

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



“DETERMINACIONES DE AZUFRE EN ROCAS SEDIMENTARIAS”

T E S I S

Que para obtener el Título de:

Q U I M I C O

p r e s e n t a :

ANA PATRICIA SANCHEZ GARCIA-FIGUEROA

México, D. F.

1978



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.

TESIS 1978
AÑO M.T. 390 ~~390~~ ~~390~~ 390
FECHA _____
PROC. _____
S. _____

~~390~~



JURADO

Presidente	Prof. Alberto Obregón Pérez
Vocal	Prof. Irma Aguilera Ortíz
Secretario	Prof. Rosa Magda Unda de Calero
1er. Suplente	Prof. Elvia Martínez Izaguirre
2º Suplente	Prof. Alberto Alarcón Díaz

Sitio donde se desarrolló el tema:

INSTITUTO DE GEOLOGIA

U. N. A. M.

Sustentante:

Ana Patricia Sánchez García - Figueroa

Quím. Rosa Magda Unda de Calero

Dr. Carlos Arredondo Martínez

I N D I C E

I.	INTRODUCCION	3
II.	GENERALIDADES	5
II.1	Rocas sedimentarias	5
II.2	Composición mineral y química de las rocas sedimentarias	9
II.3	Minerales de hierro y azufre en las rocas sedimentarias	19
III.	METODOS ANALITICOS	24
III.1	Algunos métodos existentes	24
III.2	Métodos realizados	25
IV.	INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS	42
IV.1	CARBONO	43
IV.2	AZUFRE	44
IV.3	HIERRO	45
IV.4	CALCIO Y MAGNESIO	46
IV.5	INTERPRETACIONES GENERALES	49
V.	CONCLUSIONES	55
VI.	AGRADECIMIENTOS	59
VII.	BIBLIOGRAFIA	60

I. INTRODUCCION

El presente trabajo tiene por objeto el estudio de las formas minerales - de azufre presentes en las rocas arcillo-carbonatadas, mismas que están íntimamente relacionadas a las formas de hierro.

Estas formas minerales, tienen su origen en la diagénesis o etapa de equilibrio fisicoquímico de los sedimentos, en la cual prevalecen condiciones oxidantes o reductoras que determinarán las relaciones de abundancia de los minerales resultantes de su combinación.

Aquí, es necesario mencionar que las formas iniciales en un sedimento - son de carácter completamente oxidado (Obregón, A.L.⁽¹⁵⁾ y Contreras V.A.⁽³⁾). Sin embargo, existe un constituyente menor obligatorio en los sedimentos, la materia orgánica dispersa, misma que jugará durante la - diagénesis un papel fundamental como agente reductor de las formas iniciales oxidadas. Así, en función de las condiciones diagenéticas, oxidantes o reductoras, la materia orgánica dispersa reducirá mayores o menores cantidades de las formas minerales oxidadas originalmente.

Por lo tanto, la determinación de las relaciones entre las formas oxidadas (por ejemplo: Fe^{3+}) y reducidas (por ejemplo: Fe^{2+} de la siderita y de la pirita) en las rocas, nos permitirá hacer un balance de las condiciones diagenéticas por las que atravesó el sedimento.

Para poder determinar la cantidad de hierro presente en forma de pirita (FeS_2), es usual investigar primero la cantidad de azufre pirítico. Ya que el azufre está presente en diferentes formas en las rocas sedimentarias, en esta tesis se hace una breve revisión de ellas y de la manera de calcular el porcentaje exclusivo del azufre pirítico.

Además, se llevaron a cabo análisis por vía húmeda de Fe^{2+} , Fe^{3+} , carbonatos, Ca, Mg y residuo insoluble; por vía seca, azufre como sulfato; análisis en el horno de inducción del C total y S total; análisis petrográfico y de rayos X de los minerales de cuarzo, clorita, mica, dolomita anhidrita, calcita y feldespatos en un total de 53 muestras, proporcionadas por el Departamento de Geoquímica del Instituto de Geología de la U.N.A.M.

Todas estas determinaciones hacen posible no sólo el balance de las condiciones diagenéticas, sino que permiten establecer la composición mineralógica esencial de las rocas, que es el resultado de todos los procesos que las formaron.

II. GENERALIDADES

II.1 ROCAS SEDIMENTARIAS.

Las rocas que constituyen la corteza terrestre pueden ser divididas en tres grandes grupos: ígneas, metamórficas y sedimentarias.

Las rocas ígneas se originan cuando se enfría y solidifica el magma.

Las rocas metamórficas son aquéllas que han sufrido algún cambio físico o químico profundo subsecuente a su formación.

Las rocas sedimentarias serán objeto de nuestro estudio y se integran en forma secundaria . ya que los minerales de los que han derivado, son producto de la desintegración de alguna masa rocosa que ya existía.

El adjetivo sedimentario, deriva del latín "sedimentum" que significa asentamiento. Así podemos esperar que se formen rocas sedimentarias cuando partículas individuales contenidas en un fluido, se asienten, por ejemplo, en el fondo de un lago o del océano.

Principales tipos de rocas sedimentarias

Las rocas sedimentarias por su composición mineral, pueden dividirse en cuatro grupos principales: arcillosas, arenosas, carbonatadas y evaporíticas.

Las rocas arcillosas generalmente se producen por
Rocas Arcillosas.- el intemperismo de los silicatos máficos y de los -
feldespatos. Los minerales arcillosos son del tipo del caolín, la montmo-
rillonita y los óxidos hidratados de aluminio y hierro autigénicos. Otros
minerales presentes son: la calcita, la dolomita, la piritita, el ópalo y-
la calcedonia, la glauconita, la clorita, la sericita, la illita, etc. Las -
principales clases de constituyentes orgánicos, o ligados al mundo orgáni-
co que se encuentran en los sedimentos arcillosos son: la materia carbo-
nácea, generalmente negra, la calcita o bien la aragonita de los restos de
foraminíferos o de fragmentos de conchas. Otros compuestos secunda- -
rios están presentes en forma de concreciones en las lutitas, como las -
concreciones calcáreas y de arcilla ferruginosa.

También se les conoce como areniscas, son de ori-
Rocas Arenosas.- gen mecánico y están formadas por la consolidación
en masas rocosas de capas de arena y grava. Generalmente los granos -
constituyentes son redondeados y desgastados por el agua, pero a veces -
pueden ser de forma angulosa. Estas rocas varían en su grano. Las are-
niscas de grano muy grueso formadas por el agua se conocen como con--
glomerados. Una brecha es una roca similar en la que los granos separa-
dos son angulares. El material cementante puede ser sílice depositado,-
un carbonato generalmente calcita, un óxido de hierro, hematita o limoni-
ta o un material arcilloso.

El color de las rocas dependerá en gran parte del carácter del cementante.

