

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

**"ALGUNAS DETERMINACIONES QUIMICAS
APLICADAS A LAS INVESTIGACIONES
GEOLOGICAS CON ROCAS SEDIMENTARIAS
(ARCILLO - CARBONATADAS)."**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
QUIMICO
P R E S E N T A

PATRICIA FUENTES VELAZQUEZ

MEXICO, D. F.
1 9 7 5



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CLAS TESIS

ABO

FECHA 1975

FOLIO 114

Presidente	Prof. ALBERTO OBREGON PEREZ
Vocal	Prof. ALICIA BENITEZ DE ALTAMIRANO
Secretario	Prof. IRMA AGUILERA ORTIZ
1er. Suplente	Prof. ELVIA MARTINEZ IZAGUIRRE
2o. Suplente	Prof. MA. LUISA FLORES GARCADIAGO

Sitio donde se desarrolló el tema:

INSTITUTO DE GEOLOGIA, UNAM.

Nombre completo y firma del sustentante:

PATRICIA FUENTES VELAZQUEZ

Patricia Fuentes

Nombre completo y firma del asesor del tema:

Prof. ALBERTO OBREGON PEREZ

[Firma]

Con mucho amor y agradecimiento:

para mis padres

para mis hermanos

Con cariño:

para mis familiares y amigos

para Héctor.

AGRADECIMIENTOS

Agradezo profundamente la colaboración de mi asesor el Prof. Alberto Obregón P. y la del Dr. Carlos Arredondo Martínez del Instituto de Geología, cuya valiosa ayuda fué muy útil en la realización de esta tesis. Doy gracias también a todos los profesores del Instituto de Química, por la ayuda que me prestaron.

CONTENIDO

I.- ANTECEDENTES.	PAG. 1
II.- INTRODUCCION.	3
III.- METODOS ANALITICOS.	6
III.1.- Determinación del Residuo Insoluble.	6
III.2.- Determinación del Calcio.	9
III.3.- Determinación del Magnesio.	15
III.4.- Determinación del Carbono no carbonatado u orgánico.	20
IV.-GENERALIDADES SOBRE LAS ROCAS DE ESTUDIO	31
IV.1.- Las rocas carbonatadas	31
IV.2.- Las rocas arcillosas	42
IV.3.- La importancia del carbono, como consti- tuyente disperso en las rocas sedimenta- rias.	45
IV.4.- Las transformaciones de las rocas sedi- mentarias.	49
V.-RESULTADOS DE LAS DETERMINACIONES ANALITICAS	53
VI.-CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.	69
VII.-GLOSARIO	71
VIII.-BIBLIOGRAFIA	77

I.- ANTECEDENTES

La química es una de las ciencias que ha logrado un gran desarrollo, tanto en los campos de investigación propios, como en campos interdisciplinarios con otras ciencias. Tal es el caso de la fisicoquímica, de la bioquímica, de la geoquímica, de la cosmoquímica y otras, que pueden ser ya consideradas como ciencias independientes.

En la actualidad, para los químicos resulta imposible abarcar todos los campos de la ciencia, por lo cual se ocupan entonces, de especialidades cada vez más específicas, en muchos casos, en colaboración con especialistas de las disciplinas más variadas, pues las tareas científicas ya no pertenecen a individuos aislados, sino a grupos de investigación.

Aunque para la geología los estudios químicos, siempre han representado una valiosa ayuda que facilita la determinación de los procesos que han actuado sobre nuestro planeta, se podría decir que actualmente son imprescindibles para ella. Así por ejemplo, las clasificaciones genéticas de las rocas están basadas en su composición química y su determinación es una de las tareas rutinarias en las investigaciones geológicas de esta índole.

La determinación de la composición química es indispensable para cualquier análisis genético de rocas, ya sea de origen químico, bioquímico, o bien de naturaleza arcillosa. En estas rocas, la composición química proporciona datos seguros para juzgar

sobre su composición mineral y asimismo, sobre el grado de dureza de las rocas y la composición de las impurezas. Para tales rocas, la composición química representa información genética muy completa. En las rocas carbonatadas la composición química facilita la determinación del grado de dolomitización. Durante el estudio de las rocas arcillosas, la composición química ayuda a analizar la composición mineral que a menudo es sumamente compleja.

La elección del presente tema radica en la consideración de que es necesario utilizar racionalmente los resultados de los análisis químicos de rocas, que muchas veces es difícil de satisfacer debido al desconocimiento de los problemas específicos en que la química puede ser un arma fundamental para la geología.

Con tal propósito se analizaron 78 muestras de rocas sedimentarias, arcillo-carbonatadas, del Mesozoico, procedentes de la llamada cuenca de Zongolica, Ver. Se determinaron químicamente en ellas el residuo insoluble, los carbonatos de calcio y magnesio y el carbono no carbonatado u orgánico, para estudiar los procesos de formación de las rocas y la clasificación de las mismas, en base a dichos parámetros.

Las muestras de rocas sedimentarias arcillo carbonatadas que se utilizaron en este trabajo, fueron proporcionadas por el Instituto de Geología de la UNAM, lugar donde se llevaron a cabo los análisis químicos y el desarrollo de esta tesis,

II.- INTRODUCCION

En los últimos años se ha notado una tendencia general en el mundo, de incrementar los estudios químicos en las investigaciones geológicas. En otras palabras, se puede decir que la geoquímica, como ciencia que utiliza los adelantos de la química en la resolución de problemas geológicos, se ha convertido en un amplio campo de investigación en el mundo en general.

La geoquímica es la ciencia sobre la distribución (concentración y dispersión) y los procesos de migración de los elementos químicos en la corteza terrestre y, en la medida de sus posibilidades, en la Tierra en general. El objetivo de la geoquímica es descubrir, utilizando los adelantos de todas las ciencias naturales, las leyes fundamentales que rigen estos fenómenos.

Ya que en la corteza terrestre los elementos o átomos forman principalmente compuestos en su mayoría en estado cristalino, la geoquímica se apoya entonces principalmente en la estructura y propiedades del átomo, en la estructura y propiedades de la materia cristalina, estudiadas por la cristalografía, así como en la información de las condiciones que caracterizan determinadas partes de la corteza terrestre y las leyes generales formuladas por la termodinámica. La geoquímica emplea en gran escala la información obtenida por otras disciplinas geológicas, principalmente de la geología física, la mineralogía, la geología de yacimientos y minerales y otras.

La geoquímica contemporánea representa un complejo de disciplinas como la geoquímica de los isótopos, la biogeoquímica, la geoquímica regional, los métodos geoquímicos de exploración de

yacimientos minerales. La geoquímica puede considerarse como el fundamento de la cosmoquímica.

La palabra geoquímica fué introducida a la literatura científica por Schönbeun (1838). El planteamiento de las leyes fundamentales y los principios de la geoquímica se deben al académico Vernadskiy. La geoquímica se desarrolló considerablemente gracias a los trabajos del académico Persman, autor en parte, de la teoría geo-energética. La influencia del académico Vinogradov, padre de la geoquímica de los isótopos, principalmente en el campo de la biogeoquímica, fue vital para el desarrollo general de la geoquímica. El aporte de Clarke a la geoquímica, esencialmente en lo que se refiere a la distribución de los elementos en la corteza terrestre, es fundamental.

Una serie de ideas básicas relacionadas a la cristalografía pertenecen a Goldschmidt. La geoquímica, utilizando los adelantos de la mineralogía, de la petrografía y de los estudios sobre yacimientos minerales y otras disciplinas geológicas, ejerce a su vez, una gran influencia en el desarrollo de éstas.

Así por ejemplo, ciertos renglones de estas ciencias actualmente se están desarrollando gracias a la geoquímica. Tal es el caso de la geoquímica de las rocas sedimentarias, la cual resuelve sus problemas mediante la utilización de una serie de consideraciones y análisis químicos.

La geoquímica en México se ha empleado principalmente en los trabajos de exploración de yacimientos minerales y en menor gra

do, en estudios litológicos. Sin embargo, consideramos que el presente trabajo es uno de los primeros intentos de utilización de ciertas determinaciones analíticas, consideradas desde el punto de vista químico, en una investigación geológico-geoquímica con rocas sedimentarias arcillo-carbonatadas.

Los siguientes capítulos contienen los métodos de análisis empleados y sus ventajas o desventajas. Posteriormente dichos resultados se interpretan, proporcionando parámetros exactos que pueden ser empleados en la clasificación de las rocas y en el esclarecimiento de los procesos que les dieron lugar o las transformaron.

III.- METODOS ANALITICOS

Como se mencionó, el objeto del presente trabajo es la utilización de algunos parámetros químicos de las rocas sedimentarias, en las investigaciones geológico-geoquímicas. Entre estos parámetros, son fundamentales:

- a) el porcentaje de residuo insoluble en la roca;
- b) los contenidos relativos de calcio y magnesio en forma de carbonatos;
- c) el porcentaje de carbono no carbonatado o carbono orgánico, en función del cual se puede determinar el contenido de materia orgánica en las rocas.

En este capítulo, se describen los métodos generales para la determinación de dichos parámetros, analizando las ventajas o desventajas por las cuales unos u otros fueron empleados.

III.1.- DETERMINACION DEL RESIDUO INSOLUBLE.

Se le ha dado el nombre de residuo insoluble a la fracción que no se disuelve cuando se trata la roca molida con ácido clorhídrico al 10%, tanto en frío como en caliente. El ácido clorhídrico disuelve en caliente a la mayoría de los fosfatos, carbonatos y óxidos; descompone también a los silicatos que contienen una alta proporción de bases fuertes, como el calcio, formando cloruros con los cationes presentes y liberando sílice como material en suspensión.

El residuo insoluble incluye una gran variedad de sustancias minerales y orgánicas. Consiste principalmente de chert*, ópalo,

chert* = variedad criptocristalina de la calcedonia.

arcilla, arena, limo y constituyentes orgánicos no minerales. El chert es la principal forma de sílice que se encuentra en las rocas carbonatadas, y puede formarse en ellas por:

- a) precipitación química;
- b) liberación de sílice por bacterias y
- c) depositación de aguas provenientes del continente saturadas de sílice.

En la mayoría de las rocas sedimentarias, la sílice es un material detrítico y entra en la composición del cuarzo y los silicatos.

El residuo insoluble en las rocas no clásticas, principalmente en las carbonatadas y el yeso, sirve para caracterizar unidades litológicas difíciles de identificación a simple vista.

Para el estudio del residuo insoluble, las muestras molidas de las rocas, son digeridas en ácido clorhídrico diluido (al 10%), hasta disolución completa de los carbonatos, en frío y en caliente; el residuo se filtra, se lava, se seca y se pesa, guardándose en frascos de vidrio o en portaobjetos de microscopio para su estudio.

En muchos casos, los residuos insolubles están presentes en asociaciones típicas o en abundancias relativas que los hacen útiles para propósitos de correlación. Uno de los aspectos más importantes en el estudio del residuo insoluble, es la determinación del carbono orgánico para calcular el contenido de materia orgánica presente en las rocas sedimentarias, arcillosas o carbonatadas.

El contenido de residuo insoluble es, por lo general, más alto en las rocas arcillosas que en las carbonatadas, siendo además, los sedimentos arcillosos, excelentes catalizadores de rearrreglos en las moléculas orgánicas y, desde este punto de vista, mejores generadores de hidrocarburos que los sedimentos carbonatados.

El estudio del residuo insoluble permite entonces, diferenciar y correlacionar diferentes secciones de rocas arcillo-carbonatadas y reconstruir ciertas particularidades físicas y geográficas de su depósito. Por ejemplo, la presencia en las calizas de granos bien redondeados de cuarzo con superficies mate, muestran la proximidad de los desiertos.

Método de determinación empleado:

Se pesa 1 g de muestra molida a pasar por + 100 mallas y se pasa a un vaso de precipitados. Se le agregan 50 ml de agua, 5 ml de ácido clorhídrico (HCl) concentrado, procurando mantener el vaso cubierto con un vidrio de reloj durante la operación, para evitar pérdidas por proyecciones causadas por los gases que se desprenden; se lleva a ebullición suave que se mantiene durante 10 minutos, se suspende el calentamiento y se añaden 50 ml de agua caliente. Se filtra a través de un filtro Whatman No. 40 de 7 cm de diámetro previamente pesado; el residuo que queda en el vaso se baja con la ayuda de un gendarme y el vaso se lava primero con HCl diluido (1:10) y después con agua destilada; el filtro se lava también primero con ácido y después con agua caliente hasta eliminar los cloruros, comprobando ésto mediante la adición de solución de nitrato de plata a unas gotas de filtrado.

El residuo insoluble en el papel filtro se seca en una estufa a 60-80°C para no destruir la materia orgánica si se usan temperaturas más elevadas; se enfría el crisol que contiene el papel y residuo en un desecador y se pesa. El peso del residuo insoluble se obtiene restando al peso obtenido, el peso del papel filtro, y su porcentaje, mediante la siguiente fórmula:

$$\% \text{ R.I.} = \frac{\text{peso R. I.} \times 100}{\text{peso de la muestra}}$$

Algunos autores prefieren determinar el residuo insoluble utilizando no 1 gramo, sino 10 g de muestra, con el objeto de evitar tanto errores en el cálculo, debidos al pequeño peso, como para lograr una mayor representatividad de la roca en general. Sin embargo, el análisis con 1 g es recomendable cuando se tiene un gran volumen de muestras, siempre y cuando se cuente con un buen control en la homogeneización de las muestras molidas y se trabaje con extrema precisión.

III.2.- METODOS PARA LA DETERMINACION DE CALCIO.

A.- Método gravimétrico.- Este método se basa en la separación del calcio como oxalato monohidratado ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) a partir de una solución ácida que contiene los iones calcio y oxalato, mediante neutralización con hidróxido de amonio. Después de haber obtenido el oxalato de calcio, se hace la determinación gravimétrica pesándolo como óxido de calcio. Este método es muy usado sobre todo cuando hay grandes cantidades de calcio (10).

Técnica.- Si previamente a la determinación de calcio no ha sido necesaria la obtención del residuo insoluble, la preparación de la solución a partir de la cual se va a determinar el calcio se efectúa de la siguiente manera:

En un crisol se ponen 0.28 g de roca seca y molida, se tapa el crisol y se lleva a ignición en un horno a 900-950°C durante 15 minutos. Se saca el crisol del horno, se enfría un poco y se introduce a un vaso de precipitados, manteniendo éste cubierto con un vidrio de reloj. Se añaden lentamente 5 ml de agua y 10 ml de HCl y se lleva a ebullición durante 5 a 10 minutos, para la extracción completa del calcio. Se adicionan 5 gotas de agua de bromo saturada, para oxidar al hierro (II) y evitar así que precipite como oxalato, ya que el hierro (III) permanece en solución. Se enjuaga el crisol con agua destilada y se somete a ebullición durante 5 minutos para eliminar el exceso de bromo. Se filtra para eliminar el insoluble.

Si anteriormente a este análisis se determinó el residuo insoluble, el filtrado que se obtuvo se utiliza para la determinación del calcio. En ambos casos, la técnica a proseguir es la misma.

Se saturan 100 ml de agua con 5 g de oxalato de amonio y se filtra; la solución se calienta a 90°C y se añade a la solución que contiene la muestra, previamente calentada también a 90°C. En caliente se agregan 3 gotas de anaranjado de metilo y gota a gota, solución de hidróxido de amonio (1:1), hasta alcanzar un pH de 3.7-4.3, que es cuando vira de color el indicador. Esta solución se lleva a ebullición durante 20-30 minutos, tiempo suficiente para precipitar el calcio ~~man~~ no el magnesio. Se enfría durante 1 hora. Se filtra y se lava con solución de oxalato de amonio al 0.1%; se reserva el filtrado para la determinación de magnesio. El precipitado se disuelve en 25-50 ml de HCl (1:9) caliente y el papel se lava con agua caliente. La solución se diluye a 100 ml con agua, se añaden 5 ml de solución de oxalato de amonio al 4% agregando también hidróxido de amonio (NH_4OH)

hasta un pH de 3.7-4.3; se hierve durante 1 hora y se filtra. Se lavan el vaso, papel y precipitado con solución de oxalato primero y después con agua caliente para eliminar el exceso de oxalato. El filtrado se combina con el anterior para la determinación del magnesio.

