para el Cs+ posee esta zeolita. 10 Sin embargo, precisamente por este tipo de isoterma se deduce, que el intercambio es incompleto, o sea, no se llega a compensar toda la carga del enrejado con el Cs+, debido a que éste, por limitaciones estéricas, o por impurezas en el mineral, o efecto de criba molecular hacia algunas posiciones, no puede ocupar o desplazar a todos los cationes intercambiables de la zeolita. Un comportamiento algo similar con relación a los iones naturales extraíbles o intercambiables para una clinoptilolita húngara en el proceso de intercambio con el NH, ha sido también reportado. 18

(4)

(5)

Del análisis de estos resultados se observa, que es posible arribar a las mismas conclusiones mediante la isoterma de intercambio y las curvas de sorción (Fig. 2). Es decir, a una determinada concentración de Cs+ se alcanza un equilibrio en el cual no existe la posibilidad de acceso de este último a posibles posiciones intercambiables, bien por impurezas en el mineral, por factores estéricos o simplemente por afinidad y esto último, en términos termodinámicos, se traduce a que no contribuye a la disminución de la energía libre del sistema y por lo tanto, no propicia el aumento de su estabilidad. La similitud de la magnitud de la capacidad de intercambio iónica obtenida en esta zeolita para el Cs+, mediante la determinación de los iones naturales extraídos a partir de la curva de sorción y la obtenida por método dinámico ($\cong 1,55 \text{ meq/g}$) corroboran estas conclusiones.

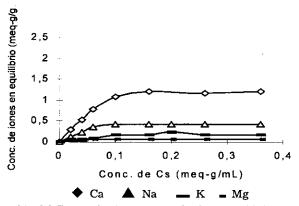


Fig. 5. Intercambio del Cs $^+$ con los iones naturales intercambiables de la zeolita del yacimiento "El Piojillo".

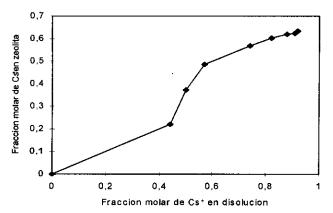


Fig. 6. Isoterma de intercambio de Cs+ en zeolita del yacimiento "ELPiojillo".

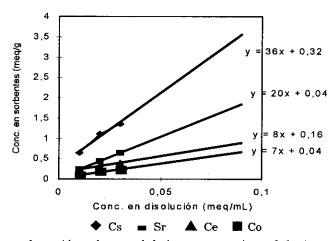


Fig. 7. Curvas de sorción en la zona de bajas concentraciones de los iones en la disolución.

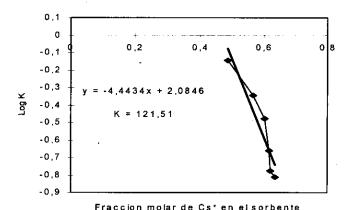


Fig. 8. Constante de equilibrio del proceso de intercambio.

Con estas consideraciones y conociendo lo engorroso que resulta, la determinación de la isoterma de sorción para cada uno de los radioisótopos de interés en un sistema como la zeolita, representa un apreciable valor científico el hecho de que a través de las curvas de sorción de cada uno de ellos pueda esclarecerse el fenómeno de intercambio iónico de estos elementos con el material zeolítico. Esta afirmación se corrobora con los resultados que se obtienen al analizar la dependencia de la concentración en equilibrio del catión entrante en la fase sólida [A+] en función de su concentración inicial en la disolución, en la zona de bajas concentraciones, o sea antes de la saturación del sorbente. La obtención de la dependencia lineal (Fig. 7) en la que el valor de cada pendiente, es proporcional a la afinidad termodinámica que para estos iones presenta la zeolita estudiada, luego de aplicar un procedimiento sencillo conocido18 permite establecer el or-

$$^{137}\text{Cs}^+ > ^{85}\text{Sr}^{2+} > ^{144}\text{Ce}^{3+} > ^{60}\text{Co}^{2+}$$

den de selectividad, siguiente:

que en síntesis concuerda con los resultados obtenidos anteriormente. Selectividad que está determinada fundamentalmente por el orden en el radio de los correspondientes iones).¹⁷

Para valorar de forma aproximada, el comportamiento termodinámico del proceso de intercambio iónico de la muestra de zeolita estudiada del yacimiento "El Piojillo" con el Cs⁺, se utilizó esta misma experiencia, en la que se determinaron los iones intercambiables "naturales" extraídos de la zeolita.