Como su nombre lo indica están compuestas principalmente de minerales con el radical $\text{CO}_3^=$. El carbonato es extraído del agua de mar, ríos, lagos, etc. mediante organismos diminutos, o por cambios físico-químicos (Eh, pH, temperatura) y posteriormente depositado en capas que finalmente se consolidan en rocas.

Estas rocas son por lo general de estructura de grano fino y uniforme y algunas veces bastante densas. Algunos minerales carbonatados pueden ser; calcita (CaCO_3), magnesita (MgCO_3) u otros y pueden contener materiales como los óxidos, a manera de impurezas.

De acuerdo a su constitución y forma de depósito, las rocas carbonatadas pueden ser clasificadas de diferente manera de acuerdo a diversos autores (Pettijohn, Dunham, Folk y otros). Así se puede mencionar los siguientes tipos de calizas:

Caliza biogénica; esta clase principal de calizas comprende muchas variedades, que pueden ser autóctonas o alóctonas; caliza coquina es un ejemplo de acumulación autóctona, compuesta de conchas de pelecípodos y otras formas de habitantes de fondo; caliza crinoidal formada casi enteramente por columnas de estos organismos, es una variedad alóctona que exhibe comunmente evidencia de una acción clasificadora; caliza fo-

raminífera está formada por fragmentos de foraminíferos de fondo y flo-
tantes.

Caliza oolítica; son rocas carbonatadas compuestas casi en su totalidad -
por cuerpos esferoidales con estructura concéntrica, llamadas oolitas, -
relativamente uniformes y en las que no existe prácticamente material in-
tersticial, lo cual hace que este tipo de calizas tengan elevada porosidad
y gran permeabilidad.

Caliza micrítica; caliza compuesta prácticamente sólo por calcita fina-
mente cristalizada de origen químico o bioquímico.

Sedimentos orgánicos; se originan por la acumulación y preservación de
la materia orgánica de plantas y animales. Como ejemplo de este tipo de
sedimentos tenemos a la turba y al carbón.

Las rocas evaporíticas se forman por la precipita-
Rocas Evaporíticas.- ción de minerales en una solución debido a la evapo-
ración del agua en que están disueltos. El contenido salino del mar está
formado en términos generales por los siguientes constituyentes: cloruro de
sodio, cerca del 78%; cloruro de potasio, 2%; cloruro de magnesio, 9%;
sulfato de magnesio, 6%; sulfato de calcio, 4%. Las sales menos solu-
bles son las primeras en separarse de la solución ya sea combinadas o so-
las, así el yeso y la anhidrita, menos solubles que la halita, precipitan -
primero. Después, conforme avanza la evaporación, se precipita la hali-

ta que es más soluble.

II.2 COMPOSICION MINERAL Y QUIMICA DE LAS ROCAS SEDIMENTARIAS.

Anteriormente se mencionó el principal origen de las rocas arcillosas, arenosas, carbonatadas y evaporíticas.

Ahora se tratará de la composición mineral y química de los constituyentes más importantes que integran a estas rocas.

1. En las rocas arcillosas.

Las rocas arcillosas pueden clasificarse de acuerdo a su composición mineral y química, por el tamaño de sus granos, grado de compactación, etc.

Como resultado del intemperismo de los silicatos máficos y de los feldespatos, se producen minerales arcillosos del tipo del caolín y la montmorillonita y los óxidos hidratados de aluminio y hierro autigenéticos:

Caolín. Composición $H_4 Al_2 Si_2 O_9$

El caolín común puede ser el resultado de la descomposición de minerales de aluminio, especialmente el feldespato de rocas graníticas y pórfidos. En algunas regiones en las que se han descompuesto rocas en gran escala, la arcilla resultante permanece en inmensas capas de caolín, ge-

neralmente más o menos mezclado con cuarzo libre y algunas veces con óxido de hierro de algún otro mineral presente.

El estudio de los minerales comunmente incluidos bajo el nombre de caolín, muestra tres especies con caracteres ópticos diferentes : nacrita, -diquita y caolinita.

Montmorillonita. Composición del grupo: $(2 \text{ Ca, Na})_{0.7} (\text{Al, Mg, Fe})_4 - (\text{Si, Al})_8 \text{ O}_{20} (\text{OH})_4 n\text{H}_2 \text{ O}$.

Composición de la montmorillonita propiamente dicha:

$\text{Na}_{0.7} \text{ Al}_{3.3} \text{ Mg}_{.7} \text{ Si}_8 \text{ O}_2 (\text{OH})_4 n\text{H}_2 \text{ O}$.

La montmorillonita es muy suave y delicada, muestra un lustre débil y un color blanco grisáceo a rojo rosado y azuloso; también verde pistache.

Plagioclasas.

La albita ($\text{Si}_3 \text{ O}_8 \text{ NaAl}$) y la anortita ($\text{Si}_2 \text{ O}_8 \text{ CaAl}_2$), constituyentes de los feldespatos, se combinan en diferentes porciones formando de este modo la serie de minerales conocida colectivamente con el nombre de plagioclasas, en donde el grupo NaSi es intercambiable en la estructura cristalina con el grupo CaAl.

Si la albita es más abundante que la anortita, el mineral se llamará plagioclasa sódica. A las variedades con exceso de anortita se les llama plagioclasas cálcicas.

Mica.- Cuando se descomponen los feldespatos, los productos ordinarios pueden ser: a) una variedad de mica de grano muy fino llamada sericita o b) un mineral arcilloso del cual existen diversas variedades. La mayoría de los minerales arcillosos son silicatos alumínicos hidratados, cuyas fórmulas son del tipo $\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{Al}_4(\text{OH})_8$ o $\text{Si}_4\text{O}_6\text{Al}_4(\text{OH})_{16}$ pero algunas variedades como la "tierra de batán" contienen además una cantidad de magnesio. Este, eliminado por meteorización (debido a climas tropicales y por determinadas condiciones), da lugar a la formación de la bauxita que es una mezcla de minerales alumínicos $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y de gran valor por ser la única mena de aluminio.

Dos de los principales tipos de micas son:

La mica blanca o muscovita, $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})(\text{OH})_2$; y

La mica oscura o biotita, $\text{K}(\text{MgFe}^{++})_3(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})(\text{OH})_2$

La expresión MgFe^{++} indica que el magnesio y el hierro son intercambiables en la estructura atómica de los cristales. Análogamente el flúor, F^- puede ocupar parcialmente el lugar del $(\text{OH})^-$. Por consiguiente la biotita presenta una considerable variedad en la composición y la fórmula citada es sólo para ilustrar posibilidades.

El tamaño de grano en las rocas arcillosas está determinado por los factores de intemperismo, textura y composición de las rocas preexistentes.

Las lutitas son rocas arcillosas de grano fino, se parten en láminas

das mas o menos paralelas a la estratificación. Las partículas de estas rocas son tan pequeñas que es difícil determinar su composición precisa. Sin embargo se puede decir que en términos generales, contienen una -- tercera parte de cuarzo, una tercera parte de minerales varios (feldespatos, calcita, dolomita, etc.) y una tercera parte de minerales arcillosos.