El precipitado se lleva a ignición subiendo la temperatura hasta 1200°C . Se enfría en un desecador que no contenga cloruro de calcio y se pesa como óxido de calcio.

B.- Método por titulación con permanganato de potasio KMnO_4 .

La titulación con KMnO_4 de los iones oxalato liberados cuando el oxalato de calcio es disuelto en ácido sulfúrico (H_2SO_4), es un método más rápido que el gravimétrico y es útil en aquellos casos en que hay gran cantidad de calcio. (2).

El papel con el precipitado que se obtiene en la determinación gravimétrica antes de la ignición, se transfiere a un vaso de precipitados con 50 ml de agua y se añaden 20 ml de H_2SO_4 (1:1). Se calienta a 90°C y así, en caliente, se titula con solución de KMnO_4 0.1 N. Con el volumen utilizado de KMnO_4 se calcula la cantidad de calcio presente.

C.- Titulación con ácido etilen diamino tetra acético: EDTA.

Este es uno de los métodos más usados actualmente. Por la no especificidad bajo condiciones normales del EDTA hacia los iones metálicos, es necesario asegurar la ausencia de elementos que interfieren, ya sea mediante enmascaramiento, o por separación.

(2).

En muestras en las que se encuentran presente iones calcio y magnesio, el procedimiento usual es, después de remover el magnesio por precipitación como hidróxido a un pH de 12, determinar el calcio solo. Por otro lado se titulan el calcio y el magnesio juntos a un pH de 14 y el magnesio se obtiene por diferencia de ambas titulaciones. No es necesario separar el precipitado de hidróxido de magnesio para la titulación del calcio; generalmente la determinación se hace en presencia del precipitado.

Técnica.- Se pesan 0.5 g de muestra en un vaso de 250 ml. Se añaden 3 ml de HCl conc. y se calienta a ebullición durante 2 a 3 minutos. Se añaden 20 ml de agua y 5 gotas de agua de bromo saturada y se hierve de 3 a 4 minutos para expeler el exceso de bromo. Se enfría y se transfiere a un matraz volumétrico de 100 ml aforando con agua destilada. Si previamente se obtuvo el residuo insoluble, el filtrado obtenido se utiliza para esta titulación aforándolo a 200 ml con agua destilada.

De esta solución se toma una alícuota de 10 ml que se recibe en un erlenmeyer de 250 ml y se agregan 100 ml de agua. Se añade 1 g de ácido ascórbico (que reduce el oxígeno en solución; los colorantes erio están sujetos a oxidación por el aire), se agita y se deja reposar durante 3 minutos. Después se añaden 20 gotas de hidróxido de sodio (NaOH) al 50% y 0.1 g de cianuro de sodio (NaCN) teniendo mucho cuidado (El NaCN acompleja al hierro para que no reaccione con el EDTA; el NaOH forma hidróxido de magnesio para que éste precipite y no interfiera).

Se calienta a 50°C durante 3 a 4 minutos. Se enfría, se añade una gota del indicador calcón (eriocromo azul negro R) y se titu

la con EDTA 0.02 M hasta vire del indicador de rosa a azul. La cantidad de calcio se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$\% \text{CaCO}_3 = \frac{V \times M \times 0.1 \times 100}{P}$$

en donde: M = molaridad de la solución de EDTA

V = volumen de EDTA empleado en la titulación

0.1 = milimol de CaCO_3

P = peso de la muestra

D.- Determinación por flamometría.- La determinación de calcio por fotometría de emisión de flama es un método rápido que puede ser empleado satisfactoriamente en el análisis de rocas arcillo carbonatadas. No es muy recomendable cuando hay iones sulfato, fosfato o aluminato presentes en la solución; sin embargo, estas interferencias pueden ser removidas. Este fué el método empleado en el presente trabajo.

Técnica.- El filtrado que se obtiene en la determinación del residuo insoluble (pag. 8) se afora a 200 ml con agua destilada, mezclando perfectamente la solución. Se toma una alícuota de 10 ml que se pasa a un matras volumétrico de 100 ml y se afora con agua destilada.

La emisividad de esta solución se determina en un flamómetro provisto de un filtro de interferencia para calcio, ajustando el 0% con agua destilada y el 100% con una solución de 500 ppm de CaCO_3 . Previamente se hace una curva tipo (Fig. 1) de concentración de CaCO_3 con soluciones que contienen cantidades variables de calcio y una cantidad de ácido similar a la que existe en la

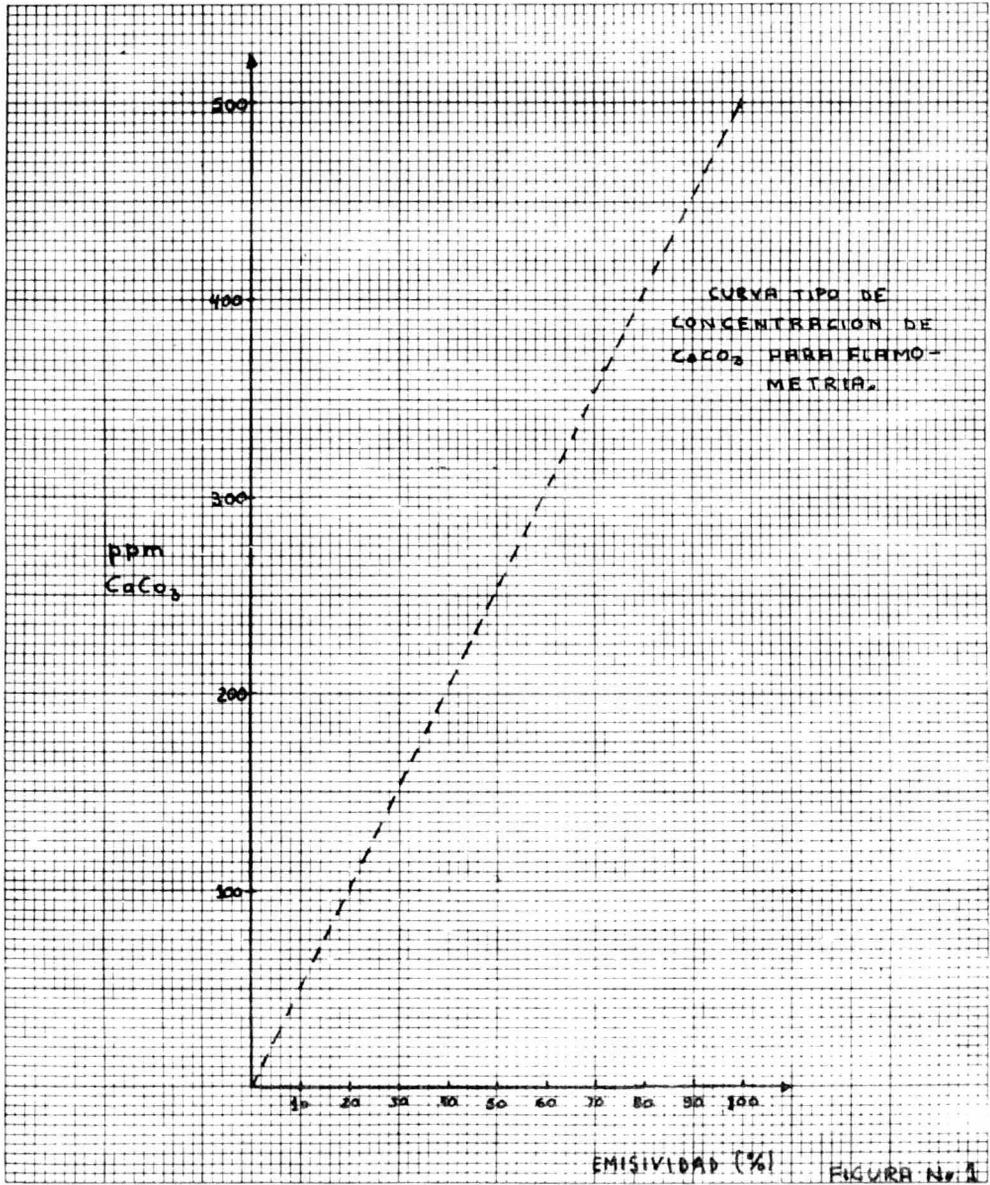


FIGURA No. 1

muestra. La gráfica que resulta debe cubrir hasta una concentra
ción de 500 ppm.

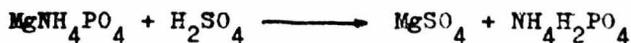
III.3.- METODOS PARA LA DETERMINACION DE MAGNESIO

A.- Método Gravimétrico.- El magnesio es determinado gravimétri-
camente mediante precipitación de fosfato de amonio dibásico
(NH_4)₂HPO₄ seguida de combustión y peso del pirofosfato de magne-
sio (10).

Técnica.- Al filtrado del método gravimétrico (método A) para la
determinación de calcio, se añaden 2 g de fosfato de diamonio y
se agita hasta su disolución; se añade suficiente NH_4OH para dar
un exceso del 5% por volumen, se agita y se deja reposar durante
4 horas. Se filtra y se lavan el vaso, papel y precipitado con
solución de NH_4OH al 5%. El precipitado se disuelve en 25-50 ml
de HCl al 10% caliente, Se añade 0.1 g de fosfato de diamonio,
se diluye a 75 ml, se enfría y se añade gota a gota NH_4OH , agi-
tando hasta que la solución sea alcalina y se añaden 5 ml de ex-
ceso; se deja reposar durante 4 horas.

La solución se decanta; el precipitado se transfiere a un papel
filtro y se lava hasta eliminar los cloruros. Papel y precipita-
do se transfieren a un crisol y se llevan a combustión a 1000-
1050°C durante 15 minutos, se enfría en un desecador y se pesa
como pirofosfato de magnesio $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

B.- Método por titulación con hidróxido de sodio (NaOH).- La de-
terminación volumétrica del magnesio se basa en la siguiente
reacción:



Consiste en la precipitación y lavado del fosfato de acuerdo con el método anterior, removiendo el líquido amoniacal de lavado y en la disolución del precipitado en un exceso de ácido sulfúrico, para titularlo después con hidróxido de sodio, usando como indicador anaranjado de metilo.

Si las soluciones son equivalente, la diferencia en los volúmenes usados de ácido y de base representa el ácido sulfúrico requerido para convertir el fosfato terciario $MgNH_4PO_4$ en fosfato primario $NH_4H_2PO_4$ ó $Mg(H_2PO_4)_2$. El exceso del fosfato secundario precipita y el líquido amoniacal de lavado debe ser removido, pero ambos deben consumir ácido sulfúrico, el primero en el cambio a sal primaria y el último en la neutralización.

Técnica.- El precipitado que se obtiene en el método anterior se disuelve en una cantidad conocida de H_2SO_4 y un pequeño exceso también medido; se afora a 100 ml con agua destilada, se agregan unas gotas de anaranjado de metilo y se titula con NaOH 0.1 N hasta que la solución vire a amarillo claro. (10).

C.- Método por titulación con EDTA.- La titulación con EDTA se puede hacer ya sea a partir del filtrado que se obtiene en la determinación del residuo insoluble, o a partir de una solución que se prepara especialmente para la determinación. Si se parte del filtrado del residuo insoluble, se toma una alícuota de 50 ml del filtrado previamente aforado a 200 ml y se transfiere a un erlenmeyer. Si se hace a partir de la solución que se obtiene en la titulación de calcio con EDTA (método C de calcio), se toma una alícuota de 20 ml y se transfiere a un erlenmeyer.

En cualquiera de los dos casos, la determinación del magnesio cuando hay calcio presente, se basa en la determinación previa del calcio a un pH de 12, estando el magnesio presente como precipitado de hidróxido de magnesio que de esta manera no interfiere en la titulación ni en la determinación posterior de calcio y magnesio juntos a un pH de 10, obteniendo el magnesio por diferencia de ambas titulaciones (2).

Técnica.- A la solución contenida en el matraz erlenmeyer (en cualquiera de los dos casos) se añade aproximadamente 1 g de ácido ascórbico, se agita y se deja reposar durante 3 minutos; se agregan 5 gotas de NaOH al 50% y 0.1g de KCN. Se calienta esta solución durante 10 minutos y a una temperatura aproximada de 80°C. Se añaden 10 ml de solución de acomplejamiento y se enfría al chorro del agua.

Una vez fría, se añaden 10 ml de NH₄OH conc. y se titula con solución de EDTA 0.05 M usando como indicador negro de eriocromo, hasta vire de la coloración de rojo a azul. Para calcular la cantidad de magnesio presente como carbonato, se emplea la siguiente fórmula:

$$\% \text{MgCO}_3 = \frac{\left(V - \frac{\% \text{CaCO}_3 \times P}{100 \div M \times 0.1} \right) \times M \times 0.084 \times 100}{P}$$

en donde:

V = volumen en ml de EDTA gastado para titular calcio y magnesio;

P = peso de la muestra en la alícuota usada para la titulación;

0.1 = milimol de CaCO₃

M = molaridad de la solución de EDTA;

0.084 = milimol de $MgCO_3$.

D.- Determinación de magnesio empleando absorción atómica.- El método de absorción atómica se ha desarrollado mucho en los últimos años para determinar concentraciones de elementos en preparados líquidos, siendo el magnesio uno de los elementos que mayor atención ha recibido. Sólo el aluminio ofrece interferencias serias en estas determinaciones, cuando está presente como aluminato de magnesio, el cual no se descompone bien en la flama.

La espectrofotometría de absorción atómica puede definirse como un método para determinar la concentración de un elemento dado, midiendo la absorción de radiación del vapor atómico producido por la muestra, a una longitud de onda que es característica del elemento.

La absorción atómica es un fenómeno espectroscópico causado por la interacción de átomos con varias formas de energía; otro fenómeno de este tipo es la emisión. Cuando se transfiere energía a una población de átomos en estado basal, por medio de procesos de colisión, la cantidad de energía transferida varía de átomo a átomo, resultando diferentes estados de excitación, lo que implica radiaciones de diferentes frecuencias. Los espectros de emisión resultantes son, por lo tanto, muy complejos.

El proceso inverso, o sea, la absorción atómica, resulta cuando la luz de cualquiera de estas frecuencias dadas, se pasa a través de un vapor que contiene los átomos del elemento en estudio y que absorben la luz. En la práctica, sólo se observan las

ESQUEMA DEL ESPECTROFOTOMETRO DE ABSORCION ATOMICA

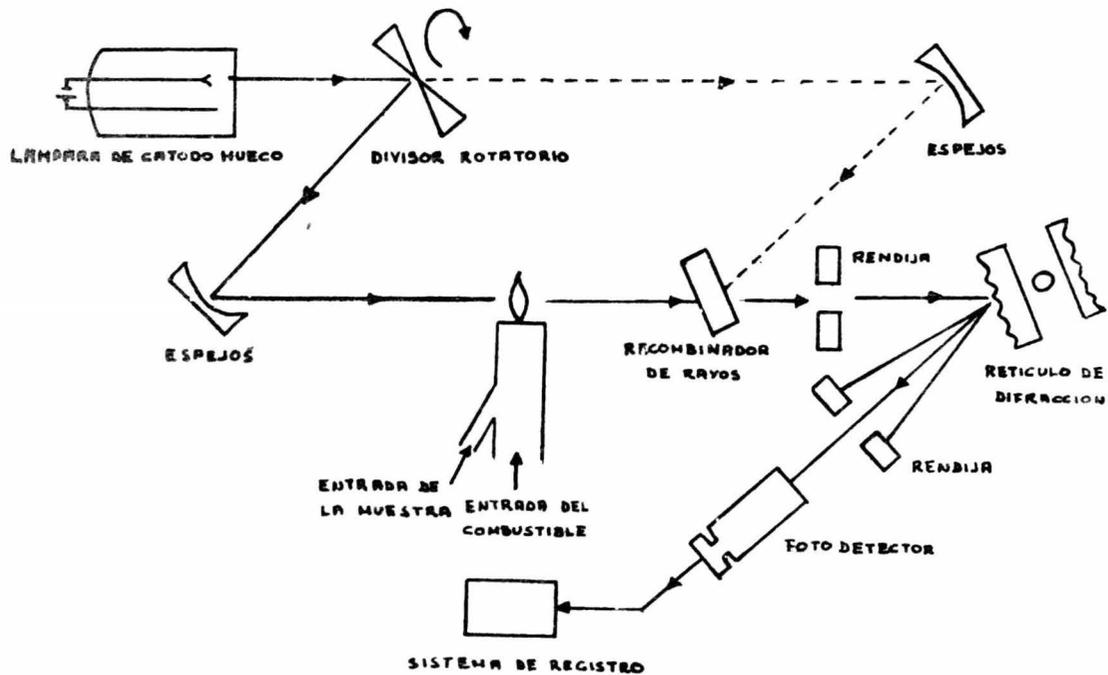


FIGURA No. 2

absorciones que implican el estado basal, por lo que el espectro de absorción de la mayoría de los elementos resulta muy simple, ventaja muy importante para este método.