Mediante el procedimiento mencionado anteriormente (Kielland-Barrer), fue posible obtener el gráfico correspondiente (Fig. 8). La magnitud de la constante de equilibrio (K) y por tanto, de la variación de energía libre (ΔG) del intercambio, representado por:

$$Cs^+ \rightarrow X^+$$

donde:

 $X^+ = Na^+ + K^+ + Ca^{2+} + Mg^{2+}$

fueron: K=121,51 y $\Delta G=-5,986$ kJ/mol respectivamente, valores razonables que están en el orden de los reportados para la Clinoptilolita o Mordenita en procesos de intercambio entre pares de estos iones. ¹⁸

CONCLUSIONES

Se logró esclarecer desde el punto de vista termodinámico, el fenómeno de intercambio iónico que tiene lugar en materiales zeolíticos mediante curvas de sorción obtenidas en condiciones de equilibrio. Esto permite obtener el orden de afinidad termodinámica para los diferentes iones en este material, haciendo menos engorroso el proceso para la determinación de sus isotermas de intercambio en aquellos.

Se corroboró que el orden de selectividad que presenta la zeolita del yacimiento "El Piojillo" con relación a las especies estudiadas es:

 $^{137}\text{Cs}^+ > ^{85}\text{Sr}^{2+} > ^{144}\text{Ce}^{3+} > ^{60}\text{Co}^{2+}$.

BIBLIOGRAFIA

- International Atomic Agency. Operation and control of Ion exchange process for treatment of radioactive wastes. Technical Reports Series No. 78. IAEA, Vienna, 1967.
- International Atomic Energy Agency.
 Use of inorganic sorbents for treatment of liquid radioactive wastes
 and backfill of underground repositories. IAEA, TECDOC-675, Vienna,
 1992.
- Bray L.A. Cesium Recovery Using Savannah River Laboratory Resorcinol-Formaldehyde ion exchanger Resin. Rep. PNL-7273, 1990.
- 4. Hudson M.J. Novel inorganic material for waste treatment in new separation

- chemistry technical for radioactive waste (Proc. ENEA/CEC Seminar, Rome, 1990) Elsevier Applied Science Rep. EUR-13390-EN, 1991.
- 5. International Atomic Energy Agency Practices in the treatment of low and intermediate level radioactive waste. STI/PUB/116. Vienna, 1996.
- Sabeha Kesraoul-Ouki, Chistopher R. Cheeseman and Roger Perry. Natural zeolite utilization to pollution control. A review of applications to metals effluents. J. Chem. Tech. Biotechnol, 59, 121, 1994
- Breck, D.W. Potential uses of natural zeolite and synthetic zeolites in industry. Properties and applications of zeolites Pergamon Pre New York, 51-54, 1980.
- 8. Breck D.W. Caster C.R. and Milton N. US Pat. 3 013990, 1991.
- Chelishev N.F., Berenshtein B.G., Voloding V.F. Tseoliti novii tip mineralogo Siria, 73 Nedra, Moskva, 1987
- Roque Malherde R. Física-Química de las zeolitas. Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Editorial Ministerio de Educación Superior, Cuba, 208 y 209, 1988.
- Cotton F.A. and Wilkinson G. Advanced Inorganic Chemistry. Ediciones Revolucionarias, La Habana, 33-34, 1966.
- 12. Stefanova G.I. Gradev G.D. Vozmozhnostizaizpolzovanie na ne-

- organichni sorbenti za dezaktivirovane na radiaktivni atpadchni bodi v AETS, Fizika i Energia, Sofía, 1980.
- Picart Ruiz- Lavin A. Caracterización y propiedades quimico-físicas de una zeolita natural. Tesis en opción al grado de Candidato a Doctor en Ciencias, Centro Nacional de Investigaciones Científicas, noviembre, 1984.
- 14. Rodríguez Fuentes G. Propiedades Físico-Químicas y Aplicaciones Industriales de la Clinoptilolita Natural. Tesis en opción al grado científico de Doctor en Ciencias, Centro Nacional de Investigaciones Científicas, 1987.
- Ravilero A. Gener M. Gayoso J. Zeolitas naturales cubanas en la industria de los materiales de la construcción. II Conferencia Técnica sobre Zeolitas Naturales, Ciudad de La Habana, 1993.
- Czaran E., Mszaros-Kis A., Domokos E. and Papp J. Separation of ammonia from wastewater using Clinoptilolite as ion exchanger. Rev. Nuclear and Chemical Waste Management, 18, 1988.
- Dementiev V.A. Izmerienie malikh aktivnosatiej radioactvnykh preparatov. Atomizdat. Moscú, 1967.
- Chelishev N.F., Volodin V.F., Kriukov V.L. ionobmeniye svoistva priorodnikh visoko-krenistikh tzeolitov. Moskva, Nauka, 1988.