Las limolitas tienen un tamaño de grano promedio comprendido entre -- $1/16$ y $1/256$ mm (ver tabla I) y son intermedias entre la lutita y la arenisca. Se distinguen de la lutita por la estratificación y por un hábito de fractura en bloques. La fisibilidad tan característica de la lutita esta -- ausente en la limolita.

2. En las rocas arenosas.

Los granos de muchas areniscas son predominantemente cuarzo, pero el material cementante que los une puede ser: calcita, dolomita u óxido de hierro.

El intemperismo mecánico y químico de una roca tal como el granito, -- deja libres granos individuales de cuarzo que pueden ser incorporados -- posteriormente a los sedimentos. Estos granos de cuarzo producen las formas detríticas de la mayor parte del volumen de la arenisca. Pero -- la sílice en solución o en partículas de tamaño coloidal es producida tam-- bién por el intemperismo de una roca ígnea. Esta sílice puede ser depo--

sitada en forma de cuarzo (SiO_2) particularmente como un agente cementante, en ciertas rocas sedimentarias de grano grueso.

La sílice puede también precipitar en otras formas tales como el ópalo, - considerado generalmente como una sílice hidratada ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). El ópalo es ligeramente más suave que el cuarzo verdadero y carece de estructura cristalina.

Escala de Wentworth

tamaño en mm.	fragmento
256	canto rodado
64	guijarro
4	china
2	gránulo
1/16	arena
1/256	{ limo arcilla

TABLA I

Escala modificada según C.K. Wentworth. "A Scale Grade and Class for Clastic Sediments". J. Geol., XXX (1922), 381. Según Sheldon, I and Lett, L.H. (20).

La sílice se encuentra igualmente en las rocas sedimentarias en una forma llamada criptocristalina. Este término indica que la estructura cristalina de este tipo de sílice es tan fina que no se le puede ver bajo la mayoría de los microscopios ordinarios. El microscopio revela, sin embargo, que ciertas sílices criptocristalinas tienen un arreglo granular mientras que otras lo tienen fibroso. A simple vista, la superficie de la forma granular resulta más opaca o mate, que la de la forma fibrosa. Entre las variedades granulares o de superficie mate, se encuentran: el sílex, el jaspe y el pedernal.

El ágata es una forma de sílice abigarrada en la que las bandas de calcedonia alternan con otras de ópalo o de alguna variedad de sílice criptocristalina granular tal como el jaspe.

Si en la roca arenosa los granos predominantes son el cuarzo y el feldespato se llamará arcosa, palabra francesa que se aplica a la roca formada por la consolidación de los materiales derivados del intemperismo mecánico de un granito. Otra variedad de arenisca llamada grauvaca, se caracteriza por su dureza y color oscuro y por tener granos angulares de cuarzo, feldespato y pequeños fragmentos de roca en una matriz de partículas de tamaño de arcilla.

3. En las rocas carbonatadas.

Los minerales carbonatados principales de estas rocas pueden ser: calci-

ta (CaCO_3), dolomita, $\text{CaMg}(\text{CO})_2$; magnesita, (MgCO_3); siderita, (FeCO_3) y aragonita, (CaCO_3).

Existen calizas autóctonas y alóctonas; las calizas autóctonas son las formadas in situ por precipitación química o por una acumulación de estructuras orgánicas que no han sido transportadas desde el lugar donde crecieron, vivieron y murieron. Si son de extensión restringida, pero de gran desarrollo vertical se les llama calizas biohermales, si son de carácter extendido, se les llama biostromales. Por el contrario, las calizas alóctonas están compuestas principalmente por fragmentos de organismos depositados en conjunto con los rombos de carbonato u oolitas que han sido fragmentados, transportados, clasificados y finalmente depositados, como acumulaciones fragmentarias de material orgánico desmenuzado, para formar la caliza bioclástica. Las calizas que constan principalmente de fragmentos de organismos, son probablemente más comunes y difundidas que cualesquiera otras. Las variedades de estas calizas se designan comúnmente por sus fósiles predominantes, como caliza crinoidal, caliza coralina, caliza braquiopódica y caliza foraminífera.

Otra de las rocas carbonatadas es la dolomía la cual representa una alteración de la caliza, posterior al depósito, aunque algunas dolomías cristalizadas asociadas con evaporitas, parecen ser depósitos químicos primarios. La dolomitización es un proceso de reemplazamiento acompañada casi siempre de recristalización, que produce una roca en la que se

han perdido algunas de las estructuras y texturas originales de la roca carbonatada.

4. En las rocas evaporíticas.

Las rocas evaporíticas consisten principalmente de sal común o halita (NaCl), la cual requiere una concentración nueve veces mayor en el agua de mar antes de empezar a cristalizar.

Otros minerales son el yeso, ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y la anhidrita, (CaSO_4) menos frecuentes que las anteriores.

Cantidades más pequeñas de sulfatos y cloruros de magnesio, y sales de potasio principalmente silvita (KCl), se forman después de una evaporación muy intensa involucrando condiciones de desierto. Algunos otros ingredientes pueden concentrarse bajo condiciones no usuales como son los depósitos de borato de California y los nitratos de Chile.

Algunos depósitos evaporíticos se explotan por su contenido mineral y en ciertas áreas, los depósitos de sal han salido a la superficie para formar domos a los que están asociadas importantes reservas comerciales de petróleo.

En la Tabla II se presentan en forma general los minerales que constituyen las rocas sedimentarias.

TABLA II
MINERALES EN LAS ROCAS SEDIMENTARIAS

Minerales más abundantes		Minerales menos abundantes	
Nombre	Fórmula	Nombre	Fórmula
Dolomita	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	Feldespatos	$\text{Si}_3\text{O}_8 \text{NaAl}$ (Albita)
Calcita	CaCO_3		$\text{Si}_2\text{O}_8 \text{CaAl}_2$ (Anortita)
Cuarzo	SiO_2	Muscovita	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$
Anhidrita	CaSO_4	Biotita	$\text{K}(\text{MgFe}^{2+})_3(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})(\text{OH})_2$
Yeso	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		Nota: MgFe^{2+} es intercambiable en la estructura atómica. OH^- es intercambiable por F^-
Ankerita	$\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn})(\text{CO}_3)_2$	Caolín	$\text{H}_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9$
Magnesita	MgCO_3	Clorita	$(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_3(\text{OH})_2, \text{AlSi}_3\text{O}_{10} \cdot (\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{OH})$
Siderita	FeCO_3	Circón	$\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$
Pirita	FeS_2	Rutilo	TiO_2 o $(\text{TiO})\text{TiO}_3$
		Marcasita	FeS_2
		Hematita	Fe_2O_3
		y otros	

II.3 MINERALES DE HIERRO Y AZUFRE EN LAS ROCAS SEDIMENTARIAS.