El equipo de absorción atómica incluye una fuente de radiación, sistema para atomizar y vaporizar la muestra, selector de longitud de onda, detector de radiación e instrumentos para la medición de la radiación absorbida (Fig. 2).

El método en general, tiene el siguiente esquema: la luz de la fuente de radiación que genera una frecuencia característica del elemento en estudio, pasa a través de una flama dentro de la cual ha sido rociada la solución que contiene la muestra. Se usa un monocromador para seleccionar la región del espectro en que se encuentra la línea de resonancia que va a ser medida. Esta línea de resonancia aislada cae en el detector y un fotomultiplicador amplifica la frecuencia para que pueda ser medida. La intensidad de la línea de resonancia se mide con y sin la muestra pasando a través de la flama. La diferencia de estas dos lecturas es una medida de la absorción y, por lo tanto, de la cantidad del elemento que está siendo determinado.

Las principales ventajas que presenta el método de absorción atómica en la determinación de concentraciones de elementos, son bajos límites de detección, determinación de diferentes elementos en una misma solución y ausencia de intervalos de tiempo límite para hacer las determinaciones.

III.4.- METODOS PARA LA DETERMINACION DEL CARBONO NO CARBONATADO U ORGANICO.

La determinación del carbono se basa en la producción de bióxido

do de carbono CO_2 al calcinar la muestra. Como en las rocas en estudio está presente el carbono tanto en los carbonatos, como en la materia orgánica, es necesario eliminar los carbonatos para que el carbono que se determine sea exclusivamente el de la materia orgánica.

Para eliminar los carbonatos, se trata la muestra molida con HCl como en la determinación del residuo insoluble. El residuo se seca en la estufa a temperaturas no mayores de $60-80^\circ\text{C}$ para no destruir la materia orgánica. Este residuo es el que se emplea en la determinación del carbono orgánico (C org), para lo cual se recomiendan los siguientes métodos:

- a) Micrométodo (método de microanálisis) por combustión en un horno para análisis elemental, que proporciona resultados prácticamente exactos con cualquier tipo de material. No tiene operaciones complicadas ni es un método demasiado largo.
- b) Método gasovolumétrico en el aparato de Würtz-Strohlein
- c) Método por combustión en un horno con un compuesto de cromo, de acuerdo al método modificado de Knopp.

Cada uno de los métodos enumerados posee determinadas ventajas por lo que se refiere a la exactitud del análisis, a la rapidez de la determinación o bien, a la naturaleza de su aplicación. El más exacto es el método de análisis elemental que aquí se recomienda como micrométodo. La ventaja del método gasovolumétrico en el aparato de Würtz-Strohlein es la rapidez de la determinación, lo que permite recomendarlo para análisis rápidos a gran escala. La utilización del método modificado de Knopp es indispensable en los sistemas de sedimentos recientes, de bajo

Grado de transformación, cuya materia orgánica (MO) contiene componentes fácilmente hidrolizables, que pueden perderse durante la obtención del residuo insoluble. El empleo de este método en material de mayor grado de metamorfismo no es recomendable, ya que por su contenido de componentes bituminosos, no permite la combustión total de la MO.

A.- Método de combustión en un horno y determinación gravimétrica (micrométodo).- En este método se describe primero la eliminación del carbono ligado a los carbonatos presentes en las rocas arcillo-carbonatadas. Después se describe la determinación del bióxido de carbono producido por la combustión del carbono no carbonatado u orgánico. En el empleo de este método debe tenerse cuidado de que:

- 1) la combustión sea completa;
- 2) todo el CO_2 pase al absorbente;
- 3) sean eliminadas todas las sustancias removibles y
- 4) el oxígeno introducido esté libre de CO_2 y de materia carbonosa.

Técnica.- En un crisol de platino se pone 1 g de muestra molida, se trata con 30 ml de HCl (1:10) y se calienta hasta la completa descomposición de los carbonatos. La solución se diluye con agua, se filtra a través de asbesto y el residuo se lava primero con HCl diluido y después con agua. Residuo y asbesto se transfieren a un crisol de platino, se tratan con 15 ml de HCl al 10% y se calientan sin llegar a la ebullición durante 10 minutos. Se añaden 20 ml de ácido fluorhídrico (HF) y se calienta a ebullición lenta durante 1 a 2 horas para descomponer la materia inorgánica constituida principalmente por minerales silicatados.

Durante la ebullición se debe mantener el volumen de la solución arriba de 15 ml, mediante la adición de una mezcla de HCl-HF (3:4). Se agregan después 25 ml de HCl, se calienta a ebullición y se añade un volumen igual de agua caliente, sometiéndola otra vez a ebullición. La solución se filtra en caliente a través de un filtro de asbesto y el residuo se lava con agua caliente hasta eliminar los cloruros. El filtro se transfiere a un crisol, se seca en una estufa durante dos horas a una temperatura máxima de 60°C para evitar la polimerización y destrucción de la materia orgánica que puede afectar en el peso de la muestra, que debe permanecer constante.

El crisol se transfiere a un tubo de combustión que se prepara generalmente como se ilustra en la siguiente figura:

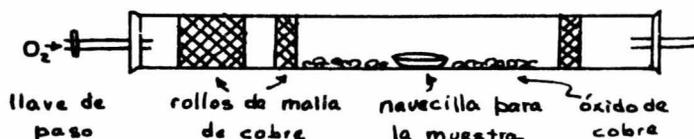


FIGURA No. 3

La malla de cobre se enrolla algo floja para que pueda ser removida con facilidad. El óxido de cobre que va en la parte central consiste de trozos irregulares preparados a partir de alambre de cobre. En la entrada del tubo se inserta un tapón con un tubo de vidrio que va conectado con el sistema de absorción; este tapón puede tener asbesto platinizado que cataliza la conversión de monóxido a bióxido de carbono.

Antes de entrar al horno, el oxígeno para la combustión debe ser purificado, para lo cual se pasa a través de una solución de ácido sulfúrico al 50%, o de perclorato de magnesio para absor-

ber la humedad, de cal sodada o asbesto sodado para absorber el bióxido de carbono y de un tubo que contenga óxido de cobre calentado a 700°C en el caso de que el gas contenga hidrocarburos.

Antes de empezar la combustión de la muestra, debe pasarse aire a través del sistema y calentarlo. El absorbente de CO_2 que se va a usar debe pesarse previamente. Entonces, se introduce la navecilla con la muestra al tubo de combustión y se hacen todas las conexiones al sistema.

Se comienza a pasar una corriente lenta de oxígeno de 1 a 2 burbujas por segundo y se empieza a calentar el tubo de combustión en el extremo de la salida, hasta que el óxido de cobre alcance una temperatura de 600°C ; se acerca gradualmente el calor hacia el centro del tubo donde se encuentra la navecilla y al mismo tiempo se empieza a calentar la sección del tubo en el otro extremo. La combustión de la muestra debe iniciarse hasta que el óxido de cobre de la salida esté rojo y no debe ser muy rápida. Cuando termina la combustión se quita el calor y se continúa pasando la corriente de oxígeno durante 15 minutos, para que todo el CO_2 pase al tubo de combustión. Se desconecta el sistema y se pesa el absorbente; al peso obtenido se le resta el peso inicial del absorbente y la diferencia da el peso de CO_2 absorbido con el cual se calcula el porcentaje de carbono en función de las condiciones de temperatura y presión atmosféricas.

B.- Método gasovolumétrico en el aparato de Würtz-Strohlein.-

El aparato de Würtz-Strohlein consta de las siguientes partes:

- 1) tanque de oxígeno. Si el oxígeno está impuro debe pasarse a través de ácido sulfúrico o de perclorato de magnesio para remover la humedad y de asbesto sodado para eliminar el bióxido de carbono.

- 2) Horno y tubo de combustión.
- 3) buretas niveladores o de medición que contienen solución al 10% de cloruro de sodio acidificada con ácido sulfúrico y coloreada con anaranjado de metilo para hacer más fácil la lectura.
- 4) Bureta de absorción que contiene solución de hidróxido de potasio. En la parte superior lleva un tubo con llave de paso para expeler el gas al aire.

Técnica de operación.- Se introduce la navicilla que contiene 1 g de muestra molida al tubo de combustión en el horno y se inserta un tapón con un tubo en la entrada para comunicarlo al oxígeno y otro a la salida para conectarlo con el sistema de absorción. Se abre la llave de oxígeno y se calcina la muestra como se describe en el método anterior.

Se empieza a burbujear oxígeno y el progreso de la reacción se observa en la velocidad de descenso del líquido en la bureta de medición. Al principio, el descenso es lento y así continúa durante la reacción hasta que ésta casi se completa, lo que se observa en el descenso rápido de la solución. Se quita el calor y se deja pasar el gas hasta que la bureta de medición se llena casi por completo. Se ajusta el nivel de la bureta de medición mediante el bote o bureta niveladora, de forma que el cero coincida con el fondo del menisco.

Se gira la llave que comunica con la bureta de absorción y el contenido de la bureta de medición se pasa dos veces a la bureta de absorción y se regresa. El nivel de la bureta de medición se ajusta al nivel de la bureta niveladora, de manera que ambas queden en el mismo nivel; el porcentaje de carbono se lee directamente en la escala de la bureta de medición y la lectura se co-

rrige a temperatura y presión ambiente.

C.- Variante semiautomática del método de Würtz-Strohelein en el horno de inducción Leco.— Esta determinación se hace también a partir del residuo insoluble. La muestra es calcinada con oxígeno, convirtiendo el carbono a CO_2 y el azufre a SO_2 y un poco a SO_3 ; además hay producción de vapor de agua. Estos gases acompañantes deben ser removidos antes de que el CO_2 sea absorbido, para lo cual es necesario usar absorbentes que eliminen estos gases. Los absorbentes sólidos son los que más se usan, ya que los líquidos presentan muchos inconvenientes. Este fué el método empleado durante el desarrollo del presente trabajo.

El oxígeno para la combustión debe ser purificado antes de usarse si es necesario, para lo cual se trata como se describió anteriormente. Para que la combustión sea más rápida se emplean aceleradores que actúan como fundentes, siendo los de estaño, cobre y hierro los más usados.

El CO_2 y el oxígeno transportador son colectados en una bureta de medición que tiene un volumen fijo. La mezcla $\text{CO}_2\text{-O}_2$ es introducida en una solución fuertemente caústica donde el CO_2 es absorbido completamente y no así el oxígeno. El oxígeno se regresa a la bureta de medición donde ocupa un nuevo volumen, menor al anterior. La diferencia de volúmenes causada por la absorción de CO_2 es la que permite calcular el porcentaje de carbono en la muestra.

Horno de Inducción Leco.— El aparato consta de un tanque de oxígeno con regulador de dos pasos y regulador de presión, que debe ser, en este caso, de 20 psi. Para purificar el oxígeno antes de la combustión se pasa por anhídrona (perclorato de magne-

sio anhidro) para remover la humedad; por ascarita (asbesto sodado) para eliminar el CO_2 y humedad; por H_2SO_4 para remover hidrocarburos si los hay.

Los absorbentes que se usan para remover los gases producidos además del CO_2 son el dióxido de manganeso para absorber el SO_2 , la anhídrona para el vapor de agua. Para catalizar las transformaciones de CO a CO_2 y de H_2 a H_2O se usa óxido de cobre.

Los aceleradores usados para hacer más rápida la combustión son: tirillas de cobre, estaño, escorias de hierro, anillos de cobre, polvo de hierro de bajo contenido de azufre, polvo de pentóxido de vanadio y discos de pentóxido de vanadio. Los cuatro primeros son los más usados.

El aparato consta de dos buretas, una de medición y otra niveladora y una bureta de absorción. Las dos primeras contienen solución de cloruro de sodio acidificada con H_2SO_4 y coloreada con anaranjado de metilo para hacer más fácil la lectura; la bureta de absorción contiene solución de hidróxido de potasio (KOH).

Para la calibración del instrumento se usan anillos de acero con porcentajes conocidos de carbono y azufre en condiciones normales de temperatura y presión; el porcentaje medido debe ser corregido a temperatura y presión ambiente.

Técnica de operación.- La muestra es calcinada en un horno de inducción; los productos gaseosos de la combustión pasan a través de una trampa de polvos, una trampa de azufre y un tubo catalizador que convierte el CO a CO_2 .

La mezcla $\text{CO}_2\text{-O}_2$ es admitida en una bureta de medición volumé-

trica por medio de una llave de control, desplazando el nivel de la solución a una bureta niveladora. Después de que el desplazamiento en la bureta niveladora se completa, se abre el horno y se permite a la solución desaguar hasta que el nivel del líquido se estabiliza en cero (aproximadamente 20 segundos).

La mezcla $\text{CO}_2\text{-O}_2$ se pasa a la pipeta de absorción que contiene KOH moviendo la llave de la bureta niveladora. El CO_2 se absorbe completamente en la solución alcalina y el oxígeno, que no es afectado, se regresa a la bureta de medición, volviendo la llave de la bureta niveladora a su posición original.

La llave de control de la bureta de medición se lleva a una posición de cierre. La altura de la bureta niveladora se ajusta hasta que el nivel del líquido sea igual al de la bureta de medición. El porcentaje de carbono se lee en la bureta calibrada a la altura en que ambas buretas se nivelan. Esta lectura se corrige a temperatura y presión ambiente, mediante un factor que se obtiene en las tablas adjuntas al instrumento. El oxígeno remanente en la bureta de medición se expela a la atmósfera abriendo la llave de control y mediante la bureta niveladora, permitiendo subir el líquido y a éste expulsar el gas. El instrumento queda así listo para determinaciones posteriores.

D.- Método por combustión con un compuesto de cromo (óxido crómico y ácido sulfúrico).- Este método de oxidación de la materia orgánica por medio de calcinación con ácidos crómico y sulfúrico es muy poco usado en la actualidad porque hay producción de trióxido de azufre (SO_3), durante la descomposición de la muestra.

Sin embargo, éste puede ser removido mediante un precipitador eléctrico que retiene el SO_3 . En este precipitador los gases pasan a través de tubos en los cuales se mantiene un campo de alta tensión mediante malla de cobre en el exterior y alambre de co--

bre en el interior y por medio de una bobina de inducción. Si se usa este precipitador, las conexiones deben sellarse con mercurio y no con hule ya que se produce ozono, que ataca al hule.

Como se puede formar algo de monóxido de carbono, es necesario pasar los gases a través de un tubo de combustión empacado con óxido de cobre y calentado a 800-900°C. Se usa además una corriente de aire para ayudar a que todo el dióxido de carbono pase al absorbente. El resto del aparato consiste en un matraz de cuello largo con un tapón que lleva un tubo de vidrio para conectarlo al sistema y unido también a un condensador de agua. Como en los métodos anteriores, es necesario adicionar al sistema purificadores y absorbentes del CO₂ y los demás gases que se producen.

Técnica.- Se ponen en el matraz 60 ml de una solución al 50% de trióxido de cromo CrO₃ y 200 ml de una solución de H₂SO₄ al 50%, se conectan los purificadores y el horno se calienta a 800-900°C y se ponen a funcionar el precipitador eléctrico y el condensador. La solución se hierve durante 30 minutos mientras se mantiene una pequeña corriente de aire; se inserta el absorbente de CO₂ y se continúa la ebullición otros 30 minutos. Se remueve el absorbente, se enfría y se pesa. Se conecta otra vez todo el sistema y se continúa la ebullición y el paso de aire durante 2 horas, se desconecta y el absorbente se enfría y se pesa. La ganancia en peso representa el "blanco" que no debe exceder de 0.05 mg.

La solución del matraz se enfría y se le adiciona 1 g de muestra molida, se inserta al absorbente de CO₂ en el sistema, se pasa agua a través del condensador y una corriente lenta de aire a través del aparato. La solución se calienta gradualmente hasta

la ebullición, manteniéndola así durante 1 hora. Se remueve el absorbente, se enfría y se pesa. Al valor obtenido se le resta el del absorbente sin CO_2 para obtener, mediante la ganancia de peso, el porcentaje de carbono.

Otros métodos para la determinación de carbono.- Algunos analistas prefieren absorber el bióxido de carbono producido en la combustión de muestras de rocas que contienen carbono no carbonatado, en una solución de hidróxido de bario. Después se pueden seguir tres variantes:

- a) Lavar, secar y pesar el carbonato de bario que se produce al absorbe el CO_2 en el hidróxido de bario.
- b) Secar el carbonato de bario y disolverlo en un exceso de ácido valorado, titulándolo después con álcali valorado, en presencia del indicador anaranjado de metilo.
- c) Determinar el hidróxido de bario que es liberado en la solución, por medio de una titulación con ácido valorado, usando como indicador fenolftaleína.

El carbonato de sodio producido por la absorción del CO_2 en los absorbentes (cal o asbesto sodado), también se puede disolver en un volumen conocido de solución valorada de hidróxido de sodio y titular con solución valorada de HCl, usando como indicadores fenolftaleína y anaranjado de metilo. La diferencia de ambas titulaciones da la cantidad de CO_2 absorbido.

IV.- GENERALIDADES SOBRE LAS ROCAS DE ESTUDIO

IV.1.- LAS ROCAS CARBONATADAS.

Las rocas carbonatadas ocupan un 15% de la superficie continental terrestre y aproximadamente un 30% de la superficie de la República Mexicana. Un buen porcentaje de uranio encontrado hasta ahora en México se encuentra alojado en rocas carbonatadas y un 80% del petróleo descubierto en el país está acumulado en este tipo de rocas. Las características más significativas de ellas y de su clasificación son:

- a) su origen en el interior de las cuencas sedimentarias;
- b) su dependencia de la actividad orgánica y
- c) su susceptibilidad de modificación post-depositacional.

En comparación con otras rocas sedimentarias, las carbonatadas son significativamente poligenéticas. Implican casi todos los procesos genéticos conocidos y de importancia en la sedimentación.

La mayor parte de los sedimentos carbonatados se originan en el interior de las cuencas sedimentarias y muchos de ellos se forman en, o muy cerca del punto final de depósito. Las lutitas y areniscas derivan de fuentes que se encuentran fuera de la cuenca de depósito.

Constituyentes principales de las calizas y su clasificación.-

No tomando en cuenta la mezcla de arena y arcilla terrígenas y el reemplazamiento por dolomita, pedernal, etc..., las calizas están constituidas por tres miembros mineralógicos externos:

- a) agregados carbonatados alóctonos de origen químico ("alo

químicos"), análogos a los granos de arena o grava de las rocas terrígenas;

b) fango de calcita microcristalina, análoga a la arcilla en las lutitas o a la matriz de arcilla en las areniscas;

c) calcita espática que normalmente es un cemento que llena los poros, constituida por un precipitado químico.

De acuerdo a la relación calcio/magnesio, las calizas pueden clasificarse de la siguiente manera:

<u>clasificación</u>	<u>relación Ca/Mg</u>
caliza altamente dolomítica	4.74-16
caliza dolomítica	16-60
caliza ligeramente dolomítica	60-105
caliza "calcítica"	105

Hay 7 clases diferentes de minerales constituidos por carbonatos de calcio y de magnesio:

- calcita (CaCO_3)
- aragonita (CaCO_3)
- dolomita ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$)
- magnesita (MgCO_3)
- nesquehonita ($\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)
- hidromagnesita ($3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)
- solución sólida de calcita y dolomita como en esqueletos de organismos ($\text{CaCO}_3 - \text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$).

La calcita es la forma más estable del carbonato de calcio a presiones ordinarias y en un amplio rango de temperatura. Tiene una composición de 44% de CO_2 y 56% de CaO . Presenta cristalización romboédrica y sus cristales exhiben una gran variedad de formas

granular, fibrosa y laminar. Exhibe también una amplia variedad de colores: blanco, gris, rojo, verde, azul, amarillo o incoloro, y cuando tiene impurezas es café. Como metales asociados a ella están el hierro, el magnesio, el manganeso, el cinc y el cobalto.

La aragonita cristaliza a partir de soluciones a temperaturas inferiores de 90°C ; a temperaturas mayores cambia a calcita. Presenta cristalización en sistema ortorrómbico cercano al hexagonal y tiene como principales metales asociados al bario, estroncio y plomo.

La dolomita tiene una composición de 47.9% de CO_2 , 30.4% de CaO y 21.7% de MgO o bien, 54.35% de CaCO_3 y 45.65% de MgCO_3 . Puede presentarse en forma granular gruesa o fina. Muestra lustre vídrioso inclinándose a perlado en algunas variedades. Los colores en que generalmente se encuentra son el blanco rojizo o verdoso, rojo rosado, verde, café, gris o negro, pudiendo ser transparentes o translúcidos.

La magnesita se encuentra generalmente en forma de cristales romboédricos o prismáticos. Presenta casi siempre forma granular tendiendo a compacta o terrosa. Tiene lustre vídrioso y colores que van del blanco al blanco amarillento o grisáceo y café y que pueden ser transparentes u opacos. Su composición es de 52.4% de CO_2 y 47.6% de MgO .

La nesquehonita presenta cristales ortorrómbicos y es incolora o blanca.

La hidromagnesita está formada por cristales monoclinicos pequeños de naturaleza amorfa.

Solubilidad y precipitación del carbonato de calcio (18).- Al considerar los problemas de la solubilidad y precipitación del carbonato de calcio hay que distinguir entre:

- 1) cambios en solubilidad cuando la cantidad de CO_2 permanece constante o está ausente;
- 2) cambios de solubilidad cuando hay posibilidad de disminución o aumento de CO_2 .

Si el contenido de CO_2 libre permanece constante, o si está ausente (y la presión de ácido carbónico permanece también constante), la solubilidad decrece. El CaCO_3 precipita entonces en una solución saturada,

a) si no hay CO_2 :

- con el incremento de la temperatura;

b) si la cantidad de CO_2 permanece constante:

- con la disminución de la presión hidrostática asociada a una disminución de la disociación del H_2CO_3 ;

- con un descenso en el cloruro de sodio o en el sulfato de sodio soluble, a una presión también constante de H_2CO_3 gaseoso;

- con adición de iones Ca^{++} (SO_4^{--} ó Cl^-), o con formación de carbonato de amonio como resultado de descomposición orgánica;

- cuando sólo puede existir calcita y no aragonita o vaterita*

- con evaporación de agua.

Cuando hay posibilidad de aumento de CO_2 , el agua, a la cual el CO_2 ha sido agregado, incrementa la solubilidad del CaCO_3

* = variedad esferulítica de CaCO_3

por la formación y disociación de H_2CO_3 en H^+ y HCO_3^- . El ión H^+ añadido se combinará con los iones $CO_3^{=}$, para formar el ión HCO_3^- más estable. Para alcanzar el equilibrio, a un producto de solubilidad constante, tienen que ir en solución más iones Ca^{++} , o de lo contrario ocurre un descenso en la solubilidad del $CaCO_3$ siendo depositado cuando disminuye el contenido de H_2CO_3 . Esto sucede cuando:

- la presión parcial del CO_2 en agua de mar está en equilibrio con el CO_2 atmosférico (el CO_2 es removido por fotosíntesis);
- la presión decrece a temperatura constante y el CO_2 escapa a la atmósfera;
- se incrementa la temperatura a presión constante y el CO_2 es liberado;
- son formadas sustancias orgánicas por plantas en el mar;
- la formación de CO_2 a través de la descomposición orgánica es reducida o se hace imposible;
- la salinidad aumenta porque el CO_2 se disuelve en menor cantidad de agua marina.

Sustituciones no carbonatadas.- Las sustituciones no carbonatadas o sustituciones de minerales de diferente composición, en las calizas pueden ser:

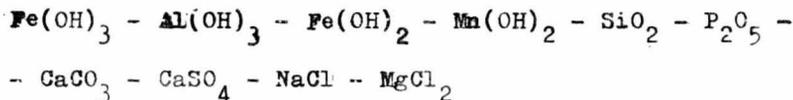
- a) nulas
- b) muy regionales
- c) regionales
- d) parciales
- e) preferentes
- f) completas.

Generalmente, el origen de estos materiales es endogénico. Sin embargo, los componentes necesarios para sustituciones no carbonatadas, deben haber tenido origen exogénico en muchos casos. El hierro y la sílice, en general deben haber venido de una fuente exterior que pudo haber sido el continente o de partes internas altas de la misma cuenca como archipiélagos volcánicos.

Las condiciones geomorfológicas y climatológicas apropiadas, son un prerrequisito para asegurar un suministro de origen externo. Los componentes en solución reaccionan diferentemente a distintas condiciones fisicoquímicas, al pasar éstos por diferentes ambientes.

Depósito de una sustancia a partir de soluciones verdaderas.-

El depósito de una sustancia está determinado por su grado de solubilidad. La solubilidad de los compuestos principales de las rocas sedimentarias de origen químico varía dentro de límites muy amplios. Si se colocan estos compuestos en orden a su diferenciación química, es decir, como la siguiente serie:



se puede notar, entonces, que los primeros miembros de esta serie tienen la menor solubilidad medida en mg/l, mientras que los últimos miembros tienen la mayor solubilidad y pueden estar disueltos en 1 litro de agua en cantidades que alcanzan hasta varios cientos de gramos (10^6 mg/l). Los miembros intermedios de esta serie están caracterizados por solubilidades de magnitud intermedia.

En general, la solubilidad de los principales componentes de las rocas sedimentarias, varía en varios millones de veces y crece en progresión geométrica a medida que pasa uno de un miembro al siguiente de la serie (Rukhin, 1961), como se indica en la siguiente figura:

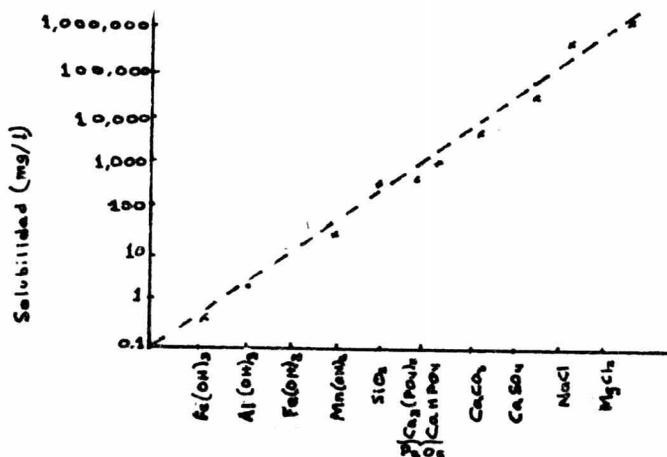


FIGURA No. 4

Las concentraciones en ambientes marinos normales, pueden ser suficientes para la dolomitización. Sin embargo, para un alto grado de saturación y depositación de sulfatos y haluros, se requieren condiciones especiales para permitir las reacciones diagenéticas entre ellos y las calizas.

La diferencia en solubilidad de varios componentes está relacionada con los cambios de estado coloidal a soluciones verdaderas: los menos solubles tienden a formar coloides y a coagularse: el agua de mar tiene un efecto coagulante para ciertas sustancias en solución.

El contenido de CO₂ afecta grandemente la solubilidad de los coloides, pero causa efectos menores en componentes en soluciones

verdaderas. La cantidad de CO_2 aumenta con el incremento de presión y disminuye con el aumento de temperatura. Hay mayor cantidad de CO_2 en aguas profundas; en las superficiales es mayor en aquellas aguas de temperaturas bajas.

Los factores más importantes que influyen en la precipitación son: pH, Eh, la composición química de las soluciones y del medio y el contenido de CO_2 (Fig 5).

El hierro, bajo ciertas condiciones, es transportado principalmente como bicarbonato y es depositado en aguas poco profundas debido a su temprana oxidación y coagulación. Sólo pequeñas cantidades pueden alcanzar las partes más profundas de las cuencas para generar posteriormente pirita. Después de su precipitación en aguas poco profundas, está sujeto a factores hidráulicos similares a los que afectan a las arcillas; por otro lado, la pequeña proporción de hierro en soluciones verdaderas puede haber sido responsable de impregnaciones ocasionales y sustituciones en la vecindad de cavidades y de la matriz en calizas detríticas.

La sílice es transportada en solución verdadera y como coloide en aguas naturales y tiene, por lo tanto, mayor oportunidad de alcanzar aguas profundas. Son frecuentes las sustituciones selectivas por sílice, en que los fósiles calcáreos se ven afectados preferencialmente, sobre la matriz también calcárea. Aunque la aragonita es más soluble que la calcita, bajo condiciones ordinarias, los esqueletos de aragonita no son necesariamente silicificados en preferencia a los de calcita. La silicificación de calizas ocurre en aguas profundas.

SOLUBILIDAD DE LA MAYORIA DE LOS COMPUESTOS QUIMICOS IMPORTANTES EN LOS SEDIMENTOS.

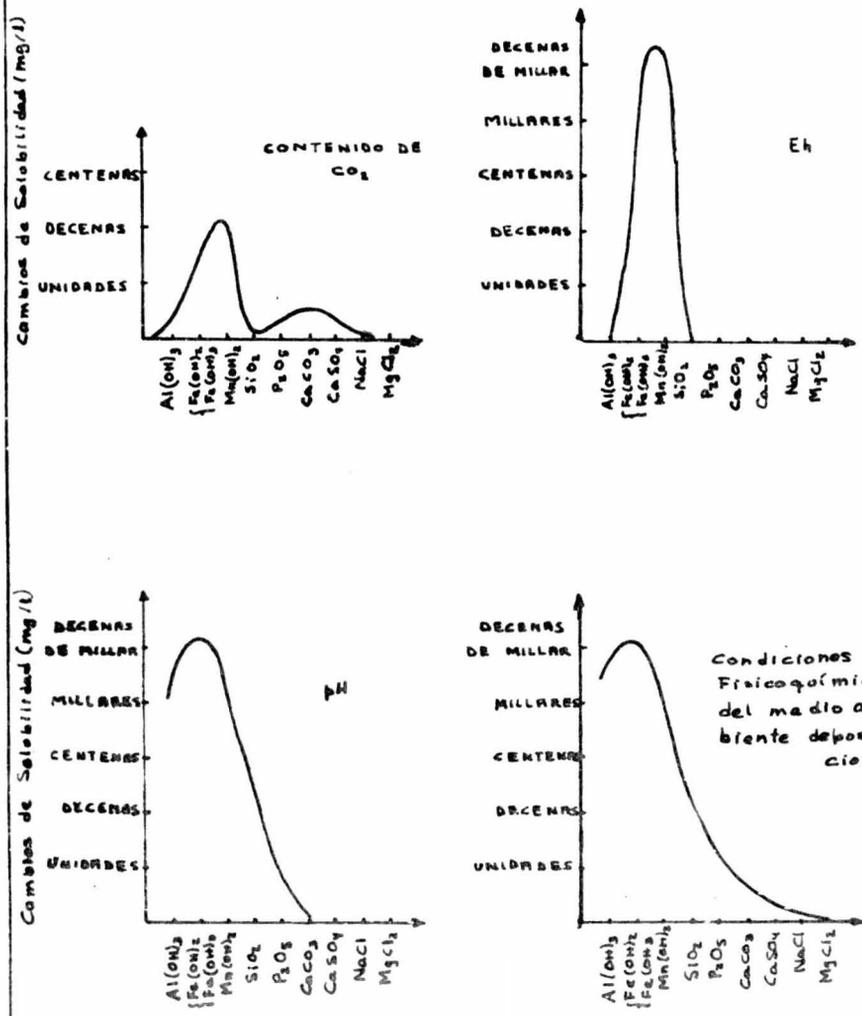


FIGURA No. 5

Hay una relación fisicoquímica inversa entre la precipitación de sílice y carbonatos; mientras los primeros precipitan, los últimos se disuelven.