En las rocas sedimentarias no intemperizadas, el hierro está presente en cuatro formas principales de minerales autigenéticos:

- a) Sulfuros
- b) Carbonatos
- c) Silicatos
- d) Oxidos

a).- Sulfuros, en forma de pirita, marcasita, calcopirita y arsenopirita.

Pirita (pirita de hierro). Es un disulfuro de hierro, FeS_2 , puede contener níquel, cobalto y talio, también cobre y selenio en pequeñas cantidades. Se distingue de la calcopirita por su dureza mayor y color más pálido; en forma y peso específico, se distingue de la marcasita, la que tiene un color más blanquecino y un peso específico menor. La pirita cambia fácilmente, por oxidación, a un sulfato de hierro o al óxido hidratado, limonita, dejando libre ácido sulfúrico.

Los experimentos muestran que la pirita se puede formar en soluciones neutras o alcalinas a elevada temperatura. Este sulfuro puede formarse también por la acción del ácido sulfhídrico, generado por bacterias, así como por la acción reductora de la mate-

ria orgánica dispersa en los sedimentos. La pirita está presente en rocas de todas las edades y tipos, siendo más común en las rocas metamórficas y sedimentarias. La pirita con frecuencia está asociada a formaciones carboníferas y a veces sustituye el material orgánico de los fósiles.

Calcopirita (pirita de cobre). Es un sulfuro de cobre y hierro, CuFeS_2 . Los análisis con frecuencia muestran variación de esta fórmula. Se distingue de la pirita por su dureza inferior y color amarillo, se parece al oro cuando está diseminado en granos diminutos en el cuarzo; además es soluble en ácido nítrico. La calcopirita, generalmente es de origen primario, es un constituyente esencial en las rocas ígneas y la fuente principal en las menas de cobre.

Marcasita (disulfuro de hierro). FeS_2 . Se parece a la pirita, pero tiene un peso específico más bajo y su color es más pálido (por ejemplo después de tratamiento con ácido). Cuando está cristalizada se distingue fácilmente por sus parámetros característicos.

La marcasita puede distinguirse químicamente de la pirita por los siguientes métodos. Cuando ambos minerales están finamente pulverizados y se tratan con un poco de ácido nítrico concentra

do, primero en frío y luego que ha cesado la acción violenta, calentando, se encontrará, en el caso de la pirita, que la mayor parte del azufre del mineral se ha oxidado y disuelto como ácido sulfúrico, mientras que en el caso de la marcasita, la mayor parte del azufre se separa en estado libre. Otro método consiste en hervir los minerales en una solución al 3% de AgNO_3 , en la que la marcasita se oxidará a un color tabaco luego a rojo y finalmente a azul; la pirita sólo se vuelve ligeramente oscura.

Arsenopirita. Es un sulfarseniuro de hierro, FeAsS o $\text{FeS}_2\text{FeAs}_2$ se caracteriza por su dureza y color blanco estaño, se parece mucho a algunos de los sulfuros y arseniuros de cobalto y níquel.

b).- Carbonatos, en forma de siderita y ankerita.

Siderita (chalibita, hierro espático). Es un carbonato de hierro, FeCO_3 , puede haber manganeso presente, magnesio y calcio. Se altera fácilmente a limonita por exposición, raras veces a hematita o magnesita. Se precipita por acción orgánica sobre una solución de bicarbonato de hierro ferroso, en ausencia de oxígeno.

Ankerita. $\text{CaCO}_3(\text{Mg, Fe, Mn})\text{CO}_3$. Este mineral es una variedad de la dolomita.

c).- Silicatos, en forma de leptocloritas, glauconita y chamósita.

Leptocloritas.

Al igual que las ortocloritas, son silicatos de aluminio, pero con mayor contenido de hierro y menor de agua. Son de composición más complicada y cercana a la de las "micas quebradizas".

Las leptocloritas comúnmente tienen índices de refracción más al tos que las ortocloritas y tienen generalmente una actividad óptica negativa. Comúnmente ocurren como agregados escamosos, densos o terrosos en las rocas.

Glauconita.

Esencialmente es un silicato hidratado de hierro y potasio. Mues tra una variación considerable en composición y probablemente se encuentra tanto en forma coloidal como cristalina. Se ha encontrado en pequeños cristales en la dolomita.

La glauconita se encuentra en rocas de todas las edades. Se enuentra abundantemente en sedimentos del océano, cerca de las costas continentales. Se ha considerado que se forma por alteración de la augita, hornblenda, mica, etc.

Chamosita, $15(\text{Fe Mg})\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{SiO}_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$. (Silicato de hierro y magnesio). Es un mineral del grupo de la clorita

d).- Oxidos, en forma de hematita, limonita, hidrogoethita y otros.

Hematita, Fe_2O_3 . Algunas veces contiene titanio y magnesio. -

Se forma de varias maneras:

Se encuentra como un producto de sublimación de actividades volcánicas, generalmente como pequeños cristales de placa delgada sembrados en lava. También se encuentra en las rocas metamórficas a veces en capas de gran espesor, en donde pudo haberse originado por alteración de limonita, magnetita, siderita. Aparentemente los óxidos hidratados de hierro, cuando están en condición coloidal, pueden cambiar con facilidad a óxido férrico anhidro.

Limonita (hematita oscura). $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. El contenido de agua varía ampliamente y es probable que la limonita sea de carácter coloidal y puede considerarse como la forma amorfa de la goethita con agua adsorbida y capilar. En las menas de hematitas y ocreas, arena, arcilla, fosfatos, óxidos de manganeso, ácidos húmicos u otros de origen orgánico, son impurezas muy comunes.

Además de las formas citadas de minerales autigenéticos presentes en las rocas sedimentarias, es necesario sumar el hierro traído del continente, quien alimenta a la cuenca con material detrítico en forma de diferentes minerales terrígenos principalmente silicatados.

III. METODOS ANALITICOS

Como se mencionó en el capítulo anterior, los minerales de hierro y azufre presentes en las rocas sedimentarias pueden ser de origen autigenético, es decir, formados en el lugar de depósito, o bien haber sido transportados del continente por diversos medios.

Estos minerales, en particular en este trabajo: pirita (FeS_2), siderita (FeCO_3), hematita (Fe_2O_3) y anhidrita (CaSO_4) se analizaron como: Fe^{2+} , Fe^{3+} , SO_3 y S total. A continuación se dan algunos de los métodos existentes y los métodos realizados.

III.1 METODOS EXISTENTES.

Los métodos para el análisis de estos compuestos son muy diversos. Algunos de los métodos más precisos y sencillos son los siguientes:

Método de PRATT. Para la determinación de hierro ferroso, citado por Hillebrand, W.F. (8) y Peck (17).

Método de REICHEN Y FAHEY. Determinación de hierro como óxido ferroso en rocas y minerales, Reichen y Fahey (18).

Determinación volumétrica de hierro total empleando solución de sulfato cérico como titulante. Citado por Diehl, H. (5)

Determinación colorimétrica de hierro total con ortofenantrolina. Citado por Sandell, E.B. (19).