Relación con la actividad orgánica.- La mayor parte de las rocas carbonatadas dependen mucho del tipo de actividad orgánica y, generalmente, reflejan esta herencia mostrando elementos bio-orgánicos reconocibles, ya sea en forma de restos fósiles intactos o fragmentados, o como material animal o vegetal en su posición original de crecimiento.

Los organismos ejercen una influencia mayor sobre la temprana historia postdeposicional de los sedimentos carbonatados, que la ejercida sobre la mayor parte de otros sedimentos.

Métodos de introducción de magnesio al lodo carbonatado.- Actualmente las concentraciones de Mg^{++} y Ca^{++} son de 1,297 y 408 ppm respectivamente, en el océano, pero probablemente la concentración de Mg^{++} fue mayor en otras épocas. La introducción de Mg^{++} a los lodos carbonatados puede ocurrir como resultado de la reducción de los sulfatos. De acuerdo con Strakhov (1956), con una reducción total del azufre en los sulfatos, presentes en el lodo con una humedad del 75%, debe obtenerse hasta un 0.25% de azufre, que representa el 1.04% del sedimento en seco, a partir del cual se puede formar pirita (FeS_2) en el sedimento, de tal manera que en éste debe existir cerca del 0.5% de S_2 correspondiente a la pirita.

Actualmente, el contenido normal de pirita en sedimentos arcillosos marinos, oscila entre cantidades muy pequeñas hasta el 1% (raramente más). Esto permite suponer que la formación de

pirita en los sedimentos tuvo lugar principalmente por la utilización de los iones sulfato de las aguas atrapadas inicialmente, y no por la difusión de los iones sulfato en las aguas de fondo en el sedimento.

Sin embargo, junto con los aniones $\text{SO}_4^{=}$ también se conservan en el lodo los cationes Ca^{++} y Mg^{++} . La cantidad resultante de magnesio puede, por tanto, ser calculada mediante la reducción completa del azufre en los sulfatos en las aguas intersticiales. Para 0.26% de azufre corresponde el 0.13% de magnesio (si consideramos que con el magnesio se combinan solo 2/3 partes de todo el azufre). Esto constituye alrededor de 1/3 de la cantidad total de magnesio contenido en las aguas intersticiales durante el sepultamiento, lo cual representa hasta el 0.4% del sedimento seco.

Si se supone que todo el magnesio resultante de este proceso forma dolomita, el contenido de magnesio en aguas intersticiales decrecerá en 1/3, comparado con su contenido en el agua de fondo. N. M. Strakhov supone que esto solo no puede crear un fuerte influjo de magnesio en el agua del lodo, y así la deposición de 0.13% de magnesio dará solo 1% de dolomita (peso seco). Strakhov también hace notar que la cantidad de materia orgánica en los lodos carbonatados es tan baja, que no puede causar reducción apreciable en el azufre de los sulfatos

Otra razón de flujo de magnesio a sedimentos puede ser la descomposición de materia orgánica por bacterias, con generación de CO_2 . Como resultado, aumenta la alcalinidad y la dolomita, que alcanza un valor de saturación, precipita. Sin embargo, no se produce gran cantidad porque el contenido de materia orgánica en lodos carbonatados es, desde este punto de vista, insignificante.

De acuerdo con Fairbridge (1957) las algas calcáreas enriquecidas con carbonato de magnesio son reorganizadas geoquímicamente en calcita baja en magnesio y dolomita durante la diagénesis. Probablemente el carbonato de magnesio presente en solución sólida en esqueletos de organismos, sea una de las fuentes de magnesio necesarias para la dolomitización.

Strakhov (1956) afirma que algo de dolomita puede precipitar durante la sedimentación y después disolverse y ser redistribuida durante la diagénesis. Teodorovich (1958), en desacuerdo, afirma que, con un alto potencial de CO₂ la dolomita es menos soluble que el carbonato de calcio. Algunas dolomitas se pueden formar por la interacción de sales de carbonatos de calcio y carbonato de magnesio. También sugiere que las sustituciones en dolomita tienen lugar en medios débilmente oxidantes u oxidantes, con pH de 8 a 9.

IV.2.- LAS ROCAS ARCILLOSAS.

Las rocas arcillosas ocupan un lugar intermedio entre las detríticas propiamente dichas y las de origen químico. Su formación está ligada a la destrucción química de las rocas, pero no pueden ser consideradas dentro de los sedimentos de origen químico, ya que los minerales arcillosos no precipitan a partir de soluciones.

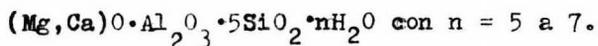
Las rocas arcillosas representan no menos del 60% del volumen total de todas las rocas sedimentarias. Su clasificación se lleva a cabo en base a su composición mineral, al tamaño de las partículas que las componen, a su plasticidad, a su grado de compactación, a su capacidad de hidratarse y a otros rasgos caracterís

ticos para ellas. Por lo que se refiere a su composición mineralógica y química, se puede decir que están constituidas por los siguientes componentes:

- 1) minerales arcillosos: kaolinita, montmorilonita, clorita, vermiculita, halloysita, micas hidratadas y otros. Estos minerales representan las fracciones arcillosas de grano más fino (coloidales).
- 2) granos detríticos de minerales de cuarzo, plagioclasas, micas, minerales pesados y otros.
- 3) minerales no arcillosos **singenéticos y epigenéticos**, que no aparecieron al mismo tiempo que los sedimentos arcillosos o durante el proceso de su transformación en roca (micas hidratadas, óxidos de hierro, carbonatos, sulfatos, fosfatos, ópalo y otros).

La kaolinita está formada por cristales monoclinicos o por placas delgadas rómbicas o hexagonales. Generalmente constituye una masa de aspecto arcilloso, ya sea compacta, desmenuzable o harinosa. El lustre de las placas presenta un aspecto perloso y el de la masa, perloso o terroso. Muestra color blanco, blanco grisáceo, amarillento y algunas veces azulado o rojizo, pudiendo ser transparentes o translúcidos. Tiene la característica de absorber rápidamente los colorantes. Su composición es de 46.5% de sílice, 39.5% de óxido de aluminio y 14% de agua y está representada por la fórmula: $2H_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ó $H_4Al_2Si_2O_9$.

La montmorilonita presenta un aspecto arcilloso muy suave y de lustre tenue. Exhibe colores que van del blanco o gris al rosa-rojizo, azul y verde pistache. Es un producto de alteración de algunos minerales aluminosos y su composición es:



La clorita presenta color verde, común a los silicatos con hierro ferroso; cristaliza en sistema monoclinico y tiene un aspecto parecido a la mica. Las cloritas son silicatos de aluminio con hierro ferroso, magnesio y agua; algunas veces el ión férrico puede sustituir algo de aluminio y también, puede haber pequeñas cantidades de cromo caracterizadas por un color rosa. Muestra apariencia de hojas delgadas, fibras o algunas veces, de agregados esferulíticos.

El cuarzo está compuesto por cristales prismáticos de la siguiente composición: 53.3% de O_2 y 46.7% de Si con la fórmula SiO_2 . Presenta aspecto masivo y una gran variedad de formas granulares y cristalinas. Muestra lustre vidrioso y algunas veces opaco. Cuando está puro es incoloro y puede presentar coloraciones amarillas, rojas, verdes, azules o negras debidas a impurezas, siendo las más comunes los óxidos de hierro, los carbonatos, arena y varios minerales como inclusiones. Su aspecto puede ser transparente u opaco.

Un análisis químico promedio de una lutita es el siguiente:

sílice	58.1 %
óxido de aluminio	15.4
óxido férrico	4.02
óxido ferroso	2.45
óxido de potasio	3.24
óxido de calcio	3.11
óxido de magnesio	2.44
óxido de sodio	1.30

bióxido de carbono	2.63 %
óxido de titanio	0.65
óxido de fósforo	0.17
óxido de bario	0.05
trióxido de azufre	0.64
humedad	5.00

Además en los sedimentos arcillosos están presentes cationes absorbidos por el intercambio con soluciones alcalinas y materia orgánica dentro de las fracciones coloidales. A veces en los sedimentos arcillosos también existen sales que químicamente se han precipitado a partir de las aguas y residuos orgánicos.

El contenido de materia orgánica en sedimentos arcillosos en medios marinos recientes y en el agua dulce, oscila entre 1-2% a 2-5% y a su vez contiene de 60-80% de "residuo orgánico" y alrededor de 10% de aminoácidos (Degens, 1967).

La mayoría de los minerales arcillosos en rocas sedimentarias tienen origen detrítico, reflejando fuertemente el carácter de su fuente de suministro y son modificados sólo ligeramente en sus medios depositacionales.

IV.3.- LA IMPORTANCIA DEL CARBONO, COMO CONSTITUYENTE DISPERSO EN LAS ROCAS SEDIMENTARIAS.

El carbono es el constituyente principal de la materia orgánica y, por tanto, el fundamento de la vida. Su estudio es muy importante en la bioquímica y biogeoquímica orgánica, lo que hace que tenga relaciones muy importantes con la geoquímica del petróleo. El carbono representa del 83 al 87% de la composición

del petróleo y es también, el elemento principal en la composición de los gases hidrocarburoados.

Su comportamiento en los diferentes compuestos que forma, está determinado por sus propiedades físicas y químicas. El carbono es un elemento del 4o. grupo de la clasificación periódica, con un número atómico de 6 y peso atómico de 12.01. Tiene 3 isótopos: C^{12} , C^{13} y C^{14} , pero la cantidad de los dos últimos es muy pequeña, por lo que su peso atómico casi no se separa de 12.

Su configuración electrónica es: $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$ pero su comportamiento tetravalente está determinado por la formación de cuatro orbitales híbridos sp^3 . El átomo de carbono puede combinarse mediante ligaduras sencillas, dobles o triples y puede también, formar largas cadenas de átomos, pudiendo formar una gran variedad de compuestos que pueden alcanzar dimensiones muy grandes.

Uno de los compuesto inorgánicos más importantes del carbono es el bióxido de carbono, que es una moléculas muy estable formada de 1 átomo de carbono y 2 de oxígeno. Este, es un compuesto ampliamente distribuido en la naturaleza y muy importante para la vida.

El carbono constituye por tanto, un elemento de gran importancia en la geoquímica de los compuestos tanto orgánicos como inorgánicos.

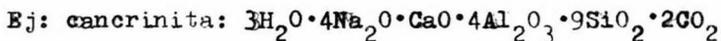
El contenido de carbono en la litósfera (incluyendo atmósfera e hidrósfera), según A. E. Fersman (1955) es de 0.35% en peso y

ocupa el 13avo lugar en la composición general de la Tierra con un 0.13%. Según A. P. Vinogradov (1962) constituye el 0.23% de la composición de la litósfera y, representa en toneladas: $n \times 10^{10}$ en organismos continentales, 6.3×10^{11} en la atmósfera, 3.6×10^{13} en el océano y 6.4×10^{15} en yacimientos de minerales combustibles.

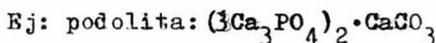
El carbono se encuentra en la naturaleza formando principalmente compuestos orgánicos, de los cuales existe una gran variedad y, en compuestos inorgánicos principalmente en forma de minerales, cuyo número casi alcanza los 200, siendo la mayoría, carbonatos. Dentro de los minerales inorgánicos de carbono se conocen:

- a) las formas nativas: diamante y grafito;
- b) los óxidos: monóxido y bióxido;
- c) los carbonatos: calcita, dolomita y otros;
- d) los carbonatos complejos:

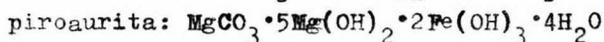
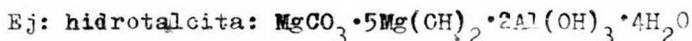
- carbonato-silicatos



- carbonato-fosfatos



- carbonato-hidróxidos



En los meteoritos y en forma de aislados hallazgos en rocas de origen terrestre, existen carburos:

- moissanita: CSi

- cohenita: $(Fe, Ni, Co)_3 C$

El carbono en las rocas ígneas y en los gases desprendidos en las erupciones volcánicas, predomina en forma de CO_2 , encontrándose en forma de inclusiones gaseosas microscópicas. También están presentes el CO y el CH_4 pero en forma secundaria. Los carbonatos en este tipo de rocas están presentes en forma muy limitada, concentrándose principalmente en los productos finales de la cristalización magmática. Es muy importante la presencia de grafito en este tipo de rocas.

En las rocas metamórficas, la principal forma de carbono es también el CO_2 ocluido. Los carbonatos se consideran minerales esenciales formadores de rocas de las facies superiores de metamorfismo formando el mármol.

Las rocas sedimentarias son las más ricas en contenido de carbono, siendo los carbonatos y la materia orgánica las formas principales. El carbono de los carbonatos representa cerca de las 4/5 partes del carbono de la estratósfera y el carbono orgánico cerca de 1/5. Una concentración relativamente alta de carbono orgánico se encuentra en los lodos marinos recientes y en los suelos. Según Uspenskiy (1956) en la hidrósfera más del 90% de carbono está constituyendo carbonatos, hidrocarburos y CO_2 disuelto y sólo, el 9%, es parte de sustancias orgánicas disueltas.

En la atmósfera prácticamente todo el carbono se encuentra en forma de CO_2 , constituyendo cerca del 0.03% de las capas inferiores de la atmósfera.

La materia orgánica está presente en las rocas sedimentarias principalmente en forma concentrada y en forma dispersa. En forma concentrada constituye los yacimientos de minerales combustibles

(petróleo, gas natural, carbón, lutitas bituminosas); en forma dispersa, está presente en todas las rocas sedimentarias en diferentes porcentajes. La presencia de materia orgánica (MO) dispersa en las rocas sedimentarias, en muchos casos dificulta las determinaciones químicas, fundamentalmente del óxido ferroso, el cual es reducido, durante el análisis por dicha MO.

El cálculo del porcentaje de MO, puede efectuarse en función del contenido de carbono no carbonatado u orgánico -su principal constituyente- el cual se multiplica por un factor constante que se basa en la composición de la MO dispersa en tales rocas. Dicha constante es igual a 1.22 (Kartzev, A. A., 1969)

IV.4.- Las transformaciones de las rocas sedimentarias.-La diagénesis representa el conjunto de procesos físicos, bioquímicos y fisicoquímicos que transforman a los sedimentos, desde el momento de su depósito hasta su litificación. La diagénesis incluye los siguientes fenómenos:

- a) formación de nuevos minerales;
- b) redistribución y recristalización de sustancias en sedimentos;
- c) litificación.

Los sedimentos revelan cuatro pasos de diagénesis. En el primero, la lámina superior del sedimento está situada en un ambiente oxidante o neutro; cuando hay mucho oxígeno, alcanza un espesor hasta de 40 cm. El segundo paso se caracteriza por la reducción de sulfatos, óxido férrico, óxido de manganeso y otros y la formación de nuevos minerales. La tercera etapa está caracterizada por la finalización de la actividad bacteriana debido a la acumulación de compuestos venenosos para las bacterias; hay forma--

ción de concreciones, redistribución, cementación y recristalización de minerales previamente formados. El cuarto paso es la lixiviación y por lo tanto, deshidratación de los minerales.

El principio de la diagénesis implica consumo de oxígeno por los organismos; después viene una reducción de los hidróxidos de hierro (III), manganeso (IV), cromo, sulfatos y otros. Al cambiar el ambiente de oxidante a reductor, el Eh baja y el pH, después de cierta disminución al comienzo del proceso, sube. Las fases sólidas presentes en los sedimentos (SiO_2 , CaCO_3 , MgCO_3 , SrCO_3 , ...) se disuelven en las aguas intersticiales no saturadas de ellas, para saturarlas después.

Posteriormente ocurre un intercambio de bases entre cationes absorbidos en las arcillas y aquéllos de las aguas intersticiales de los lodos, dando como resultado la transformación de la composición, tanto de la solución de los lodos, como de las sustancias absorbidas, viéndose enriquecida la solución de los lodos en mayor o menor grado, por muchos elementos de menor importancia.

La materia orgánica se descompone formando gases (CO_2 , H_2S , H_2 , N_2 y NH_3), compuestos solubles en agua y algunos compuestos más estables que permanecen como sólidos en el sedimento. Como resultado, las aguas que embeben principalmente los sedimentos arcillosos, vienen libres de sulfatos y enriquecidos por Fe^{2+} , Mn^{2+} , SiO_2 , materia orgánica y otros.