Determinación colorimétrica de hierro total con tiocianato. Citado por Sandell, E.B. (19).

Determinación de azufre como sulfato de bario. Citado por Kolthoff y Sandell (11)

Determinación de azufre como sulfuro. Citado por Kolthoff y Sandell (11); Berner y otros (2)

Determinación de azufre total en el horno de inducción. Manual LECO (13).

III.2 METODOS UTILIZADOS.

Los métodos siguientes, fueron los que se utilizaron para la elaboración de esta tesis:

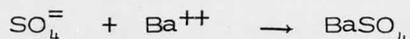
1. Determinación de azufre como sulfato de bario.
2. Determinación de hierro ferroso por el método de REICHEN Y FAHEY.
3. Determinación volumétrica de hierro total empleando solución de sulfato cérico como titulante.
4. Determinación de azufre total en horno de inducción.

A continuación se presenta una breve descripción de ellos:

III.2.1 Determinación de Azufre como BaSO₄

Este método es de los más sencillos para la determinación de sulfato ya que se obtiene un precipitado denso y fácilmente filtrable.

Una solución diluída de BaCl₂ se adiciona a la solución que contiene Scomo sulfato para precipitar sulfato de bario.



La precipitación se hace en una solución ligeramente acidificada con HCl y cerca del punto de ebullición. El precipitado se filtra, se lava y se calcina y pesa como sulfato de bario.

La presencia de una pequeña cantidad de HCl en la solución se requiere - para prevenir la posible precipitación de sales de bario de tales aniones como carbonato y fosfato los cuales son solubles en soluciones neutras o básicas. Más aún, la coprecipitación de BaOH se previene llevando la - precipitación en un medio ligeramente ácido. La presencia de HCl ade- más tiene el efecto de provocar la formación de un precipitado de grano grueso, fácilmente filtrable.

Ya que la solubilidad del BaSO₄ es mayor en medio ácido, menos núcleos se forman con la presencia de ácido clorhídrico y en consecuencia se for

marán cristales de mayor tamaño. Es importante hacer la precipitación a temperatura de ebullición pues la sobresaturación relativa es menor — para temperaturas más elevadas. La concentración de HCl que se puede usar, se limita por la solubilidad del BaSO_4 en medio ácido. Se ha encontrado que una concentración de ácido aproximadamente 0.05 N es adecuada. El precipitado puede lavarse con agua fría, excepto en el trabajo más exacto.

Haciendo un examen más detallado para aminorar el número de errores, se deben tomar las siguientes consideraciones:

Cuando se precipita bajo condiciones analíticas, se produce un precipitado microcristalino. Las sustancias contaminantes están en el interior — de los cristales y no en la superficie externa.

Desde el punto de vista del análisis es importante considerar que el peso del precipitado puede estar distorsionado por la presencia en él de:

1. Aniones extraños: cloruro, nitrato y clorato que son coprecipitados como sales de bario;
2. Cationes extraños: hidrógeno, metales alcalinos, calcio y hierro, que coprecipitan como sulfatos o bisulfatos; o bien de
3. Agua, que se ocluye y adsorbe por el sulfato. En la ignición, el agua se pierde a condición de que el calor sea suficientemente alto. Precipitados secados a $105 - 120^\circ \text{C}$ pueden contener — varias décimas de % de agua.

Método:

Se pesa 1.000g de muestra molida a 100 mallas, se pasa a un vaso de precipitados de 150 ml, se le adicionan aproximadamente 20 ml de agua, 5 ml de HCl y 2 ml de HNO₃, se cubre el vaso durante la operación. Se lleva a una suave ebullición durante 10 min, se le adicionan 50 ml de agua caliente y se filtra, se baja todo el residuo insoluble desde el borde con agua caliente que contenga unas gotas de HCl. El filtrado se pasa a un matraz volumétrico de 200 ml y se afora con agua destilada.

Se toma una alícuota de 100 ml, se pasa a un vaso de 150 ml, se le adicionan pequeñas porciones de ácido ascórbico para reducir el hierro presente, esto se conoce cuando la solución está perfectamente clara o sea que se ha decolorado, se mantienen a ebullición, se adicionan 5 ml de BaCl₂ al 10%, se retira de la parrilla y se deja reposar toda la noche. El precipitado que se obtiene corresponde a BaSO₄, se filtra por un filtro de poro cerrado, se lava el precipitado con solución de HCl al 2%. Se pone el papel con el contenido en un crisol de porcelana y se mete en la mufla, elevando la temperatura hasta 700°C durante 10 min. Se pone a enfriar en un desecador y se pesa el BaSO₄.

Fórmula empleada:

$$\% \text{SO}_3 = \frac{\text{peso del pp.} \times \text{Factor}}{\text{peso de la muestra}} \times 100$$

$$\text{peso de la muestra} = 500 \text{ mg.}$$

$$\text{factor} = \text{SO}_3 / \text{BaSO}_4$$

III.2.2. Determinación de hierro ferroso por el método de REICHEN y FAHEY

Otros métodos para la determinación de hierro ferroso presentan ciertos inconvenientes tanto en el ataque de la muestra, como la oxidación de los iones ferrosos por el oxígeno atmosférico.

Con la idea de eliminar estas causas de error, se utiliza en los ácidos de ataque algún oxidante energético y estable para oxidar el Fe^{2+} y para no sufrir a su vez una oxidación por efecto del oxígeno atmosférico.

Se escogió este método por la ventaja que presenta el no requerir equipo de platino ya que se utilizan vasos de polipropileno o acrílico. Otra ventaja que presenta es la nitidez en el vire.

Método:

Se pesa exactamente 1.00 g. de muestra molida a 100 mallas, se pasa a un vaso de polipropileno o preferiblemente de acrílico de 150 a 200 ml de capacidad, que tenga una tapa bien ajustada y se le adiciona con pipeta volumétrica, 25 ml de la solución de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 10 ml de H_2SO_4 (1:1) y 5 ml de HF al 48%. Tápese el recipiente, y agítese rotándolo suavemente hasta que toda la muestra haya sido mojada por la solución.

Déjese el recipiente tapado en un baño de aire de tal suerte que la temperatura sea entre 60 y 70 °C por el tiempo necesario para la disolución de

la muestra. En el mismo recipiente se puede llevar a cabo la titulación. Para ello se enfría y se le agregan unas gotas del indicador. La solución debe tomar un color púrpura indicando que existe exceso de dicromato.

Se procede a la titulación con solución de sulfato ferroso amoniacal, hasta vire verde y se retitula con la misma solución de dicromato hasta que se vuelva a obtener un tono púrpura que persista por 30 segundos.

Soluciones y Reactivos.

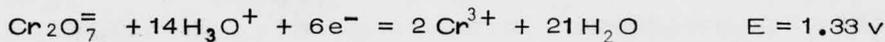
Solución 0.5 N de $K_2Cr_2O_7$ (2.4515 g de la sal, secada a $110^\circ C$ por litro) a la que se le añaden 2g. de $Fe_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ y 2 ml de H_2SO_4 por litro.

Solución indicadora de difenil amino sulfonato de sodio al 0.2% en agua.

Reacción:



Las medias reacciones son:



Fórmula empleada en el blanco:

$$VN = V'N'$$

en donde:

V = volumen de la solución de la sal de Mohr gastado

N = normalidad de la solución de la sal de Mohr buscada

V' = volumen medido de la solución de $K_2Cr_2O_7$

N' = normalidad de la solución de $K_2Cr_2O_7$

Cálculo del % FeO:

$$\%FeO = \frac{V \times N \times \text{meq} \times 100}{\text{peso de la muestra}} = \frac{(V - V') \times N \times \text{meq} \times 100}{\text{peso de la muestra}}$$

V = volumen real utilizado de la solución de la sal de Mohr

V = volumen gastado en el blanco

V' = volumen gastado en la muestra

N = normalidad solución de Mohr

meq = miliequivalente FeO = 0.072

peso de la muestra expresado en gramos

III.2.3. Determinación Volumétrica de Hierro Total

En dicho método se requiere primeramente reducir el ión Fe^{3+} para su determinación volumétrica y de esta forma determinar el hierro total.

Existen varios reductores para esta operación. El más sencillo de usar y barato es el cloruro estanoso porque además no reduce Ag, Ti, Cr, V y Mo que pudieran estar presentes en la muestra.

Entre los titulantes se pueden utilizar: $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$ o soluciones de sales céricas.

En esta determinación se escogió una solución de sal cérica por presentar más estabilidad en la reacción y ausencia de reacciones secundarias, además de nitidez en el vire de su indicador.

Disolución de la muestra.

Se pesa 1.00 g de la muestra molida a 100 mallas, pasándola a una cápsula o crisol de platino de capacidad adecuada. Se agregan 10 ml de H_2SO_4 (1:1), 2 ml de HNO_3 y 20 ml HF al 48% $\rho = 1.42$. Se pone el crisol en una parrilla de bajo calor hasta que empiecen a aparecer humos de SO_3 .

Se sube ligeramente el calor y se continúa la evaporación hasta que el residuo seco no desprenda más vapores de SO_3 . Esta operación conviene llevarla a cabo durante la noche.

Se retira del calor y se le agregan exactamente 10 ml de HCl al 10% y 20 ml de agua, calentando suavemente para desprender todo el residuo de las paredes del recipiente. Se trasvasa el residuo y solución a un vaso de 250 ml y se le agregan 150 ml de agua caliente poniendo el vaso --

cubierto en una parrilla que tenga una suave ebullición que se continúa por espacio de una hora cuando menos hasta que se hayan disuelto todas las sales.

Se retira del calor y se enfría, aforando la solución así preparada a 200 ml en un matraz volumétrico.

Método:

Se toma una alícuota de 50 ml (esta alícuota equivale a 250 mg de muestra), se pasa a un matraz erlenmeyer de 250 ml. Se le añaden 10 ml de HCl concentrado y se calientan a ebullición. Mientras hierve se le va agregando gota a gota solución de SnCl_2 agitando, hasta que la desaparición del color amarillo nos indique que todo el hierro está reducido. Debe cuidarse especialmente esta reacción y no tener más de una o dos gotas en exceso de SnCl_2 .

Se enfría rápidamente en el chorro del agua y cuando está fría se le añaden 10 ml de H_2SO_4 , 50 ml de agua y 5 ml de solución de HgCl_2 . Se deja reposar por 3 minutos y se le agregan dos gotas de la solución indicadora, titulando inmediatamente con la solución cérica valorada hasta la desaparición del color rojo, ya que el HgCl_2 formado puede hacer transitorio este punto de vire.

Como la solución cérica usada es muy diluída, siempre es necesario determinar el error del punto de vire corriendo un testigo con los reacti-

vos solos. Este error puede ser hasta de 0.3 ml.

Soluciones y reactivos.

Cloruro estanoso; solución al 10% de $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en HCl (1:4) agregar un trozo de estaño metálico para conservarla reductora.

Cloruro mercurico: Solución saturada (aproximadamente 4%).

Solución de ortofenantrolina ferrosa 0.1 M (Ferroína).

Solución de $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$; 0.01 N en H_2SO_4 1 M. Titular esta solución con sulfato ferroso amoniacal

Fórmula empleada:

$$\% \text{Fe} = \frac{(V-v) \times N \times \text{meq.} \times 100}{\text{peso de la muestra}} = \frac{(V-v) \times N \times 0.055 \times 100}{0.250}$$

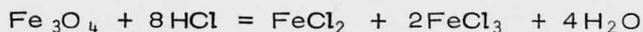
donde:

V = volumen de la solución titulante

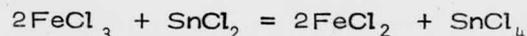
v = volumen de la corrección por error del punto de vire.

meq = miliequivalente del ión o compuesto por titular.

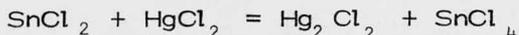
Reacciones:



Reducción:



El exceso de SnCl_2 se elimina por la adición de HgCl_2 .



El HgCl_2 forma un compuesto insoluble que no reacciona con el ión cerato durante la titulación.

Nota:

- 1) Si el precipitado que se forma de HgCl_2 no es blanco sino que es de color gris o negro, significa que se adicionó demasiado SnCl_2 y esta muestra se descarta o:
- 2) Si no hay formación de precipitado blanco, se debe a un error en la cantidad agregada de SnCl_2 insuficiente, que no alcanzó a reducir todo el Fe^{3+} de la muestra.

III.2.4. Determinación de Azufre Total

El contenido de azufre en metales, ha sido generalmente determinado por:

- 1). combustión, 2) evolución o 3) métodos gravimétricos.

Los métodos gravimétricos no son prácticos desde el punto de vista de tiempo; las técnicas de evolución han sido descartadas debido a la incompleta disolución de todo el azufre. La combustión se ha convertido en el método más aceptado, aunque numerosas variaciones sean evidentes.

En teoría, la combustión de azufre para el análisis es muy sencilla. La muestra se quema en presencia de O_2 y se miden los productos gaseosos de azufre resultantes de la combustión.

Resultados más consistentes se obtienen usando una temperatura de combustión más elevada y corto tiempo entre la combustión y la titulación. - Muchos métodos modernos de combustión, intentan incorporar estos fundamentos básicos.

El método de combustión es una técnica versátil usada con éxito para la determinación de azufre en metales, materiales inorgánicos y algunos materiales orgánicos. La muestra se quema en oxígeno a altas temperaturas y los productos de azufre de la combustión son llevados a un titulador por la corriente de O_2 . Estos productos son generalmente SO_2 y SO_3 , con el SO_2/SO_3 en equilibrio dependiendo de la temperatura de combustión.