El oxígeno es liberado y se acumulan H_2S , CH_4 , CO_2 , NH_3 , H_2 , ... La alcalinidad aumenta y el Eh δ crece bruscamente (-150 a -300 mV) variando el pH de 6.8 a 8.5. Ocurre entonces un intercam-

bio de sustancias entre las aguas de fondo y las soluciones de lodos (el azufre y el magnesio se encuentran en concentraciones muy altas en las soluciones de lodos).

La saturación de algunos componentes en las aguas intersticiales, permite la precipitación de material. El proceso cesa cuando se alcanza cierto grado de litificación, que en las rocas carbonatadas es alcanzada más rápidamente que en otros sedimentos.

La diagenesis de las rocas carbonatadas, según diferentes autores, comprende más de 30 procesos distintos, controlados por factores locales y regionales que pueden alterar la composición y textura de los sedimentos. Los factores que controlan la diagenesis de las calizas, tienen la tendencia a ajustar las nuevas condiciones físicas y químicas, para que los sedimentos alcancen el equilibrio. Entre estos factores se pueden citar los geográficos, geotectónicos ligados a la posición geomorfológica, factores geoquímicos en sentido regional, velocidad de acumulación de sedimentos, composición inicial de los mismo, tamaño de grano, pureza de los sedimentos, flujos intersticiales y gases, factores fisicoquímicos y la historia diagenética previa de los sedimentos.

Estos factores actúan sobre el medio local, que a su vez influye en el microambiente. Los procesos que permiten la alteración diagenética y las modificaciones en las calizas, pueden dividirse en:

- a) procesos fisicoquímicos;
- b) procesos bioquímicos y
- c) procesos físicos.

La materia inicial, anterior a la acción de la diagénesis, consiste en sedimentos orgánicos e inorgánicos de carácter alóctono o autóctono, fluidos intersticiales y otros componentes formados e introducidos al sistema.

Por su susceptibilidad a modificaciones post-depositacionales (diagenéticas), las rocas carbonatadas constituyen una clase única. Las analogías más cercanas entre las calizas, las areniscas y las lutitas, terminan al efectuarse el depósito, porque los procesos de solución, cementación, recristalización, reemplazamiento y la introducción de sedimentos internos, dan lugar a cambios característicos y complejos en las rocas carbonatadas altamente solubles. Los principales factores que influyen en estos numerosos cambios diagenéticos son los siguientes:

- a) la mayor solubilidad de los minerales carbonatados comparada con la de otros minerales sedimentarios comunes en las areniscas y lutitas;
- b) las diferentes solubilidades y relaciones de estabilidad de la aragonita, de la calcita y de la dolomita, con contenido alto o bajo de magnesio;
- c) la amplia variación en el tamaño de los cristales de carbonatos naturales que puede haber en el sedimento inicial, dando lugar a diferentes velocidades de solución y
- d) la alta porosidad y permeabilidades de muchos de los sedimentos carbonatados. Esto permite el acceso a soluciones de composiciones que difieren de aquellas en que los sedimentos fueron depositados.

V.- RESULTADOS DE LAS DETERMINACIONES ANALITICAS.

Como se mencionó en capítulos anteriores, los constituyentes esenciales de las rocas arcillo-carbonatadas son los minerales arcillosos, a su vez contenidos en el llamado residuo insoluble y los carbonatos de calcio y magnesio, principalmente en forma de calcita y de dolomita; los carbonatos de hierro están presentes también pero en cantidades insignificantes. En la tabla I se muestran los resultados de las determinaciones analíticas efectuadas en las muestras de estudio.

La relación entre los porcentajes de residuo insoluble (el cual está fundamentalmente constituido por los componentes arcillosos) y los carbonatos de calcio y magnesio, representan en sí parámetros determinables químicamente, mediante los cuales se puede llevar a cabo una clasificación cuantitativa de las rocas arcillo-carbonatadas.

La relación obtenida entre estos parámetros para las rocas estudiadas, se puede observar en la Fig. 6 . Para el presente caso de estudio, las rocas que tienen un contenido mayor de 65% de residuo insoluble pueden ser clasificadas como lutitas y las que tienen un porcentaje superior al 65% de carbonatos de calcio y magnesio, como calizas. Las rocas cuyo contenido de carbonatos y de residuo insoluble es intermedio a los anteriormente mencionados, quedan dentro de la categoría de margas en general, o de calizas arcillosas y arcillas calcáreas, en particular, dependiendo de si los porcentajes de residuo o de carbonatos está más cercano a las lutitas o a las calizas, respectivamente.

Una relación más específica, separando a los carbonatos de calcio y magnesio en calcita y dolomita, puede representarse en un diagrama triangular en base a los contenidos de calcita, dolomita y residuo insoluble, incluyendo en este último la materia orgánica, pirita y otros componentes de menor importancia.

En dicho diagrama se pueden observar dos grupos principales, calizas y lutitas y otro grupo subordinado de rocas intermedias a éstas. Al mismo tiempo, este diagrama permite apreciar el grado de dolomitización de las muestras estudiadas. Se ha trazado, en forma punteada, la línea correspondiente a un contenido del 5% de carbonato doble, lo cual facilita la división de las muestras en función a su bajo o alto grado de dolomitización. Esto puede ser un criterio de mucha ayuda en las investigaciones geológico-geoquímicas, ya que el grado de dolomitización refleja indirectamente la porosidad secundaria de las rocas.

En base a la relación química de pesos moleculares de la dolomita y del óxido de magnesio, se puede representar gráficamente el porcentaje de óxido de magnesio en la dolomita para hacer más fácil su estudio. La conversión se desarrolla de la siguiente manera:

$$\text{peso molecular } \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 = 184.3$$

$$\text{peso molecular } \text{MgO} = 40.3$$

Si 184.3 representa el 100%, entonces 40.3 representa el 21.9%. Para la determinación del contenido de dolomita es indispensable efectuar ciertos cálculos, ya que en el análisis químico de las rocas, generalmente sólo se determina la cantidad de óxido de magnesio y no de carbonato de magnesio. Este parámetro puede utilizarse determinando cuánto óxido de magnesio va a estar

presente al tener dolomita en las rocas, en cantidad de 10, 20, 30,....., 90, 100%. En tales condiciones se puede elaborar la siguiente tabla de conversión

<u>CaMg(CO₃)₂ (%)</u>	<u>MgO (%)</u>
100	21.9
90	19.7
80	17.5
70	15.3
60	13.1
50	10.9
40	8.7
30	6.5
20	4.3
10	2.1

Con estos valores se puede completar el diagrama triangular, de tal manera que a la escala de los porcentajes de MgO determinados químicamente, corresponde la escala de carbonato doble de calcio y magnesio (Fig. 7). El factor encontrado es 4.6 aprox.

En algunos casos, está también presente el carbonato de magnesio principalmente como magnesita (MgCO₃). Las muestras que contienen magnesita son:

<u>No. muestra</u>	<u>magnesita (%)</u>
6	0.02
7	0.05
11	0.05
12	0.07
13	0.05

15	0.05
16	0.05
18	0.05
19	0.05
20	0.05
24	0.02
27	0.07

También se puede elaborar una gráfica que represente el porcentaje de carbonato de calcio y el de magnesio (Fig. 8). En ella se puede observar una relación inversa sobre dichos porcentajes. Esta relación es una de las muchas posibilidades de emplear las determinaciones químicas en las investigaciones geológicas.

Otra forma de representar los resultados obtenidos es la utilización de gráficas de frecuencia. De esta manera se obtiene una relación del número de muestras con determinados porcentajes de calcita (Fig. 9) y de dolomita (Fig. 10). Se puede ver que también aquí se diferencian los principales grupos de minerales

En la Fig. 11 se muestra la relación entre los porcentajes de residuo insoluble y carbono orgánico, pudiendo observarse que en términos generales, este último aumenta para las rocas con contenidos menores de residuo insoluble. Por otro lado, la relación de porcentaje de carbono orgánico a contenido de carbonatos, es directa. (Fig. 12)

No. muestra	clasificación	R. I. (%)	CaCO ₃ (%)	MgCO ₃ (%)	Ca+Mg (CO ₃) (%)	MgO (%)	calcita (%)	dolomita (%)	C org (%)
1	caliza	13.38	81.25	1.20	82.45	0.57	79.82	2.63	0.76
2	caliza	1.36	91.75	1.20	92.95	0.57	90.32	2.63	5.95
3	caliza	7.07	84.25	0.68	84.93	0.37	83.44	1.49	1.74
4	caliza	7.79	87.50	1.20	87.50	0.57	86.07	2.63	1.29
5	caliza	7.88	85.50	1.13	86.63	0.54	84.16	2.47	1.07
6	lutita	81.70	2.00	3.40	5.40	1.64	-	7.44	0.61
7	lutita	84.74	1.30	3.19	4.49	1.53	-	6.99	0.63
8	lutita	83.13	3.75	2.77	6.52	1.33	0.45	6.07	0.54
9	lutita	78.29	10.00	3.33	13.33	1.59	6.04	7.29	0.59
10	lutita	71.01	5.20	3.19	8.39	1.53	1.40	6.99	0.51
11	lutita	87.65	0.20	3.12	3.32	1.49	-	6.83	1.45
12	lutita	69.82	0.80	5.06	5.86	2.42	-	11.08	0.53
13	lutita	79.77	1.80	3.40	4.20	1.63	-	7.45	0.73
14	lutita	79.07	4.10	2.98	7.08	1.43	0.55	6.54	0.65
15	lutita	83.62	0.20	2.84	3.04	1.36	-	6.22	0.56
16	lutita	80.16	1.90	3.47	5.37	1.66	-	7.60	0.64
17	lutita	78.67	0.90	0.76	1.66	0.35	0.02	1.62	0.66
18	lutita	80.78	0.30	3.05	3.35	1.46	-	6.68	0.36

TABLA No. I

No, muestra	clasificación	R. I. (%)	CaCO (%) 3	MgCO (%) 3	Ca+Mg (CO ₂) (%) 3	MgO (%)	calcita (%)	dolomita (%)	C org (%)
19	lutita	81.87	0.50	3.05	3.55	1.46	-	6.68	0.45
20	lutita	80.48	1.20	3.05	4.25	1.46	-	6.68	0.59
21	lutita	74.78	10.60	3.05	13.65	1.59	6.64	7.29	0.56
22	lutita	74.47	9.00	3.60	12.60	1.72	4.72	7.88	0.29
23	lutita	76.65	8.10	3.05	11.15	1.46	4.47	6.68	0.46
24	lutita	76.31	0.48	2.56	3.04	2.23	-	5.51	0.65
25	lutita	79.22	5.00	3.05	8.05	1.46	1.37	6.68	0.57
26	lutita	79.25	4.70	3.49	7.19	1.19	1.74	5.45	0.53
27	lutita	79.17	3.00	3.05	6.05	1.46	-	6.68	0.51
28	caliza	1.67	89.00	0.97	89.97	0.46	87.85	2.12	4.66
29	caliza	3.37	85.00	0.83	85.83	0.39	84.61	1.82	2.35
30	caliza	16.07	73.00	0.76	73.76	0.36	72.10	1.66	4.37
31	caliza	24.18	67.30	0.62	67.92	0.29	66.56	1.36	3.31
32	caliza	8.22	89.00	0.83	89.83	0.39	88.01	1.82	5.62
33	caliza	6.38	87.50	0.76	86.26	0.36	86.60	1.66	4.70
34	caliza	12.67	78.50	0.76	79.26	0.36	77.60	1.66	2.59
35	caliza	30.00	67.00	1.04	68.04	0.49	67.77	2.28	2.12
36	caliza	2.51	95.50	0.90	96.40	0.43	94.43	1.97	7.68

No. muestra	clasificación	R. I. (%)	CaCO ₃ (%)	MgCO ₃ (%)	Ca+Mg (CO ₃) (%)	MgO (%)	calcita (%)	dolomita (%)	C org (%)
37	caliza	5.51	91.20	2.29	93.49	1.09	88.48	5.01	6.55
38	caliza	6.09	84.50	6.45	90.95	3.09	76.83	14.13	7.95
39	caliza	8.67	86.20	1.11	87.31	0.53	84.88	2.43	7.66
40	caliza	7.65	87.50	1.31	88.81	0.65	85.84	2.97	4.38
41	caliza	9.31	87.30	1.31	88.61	0.65	85.64	2.97	3.65
42	caliza	8.31	87.00	0.48	87.48	0.23	80.43	1.05	5.67
43	caliza	6.06	84.80	0.76	85.56	0.36	83.90	1.66	6.10
44	caliza	11.05	81.20	0.69	81.89	0.33	80.38	1.51	4.48
45	caliza	24.43	70.40	2.56	72.96	1.22	67.35	5.60	1.91
46	caliza	16.21	79.00	2.56	81.56	1.22	75.95	5.60	3.64
47	caliza	18.59	74.50	0.69	75.19	0.33	73.68	1.51	0.40
48	caliza	14.61	77.20	2.84	80.04	1.36	73.82	6.22	2.46
49	caliza	24.07	71.20	0.55	71.75	0.26	70.55	1.20	5.25
50	caliza	10.35	83.00	0.76	83.76	0.36	82.10	1.66	2.12
51	caliza	15.18	84.00	0.55	84.55	0.26	85.35	1.20	1.65
52	caliza	31.42	68.00	0.48	68.48	0.23	67.43	1.05	1.03
53	caliza	8.92	90.30	0.69	90.99	0.33	89.48	1.51	3.86
54	caliza	20.38	79.00	0.62	79.62	0.29	78.66	1.36	3.86

No. muestra	clasificación	R. I. (%)	CaCO ₃ (%)	MgCO ₃ (%)	Ca+Mg (CO) (%)	MgO (%)	calcita (%)	dolomita (%)	C org (%)
55	cal-arc	49.00	49.50	0.48	50.28	0.23	48.93	1.05	2.74
56	caliza	14.97	83.00	0.69	83.69	0.33	82.18	1.51	10.26
57	caliza	6.78	85.80	0.90	86.70	0.43	84.73	1.97	2.74
58	caliza	8.53	80.10	1.04	81.14	0.49	78.86	2.28	1.10
59	caliza	8.61	83.00	2.77	85.77	1.33	79.70	6.07	1.83
60	caliza	7.00	84.50	1.66	80.16	0.79	82.53	3.63	2.81
61	caliza	7.07	86.20	1.18	87.38	0.56	84.80	2.58	4.64
62	caliza	4.68	84.50	0.90	85.40	0.43	83.43	1.97	15.35
63	caliza	9.97	87.50	1.52	89.02	0.73	85.69	3.33	6.94
64	caliza	9.57	85.80	1.24	87.04	0.49	84.33	2.71	5.74
65	cal-arc	41.33	54.70	1.52	57.22	0.73	52.89	3.33	3.18
66	caliza	13.63	82.50	1.04	83.54	0.49	81.26	2.28	2.92
67	caliza	6.65	68.00	0.69	68.69	0.33	67.18	1.51	11.40
68	caliza	5.80	87.20	0.83	88.03	0.40	86.21	1.82	6.43
69	caliza	12.84	83.00	0.62	83.62	0.29	82.26	1.36	4.53
70	caliza	14.36	77.50	1.18	78.68	0.56	76.10	2.58	7.75
71	caliza	10.39	81.50	0.90	82.40	0.43	80.43	1.97	11.10
72	arc-cal	45.03	44.00	4.44	48.44	2.12	38.72	9.72	2.99

No. muestra	clasificación	R. I. (%)	CaCO ₃ (%)	MgCO ₃ (%)	Ca+Mg (CO ₃) (%)	MgO (%)	calcita (%)	dolomita (%)	C org (%)
73	arc-cal	47.06	45.80	1.80	47.60	0.86	43.66	3.94	3.07
74	caliza	19.08	74.50	1.18	75.68	0.56	73.10	2.58	3.35
75	caliza	14.55	74.00	1.04	75.04	0.49	72.76	2.27	1.64
76	caliza	14.59	79.50	2.77	82.27	1.33	76.20	6.07	2.73
77	caliza	15.64	81.00	1.11	82.11	0.53	79.68	2.43	3.83
78	caliza	9.60	86.20	1.94	88.14	0.93	83.89	4.25	7.22

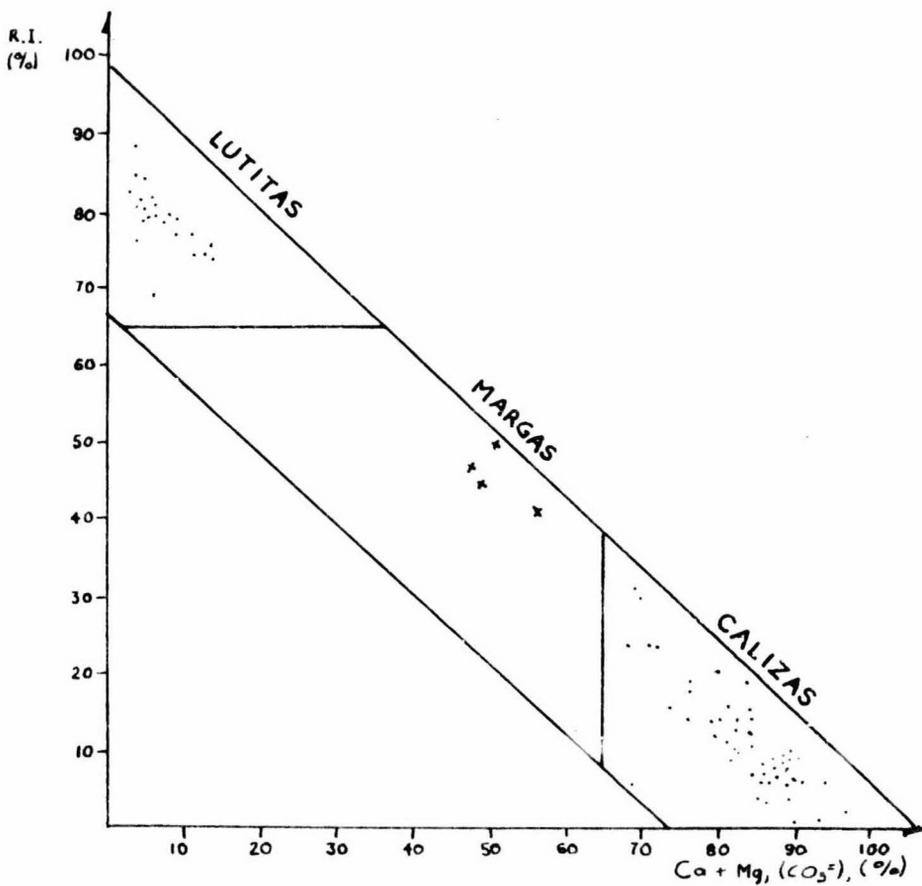


FIG. No. 6-RELACION ENTRE LOS PORCENTAJES DE RESIDUO INSOLUBLE Y CARBONATOS DE CALCIO Y MAGNESIO.

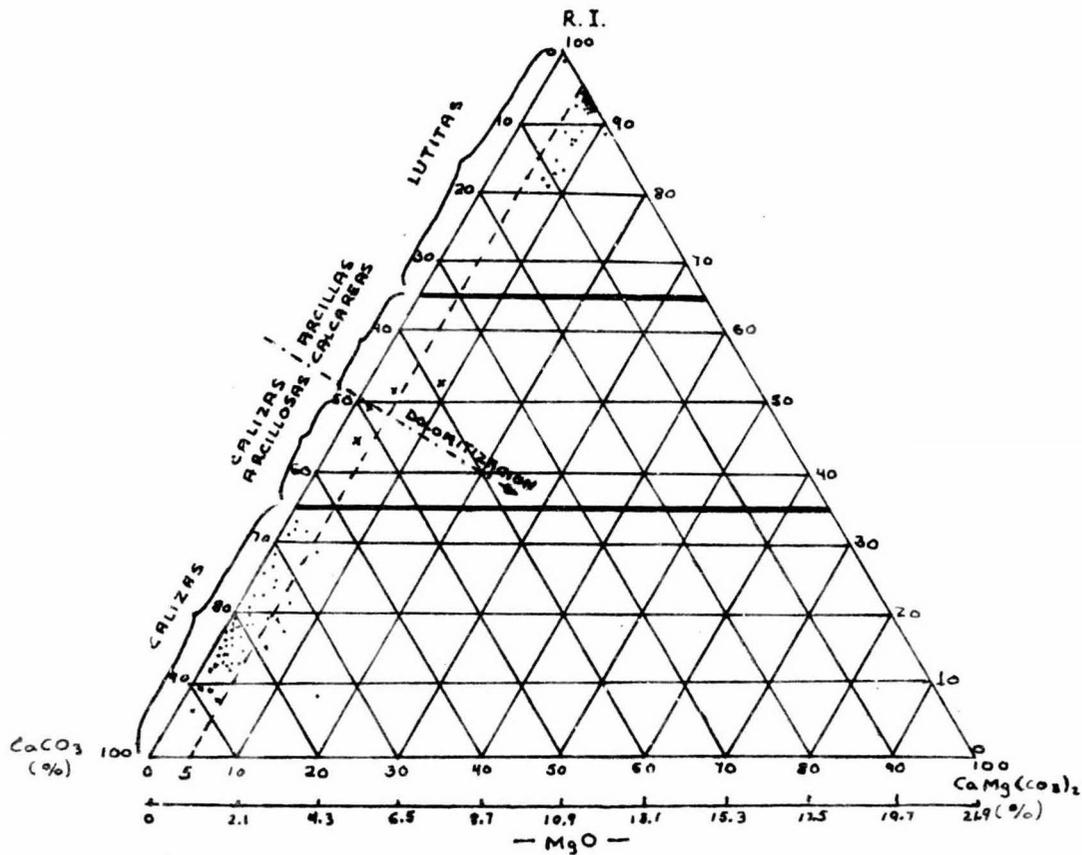


FIGURA No. 7

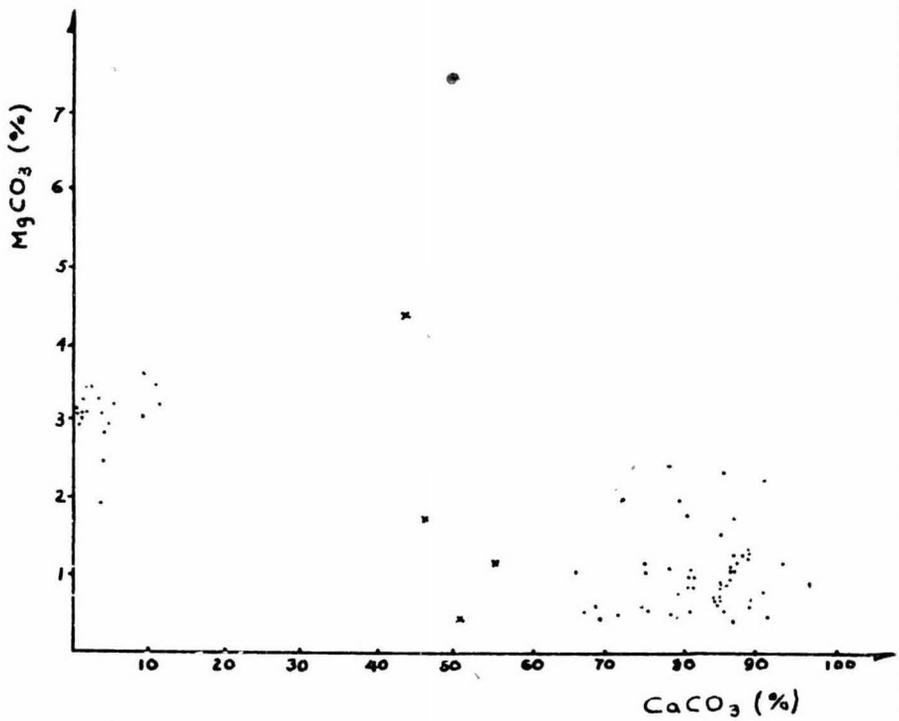


FIG. No. 8 - RELACION ENTRE LOS PORCENTAJES DE CARBONATO DE CALCIO Y CARBONATO DE MAGNESIO.

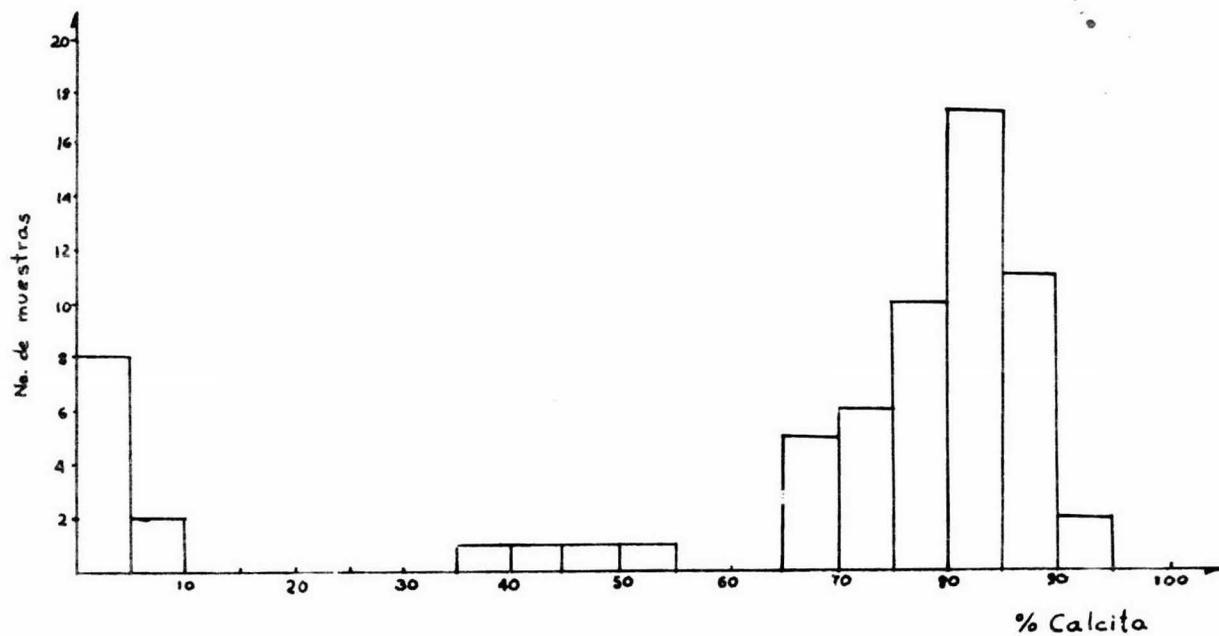


FIG. No. 9 - FRECUENCIA DE LOS CONTENIDOS DE CALCITA.

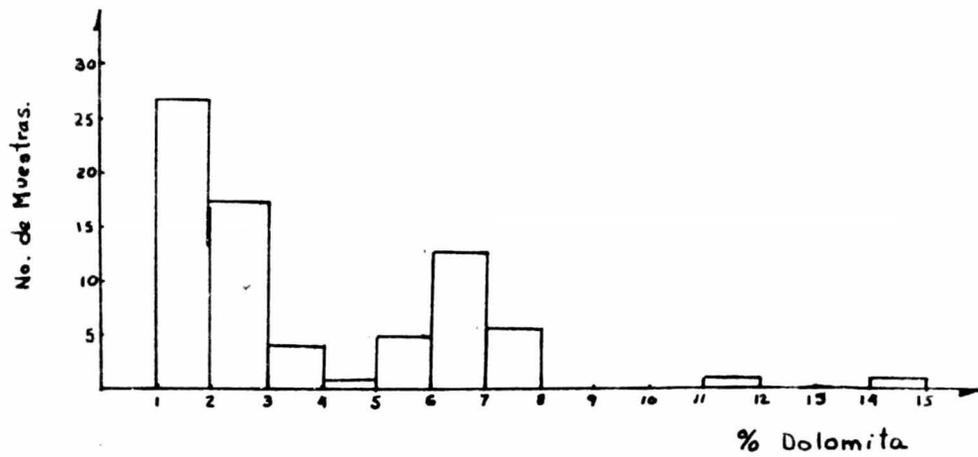
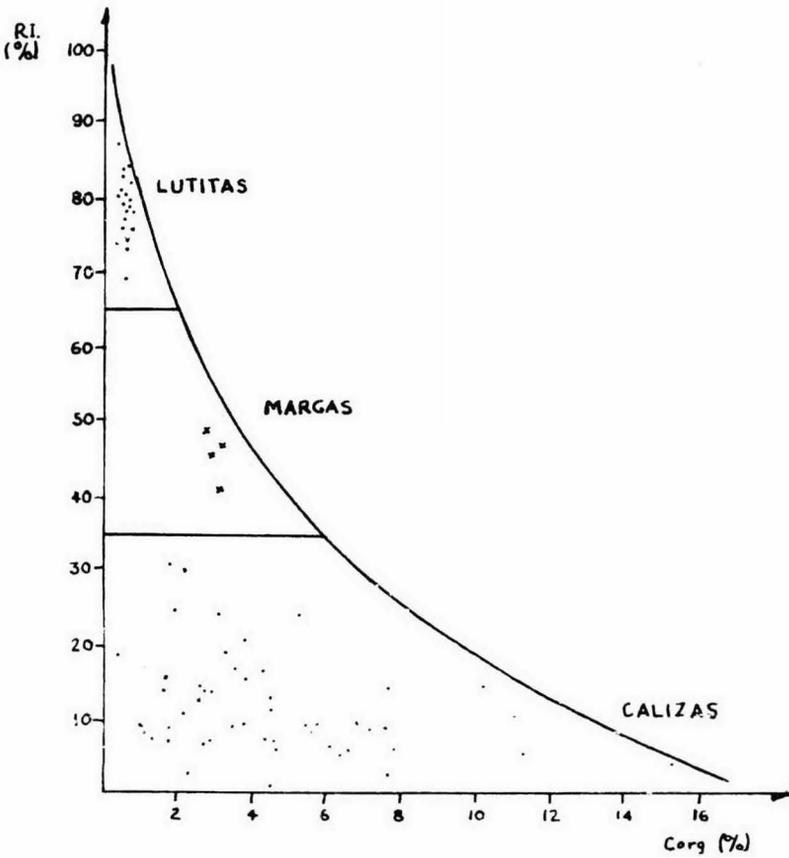


FIG. No. 10.- FRECUENCIA DE LOS CONTENIDOS DE DOLOMITA.