El SO_2 es el producto formado preferentemente ya que el SO_3 puede perderse en el sistema de reparto a través de la condensación. Lo ideal sería que el 100% de azufre se convirtiera en SO_2 , pero en la práctica esto no ocurre.

El determinador LECO incluye un sistema de purificación de O_2 , un horno de inducción de alta frecuencia capaz de producir altas temperaturas (arriba de $1650^\circ C$), un titulador automático y un accesorio para contro--

lar el tiempo de combustión. El determinador de azufre, emplea para la total reacción de 3 a 6 min. dependiendo del material a analizar.

Método Iodato.

Se adicionan 2 ml de solución de KI y almidón a 80 ml. de HCl al 1% en el vaso titulador. Se introduce una pequeña cantidad de solución de KIO_3 formándose I_2 de acuerdo con la siguiente reacción:



El iodo y el almidón forman un complejo de color azul:



Reacción de combustión:



El producto de la combustión SO_2 reduce el I_2 a ioduro y destruye el complejo azul almidón-iodo.



Conforme se va continuando la reacción, se va adicionando la solución de iodato automáticamente desde una bureta previamente calibrada, para mantener el color azul original.

El volumen requerido para la titulación se lee directamente en la bureta como % de azufre.

Ventajas de la titulación Iodato .

La combustión de S a SO_2 (aproximadamente 90%) y SO_3 (aproximadamente 10%) en el horno de Inducción LECO . A pesar de que pueden utilizarse las titulaciones cáustica o iodato , LECO prefiere la segunda por ser el método recomendado por los investigadores de la ASTM. El método iodato titula sólo el SO_2 . Cualquier variación que resulte por condensación del SO_3 es eliminada. Antes de la titulación se determina un factor de calibración para compensar la porción de combustión de S a SO_3 . Esta calibración se hace con estándares.

La experiencia ha mostrado que el factor tomado como constante para el mismo tipo de materiales , es el mismo por largos períodos de tiempo y las determinaciones son precisas y consistentes.

Determinador automático de S LECO .

Consiste de un horno de inducción para combustión de la muestra y un titulador para el SO_2 ; un sistema purificador de O_2 y un controlador para el tiempo de combustión.

El O_2 es distribuido a una presión de 4 PSI (0.3 Kg/cm^2) a un purificador LECO 516 - 000 donde el flujo de oxígeno continúa desde el tubo de -

combustión del horno a un tubo de vidrio hasta el titulador.

Para el análisis de acero, se coloca 1 g de muestra en un crisol de cerámica y una cucharada (aprox. 1 g) de estaño o cobre como aceleradores. Se coloca una tapa porosa encima del crisol, y se introduce hacia el horno. Se prende el switchy tomar lugar la alta temperatura de combustión.

El SO_2 es llevado por el O_2 al titulador automático. En este instrumento está combinada la precisión de una fotocelda para punto de vire final, con la sensibilidad de un titulador solenoide automático.

El vaso titulador se localiza entre una fuente de luz y una fotocelda. El cambio de color causado por el SO_2 es detectado por la fotocelda. El impulso de la fotocelda se amplifica y se abre una válvula solenoide para admitir la cantidad exacta de solución de iodato de potasio requerida para la titulación.

Se utiliza un potenciómetro ajustador del punto final para preseleccionar la intensidad del color. Ya que el color final se identifica como el color inicial, puede ser usado una y otra vez para análisis consecutivos.

Una válvula de dos pasos permite la introducción de las soluciones ácida y iodato por presión de un bulbo aspirador.

Las botellas se colocan a nivel y atrás del titulador para una fácil operación de llenado.

Un recipiente de plástico para el almidón, distribuye una cantidad exacta de éste para una fácil determinación.

La bureta es automática por lo que el exceso de iodato se regresa a la solución de la botella.

Rango y Resolución.

La bureta de 10 ml está calibrada en incrementos de 0.001% desde 0.0 a 0.200% de azufre. El rango del instrumento aumenta su sensibilidad por aumento o disminución de la fuerza del KIO_3 . Pirita y otros minerales conteniendo azufre cerca del 50% se analizan satisfactoriamente. Similarmen- te, los metales con menos de 100 ppm de S, son exactamente analizados con KIO_3 diluído.

Precisión.

Las muestras de azufre se analizan a $\pm 0.0015\%$ de azufre o a $\pm 3\%$. Usando KIO_3 diluído y crisoles especiales, los metales con un contenido de azufre menor de 0.01% se analizan dentro de $\pm .0004\%$. El S contenido en aceite se determina aproximadamente con la misma exactitud ($\pm 4\%$) como se obtiene con el método ASTM, D 129 (bomb).

Las muestras de hulla se analizan con la misma precisión que con el método Eschka de la ASTM (0.05 % para carbono conteniendo más del 2 % de azufre y 0.1 % para carbono conteniendo más del 2 % de azufre).

Análisis de materiales conteniendo menos de 100 ppm.

Los metales con bajo contenido en azufre, se analizan rápidamente. Acero al silicón, níquel, aleaciones de níquel, cobre y otros metales, se analizan con una precisión de 4 ppm. Se utilizan crisoles especiales libres de azufre y la solución tituladora se diluye por un factor de 10 por lo que cada división de la bureta es equivalente a 1 ppm de azufre para 1 g de muestra. El análisis dura de 3 a 4 minutos.

Azufre en Hidrocarburos.