Ca + Mg, (CO₃) %

100

90

80

70

60

50

40

30

20

10

2

4

6

8

10

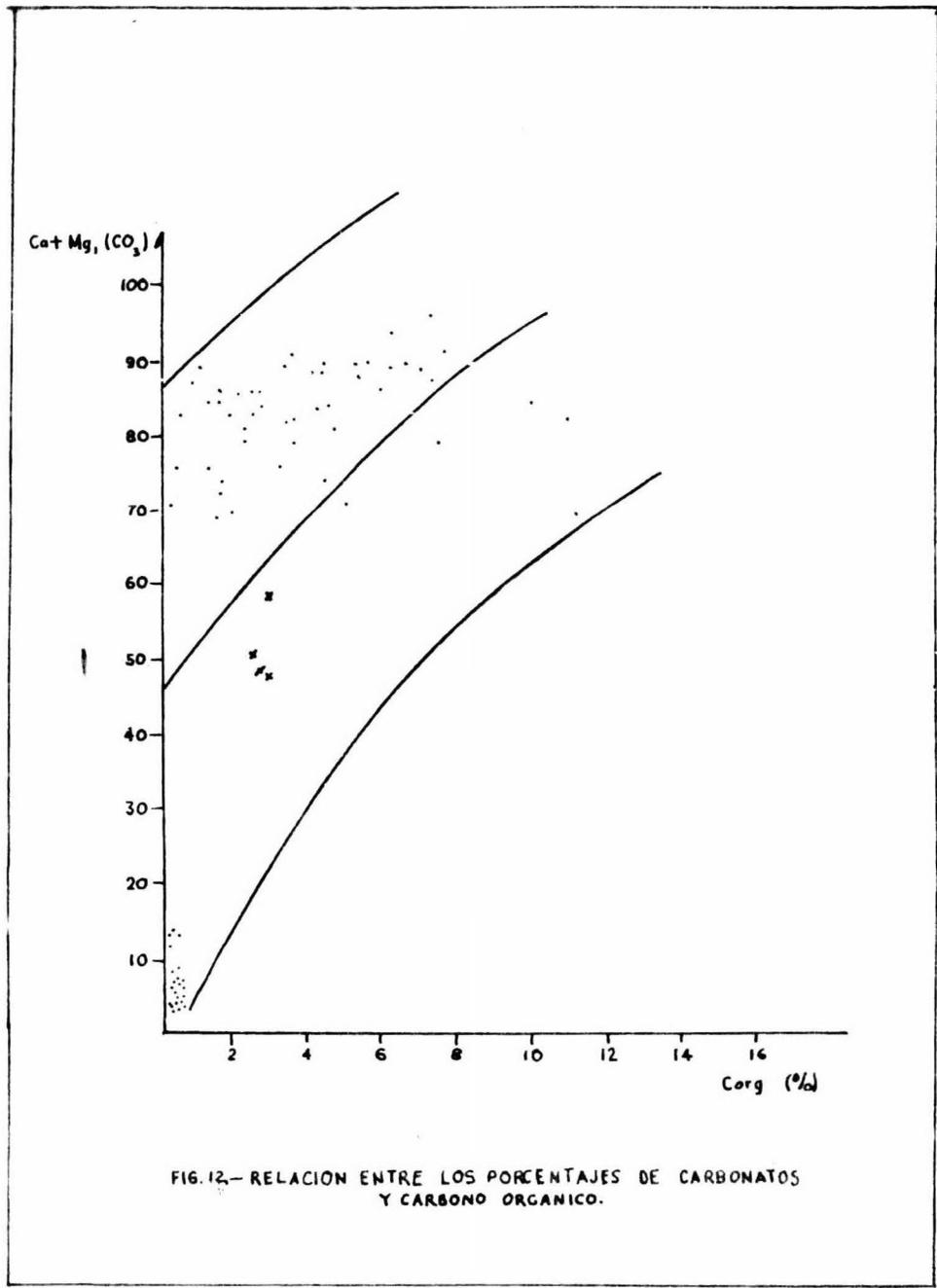
12

14

16

Corg (%)

FIG. 12.- RELACION ENTRE LOS PORCENTAJES DE CARBONATOS Y CARBONO ORGANICO.



VI- CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

El trabajo realizado permitió la utilización de los análisis químicos como un arma fundamental, en la investigación de parámetros geológicos y geoquímicos, como son la composición mineral de las rocas, sus procesos de formación y su clasificación.

La clasificación de las rocas en base a su composición química, permitió separarlas en dos grupos principales: lutitas y calizas y un grupo subordinado de rocas intermedias (margas). Se establecieron relaciones entre los porcentajes de los siguientes parámetros determinados: residuo insoluble, carbonatos de calcio y magnesio, carbono orgánico, calcita, dolomita y óxido de magnesio, que resultan muy útiles en los estudios geológicos.

De esta forma se estableció que para estas rocas, el contenido de carbono orgánico y, por tanto, de materia orgánica, es mayor en las lutitas que en las calizas, en estas rocas. También se pudo observar que el contenido de dolomita es mayor en las rocas en las cuales el contenido de carbonatos de calcio es muy pequeño. Con estas relaciones se puede inferir el grado de dolomitización, que en las investigaciones geológicas es un factor muy importante de ayuda en la determinación de la porosidad secundaria de las rocas.

El estudio del residuo insoluble es un factor de importancia en el estudio de los minerales que constituyen las rocas, ya que en él hay componentes tales como el cuarzo, ópalo, pirita, etc.,

que ayudan a diferenciar unidades litológicas que no pueden ser diferenciadas a simple vista. El residuo insoluble contiene también el carbono orgánico, parámetro fundamental en la determinación de la materia orgánica, que es indispensable en los estudios sobre generación de hidrocarburos y de gases hidrocarbureados.

Este trabajo es uno de los primeros intentos para utilizar los análisis químicos en este tipo de investigaciones. Anteriormente, se habían hecho los análisis de las rocas, pero no con el fin de poder utilizarlos en la interpretación de fenómenos concernientes a la formación y transformación de las rocas.

Se abre un campo que en la actualidad promete gran desarrollo y que permite a los químicos investigar en otros campos como son la geoquímica, la cristalografía y otros. Consideramos que este tipo de estudios debe llevarse a cabo no en forma aislada, sino en colaboración con los investigadores de las disciplinas involucradas.

VII.- GLOSARIO

Alóctono.- Término propuesto por Gumbel (1888), aplicado a los constituyentes minerales de las rocas, que no han sido formados in situ, sino que fueron derivados de fuera de, o dentro del área depositacional, sufriendo transporte antes de su acumulación.

Aloquímico.- Se refiere a los constituyentes alóctonos de origen químico.

Alogénético.- Término que significa generado en otra parte, aplicado a aquellos constituyentes que aparecen fuera de y previamente a la formación de la roca, de la cual ellos constituyen ahora una parte (Holmes, 1928).

Arenisca.- Roca sedimentaria de origen detrítico formada de granos de cuarzo y un cemento que puede ser de naturaleza variada. Los granos tienen un diámetro de 0.1-1 mm según unos autores y según otros, de 0.2-2 mm o de 0.5-1 mm.

Autigénético.- Aplicado a aquellos constituyentes que aparecen durante o después de la formación de la roca, de la cual ellos constituyen una parte, de la misma manera que los minerales primarios y secundarios de las rocas ígneas y el cemento de las rocas sedimentarias.

Autóctono.- Término propuesto por Gumbel (1888) aplicado a las rocas en las cuales los constituyentes minerales han sido formados in situ, sin sufrir trasnportación.

Bitumoides (Vassoevich, N. B., 1960).- Los bitumoides son análogos químico-analíticos suigeneris de las grasas (lípidos) y sustancias semejantes a ellas (lipoides). Los químicos japoneses llaman a los bitumoides de los sedimentos recientes "fracción lipídica". Otros bituminólogos por el contrario, llaman a los lípidos y lipoides "bitúmenes de materia viva".

Calcáreo.- Referente a material calcítico y/o aragonítico.

Catagénesis.- Conjunto de procesos que implican cambios secundarios en rocas sedimentarias ya formadas.

Cementación.- Proceso de precipitación de un material unido alrededor de granos o minerales en rocas. Los materiales más comunes de cementación son: cuarzo, calcita, dolomita, siderita y limonita.

Elástico.- En petrología, término textural aplicado a rocas compuestas de mineral fragmentado derivado de rocas pre-existentes o de productos de consolidación dispersa de magmas o lavas.

Compactación.- Disminución en el volumen de sedimentos, debida tanto a la fuerza compresiva usualmente resultante del depósito continuo sobre ellos de otros sedimentos, como a los diferentes procesos de secado.

Concreción.- Concentración nodular o irregular de ciertos constituyentes autigenéticos de rocas sedimentarias y tobas, desarrollada por la depositación localizada de material que viene de soluciones, generalmente alrededor de un núcleo central (Holmes, 1928).

Detrítico. = clástico = alogénético.- Se dice de los minerales presentes en las rocas sedimentarias, las cuales derivan de rocas ígneas, sedimentarias o metamórficas, pre-existentes.

Diagénesis.- cambios físicos y químicos que alteran los sedimentos durante y después de su acumulación, pero antes que tenga lugar la litificación.

Dolomitización.- Proceso por el cual las calizas se transforman en dolomita, por sustitución de carbonato de magnesio en una porción de carbonato de calcio original.

Endogénico.- Perteneciente a las rocas resultantes de reacciones físicas y químicas, siendo su origen debido a fuerzas internas del material mismo. En general son precipitados químicos no clásticos formados por "solidificación, precipitación o extracción del material mineral de estados de fusión ígneos, solución acuosa o vaporización.

Epigenético.- Producido en, o muy cerca de la superficie de la tierra. Término aplicado usualmente a depósitos minerales de origen posterior que encierra a las rocas, o a la formación de minerales secundarios por alteración.

Exogénico.- Término aplicado principalmente a procesos originados en, o muy cerca de la superficie de la tierra, tales como intemperismo y denudación y a rocas, depósitos de minerales, etc

Facies l.- Aspecto de una unidad geológica de sedimentación, incluyendo composición mineral, tipo de estratificación, contenido

de fósiles, etc... 2.- Condición o condiciones (sinónimo, en algunos casos).

Geomorfológico.- De, o perteneciente a la figura de la tierra, o a la forma de su superficie.

Geotectónico.- Perteneciente a la forma, arreglo y estructura de las masas de rocas que componen la corteza terrestre.

Limo.- Sedimento clástico sin consolidar, la mayoría de cuyas partículas tienen un diámetro entre 1/16 y 1/256 mm.

Litificación.- Proceso que convierte un sedimento depositado en una roca consolidada. Puede ocurrir poco o mucho tiempo después de la depositación.

Litología.- Término usado para indicar el estudio de rocas y también para la descripción de las mismas.

Lutita.- Roca en la cual las partículas constituyentes son predominantemente arcillas.

Matriz.- 1) En una roca en la cual unos granos son mucho más grandes que los otros, los granos de tamaño más pequeño componen la matriz. 2) Material natural en el cual cualquier metal, cristal, fósil, etc... está incluido.

Metamorfismo.- Se refiere al ajuste mineralógico, textural y estructural de rocas sólidas o condiciones físicas o químicas a más altas temperaturas y presiones, que aquellas en que las ro-

cas en cuestión fueron originadas.

Petrografía.- Ciencia que trata de la descripción microscópica sistemática y de la clasificación de las rocas.

Plasticidad.- 1) Propiedad de cambiar de forma, sin movimiento visible de cualquier fractura. 2) Propiedad poseída por arcillas de formar masas plásticas, cuando se mezclan con agua. 3) Propiedad de un material para sufrir deformación sin aparente cambio de volumen y sin rupturas.

Recristalización.- Término usado para un número de procesos que incluyen inversión, recristalización en el sentido estricto y crecimiento de granos. Según Folk (1959) es un proceso por el cual las unidades originales de cristales de un tamaño y morfología particular, se convierten en unidades de cristales con diferentes morfología y tamaño de grano, pero permaneciendo las especies minerales idénticas antes y después del proceso.

Terrígeno.- En geología: depositado en o sobre la corteza terrestre. Se refiere particularmente a sedimentos resultantes de erosión de la tierra.

Toba.- Tipo de roca ígnea constituida por fragmentos de otras rocas, cenizas y vidrio volcánico; (del latín tofus; en la antigüedad con esta palabra designaban en el sur de Italia a las rocas de origen volcánico). En sentido más amplio, se usa también en rocas sedimentarias, toba calcárea que son principalmente aquellas que se usan en la construcción (sinónimo de travertino).

Sedimentación.— Formación de todos los tipos de sedimentos en condiciones naturales, mediante el paso del material sedimentario de un estado móvil o suspendido (en un medio acuoso o aéreo) a un inmóvil.

Sedimento.— Material en suspensión o recientemente depositado de las aguas de corrientes, mares o lagos. Estos depósitos consolidados constituyen las rocas sedimentarias.

Silicificación.— La introducción de, o reemplazamiento por sílice. Generalmente la sílice formada es de cuarzo de grano fino, calcedonia u ópalo y pueden llenar los poros y reemplazar minerales existentes.

Singenético.— Dícese de los minerales formados sincrónicamente a las rocas sedimentarias en que se encuentran.

VIII.-BIBLIOGRAFIA

- 1) Alvarez, M., Clasificación de las Rocas Carbonatadas, Comisión Nacional de Energía Nuclear, México, (1966).
- 2) Blaedel, W. J. y V. W. Meloche, Elementary Quantitative Analysis, Theory and Practice, 2nd. Ed., Harper & Row, New York (1966)
- 3) Chilingar, G. V., Bisell, H. J. y W. Rhode, Carbonate Rocks, In: Developments in Sedimentology, IX, Elsevier Publishing Co., Amsterdam, (1967)
- 4) Dana, E. S., A textbook of Mineralogy, 4th. Ed., John Wiley and Sons. New York, (1958)
- 5) Degens, E. T., Diagenesis of Organic Matter, In: Larsen, G y G. V. Chilingar (Ed), Diagenesis in Sediments, Elsevier Publishing Co., Amsterdam, (1967)
- 6) Elwell, W. T. y J. A. Gidley, Atomic Absorption Spectrophotometry, 2nd. Ed., Pergamon Press, London, (1967)
- 7) Fairbridge, The dolomite Question, In: Regional Aspects of Carbonate Deposition, Soc. Econ. Paleontologists Mineralogists Spec. Publ. 55, 127-79, (1957)
- 8) Fersman, A. E., Geoquímica T.I., Trabajos Escogidos T. 3., Izd-vo AN SSSR, Moscú (1955), (en ruso).
- 9) Glossary of Geology and Related Sciences, 2nd. Ed., American Geological Institute, Washington, D.C. (1962).
- 10) Hillebrand, W. F. y C. E. F. Lundell, Applied Inorganic Analysis, 2nd. Ed., John Wiley & Sons, Inc. New York (1955).
- 11) Kartzev, A. A., Fundamentos de Geoquímica del Petróleo y el Gas, Izd-vo "Nedra", Moscú (1969), (en ruso).
- 12) Krumbein, W. C. y L. L. Sloss, Stratigraphy and Sedimentation, W. H. Freeman & Co., Sn. Francisco (1951).

- 13) Chilingar, G. V., Bisell, H. J. and K. H. Wolf, Diagenesis of Carbonate Rocks, In: Larsen y G.V. Chilingar (Ed.), Developments in Sedimentology VIII, Diagenesis in Sediments Elsevier Publishing Co., Amsterdam, (1967).
- 14) Mangal del Laboratoy Equipment Corporation, LECO Instruments Gm bH, Michigan.
- 15) Maxwell, J. J., Rock and Mineral Analysis, Interscience Publishers, New York, (1968).
- 16) Muller, G., Diagenesis in Argillaceous Sediments, In: Larsen G. y G. V. Chilingar, Developments in Sedimentology, VIII, Diagenesis in Sediments, Elsevier Publishing Co., Amsterdam (1967).
- 17) Naish, W. A., Clemmell, J. E. y U. S. Kingswood, Select Methods of Metallurgical Analysis, 2nd. Ed., Chapman & Hall, G.T.D., London, (1953).
- 18) Niggli y Niggli, Geisteine und Minerallagerstätten. Die Ergen Gesteine und minerallagerstätten, Birkhäuser, Basel (1952)
- 19) Paffengoltz, K. N., (otv. redaktor), Diccionario Geológico en dos tomos, Izd-vo "Nedra", Moscú (1973), (en ruso).
- 20) Pettijohn, F. J., Sedimentary Rocks, Harper & Brothers Publishers, New York, 1949
- 21) Price, W. J., Analitic Atomic Absorption Spectrometry, Heyden & Son, L.F.D., London (1972).
- 22) Radchenko, O. A. et al, Determinación del contenido total de materia orgánica en las rocas. En el "Manual de Análisis de Bitúmenes y Materia Orgánica Dispersa en las Rocas", bajo la redacción de Uspenskiy, V.A. et al, Izd-vo "Nedra" Leningraksloe otdelenie, Leningrado (1966), (en ruso).
- 23) Rukhin, Principios de litología, 2a. Ed., Gosoptekhizdat, Leningrado (1961), (en ruso).

- 24) Strakhov, M. N., Tipos y génesis de las rocas dolomíticas
En: Tipos de Rocas Dolomíticas y su Origen, Izd-vo Akad.
Nauk, SSSR, Moscú (1956), (en ruso).
- 25) Trask, P. D. (Ed.), Applied Sedimentation, John Wiley &
Sons, Inc. New York, (1950).
- 26) Treadwell, F. P., Analytical Chemistry, II, Quantitative
Analysis, John Wiley & Sons, Inc. (1907),
- 27) Uspenskiy, V. A., Balance del Carbono en la Biosfera liga-
do al Problema de su Distribución en la Corteza Terrestre.
Gostoptekhizdat (1956), (en ruso).
- 28) Vinogradov, A. P., Contenido medio de los elementos quími-
cos en los principales tipos de rocas ígneas de la corteza
terrestre, Geokhimiya 7, (1962), (en ruso).



QUÍMICA