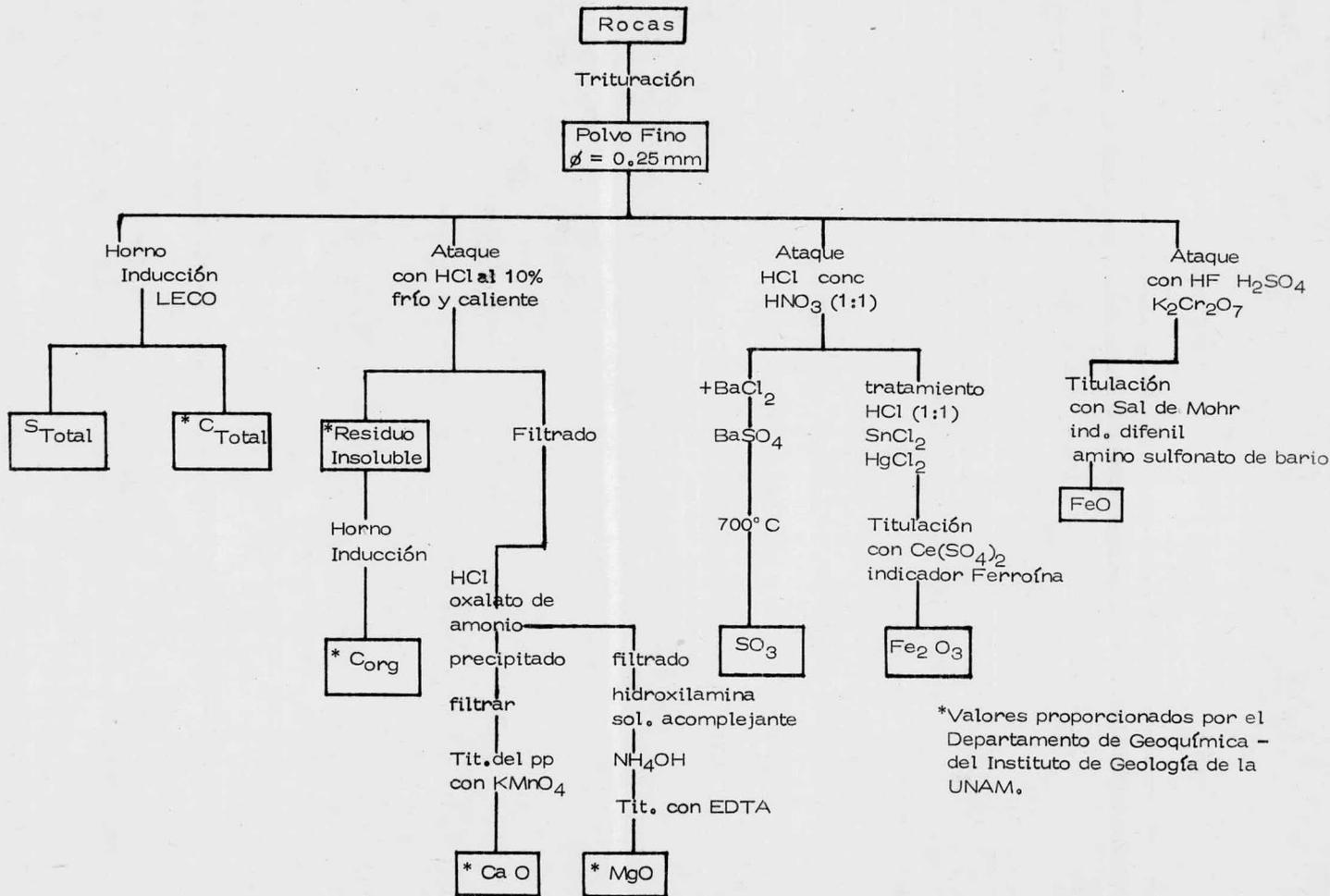
El método es aplicable para el análisis de aceites, aditivos, asfaltos, hule, naftaleno, C de hulla y otros hidrocarburos.

Este método establece que la alta temperatura es completamente tan favorable como en el método ASTM D-129 (bomb).

El método se usa en refinerías y es aplicable a materiales conteniendo -- más de 5 ppm de azufre y el cual hierve arriba de 350°C o pueden ser pesados sin pérdida por evaporación en una balanza abierta. Las interfe-- rencias de Cl₂ o N₂ pueden ser removidas.

En la figura 1 se presentan las formas analíticas en que fueron detectados algunos de los principales minerales que constituyen las rocas en estudio.

FIG. 1 ESQUEMA ANALITICO PARA LAS ROCAS SEDIMENTARIAS



IV. INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS

Como se mencionó anteriormente, en la presente tesis se hicieron los análisis para la determinación de hierro ferroso total (Fe^{2+} tot), hierro férrico total (Fe^{3+} tot), azufre como trióxido de azufre (SO_3) y azufre total (S tot) presentes en las muestras. Fueron además proporcionados los análisis de calcio como Ca total, de magnesio como Mg soluble total, carbono total y porcentaje de residuo insoluble (RI) en la muestra.

Con dichas determinaciones y con los constituyentes minerales cualitativamente encontrados por análisis de rayos X y petrográfico (Tabla II de minerales) tales como calcita, dolomita, anhidrita, cuarzo, feldspatos, mica y clorita (Obregón, A.L. de J 1977) fue posible realizar una serie de cálculos tendientes a conocer la constitución mineralógica de las rocas estudiadas, así como la distribución de aquellas formas que testimonian las transformaciones diagenéticas. A continuación se presentan estos cálculos e interpretaciones.

IV.1 CARBONO

Las muestras estudiadas están constituídas por dos partes principales :

La parte insoluble en HCl al 10% (principalmente de naturaleza silicada) y la parte representada por los minerales carbonatados.

En la primera parte, el carbono se encuentra primordialmente dentro de la constitución de la materia orgánica, mientras que en la segunda,

está dentro de la estructura de los carbonatos (Fuentes, V.P. 1975).

Analíticamente se determinó el carbono total (C_{tot}) en la muestra entera y una vez habiendo determinado el residuo insoluble (RI), se analizó en él, el carbono orgánico (C_{org}).

Por lo anterior se puede expresar la siguiente fórmula (Obregón, A.L. op.cit.)

$$C_{tot} = C_{carb} + C_{org}$$

en donde C_{carb} = carbono carbonatado

de donde

$$C_{carb} = C_{tot} - C_{org} \quad (\text{columna 4 Tabla IV})$$

Así mismo, conociendo el porcentaje de carbono carbonatado, puede calcularse estequiométricamente el porcentaje de carbonatos (CO₃⁼) en la roca con la siguiente relación.

$$\% C_{carb} \text{ -- } 12$$

$$\% CO_3^= \text{ -- } 60$$

en donde el % C_{carb} es el valor calculado de carbono carbonatado, cuyo peso atómico es 12 y % CO₃⁼, con peso molecular de 60, es el valor a calcular

$$\% CO_3^= = \frac{\% C_{carb} \times 60}{12}$$

$$\% CO_3^= = \% C_{carb} \times 5 \quad (\text{columna 5, Tabla IV})$$

IV.2 AZUFRE

Este elemento, está presente fundamentalmente en las rocas estudiadas, en forma de anhidrita y de piritita. El porcentaje de azufre de anhidrita - (S anh) podrá calcularse directamente a partir del valor de SO_3 , analíticamente establecido, de la siguiente manera :

$$\%SO_3 \text{ --- } 80$$

$$\%CaSO_4 \text{ -- } 136$$

en donde el $\%SO_3$ es el valor calculado analíticamente, cuyo peso molecular es 80 y $\%CaSO_4$, con peso molecular de 136, es el valor a calcular

$$\%CaSO_4 = \frac{\%SO_3 \times 136}{80}$$

$$\%CaSO_4 = \%SO_3 \times 1.7 \quad (\text{columna 13 Tabla IV})$$

El porcentaje de piritita (FeS_2), deberá calcularse a partir del valor del azufre total, una vez habiendo descontado la cantidad de azufre empleada en la formación de la anhidrita, que se obtiene con la siguiente relación :

$$\%SO_3 \text{ -- } 80$$

$$\%Sanh \text{ -- } 32$$

en donde el $\%SO_3$ es el valor calculado analíticamente cuyo peso molecular es 80 y $\%Sanh$, con peso atómico 32 es el valor a calcular

$$\%Sanh = \frac{\%SO_3 \times 32}{80}$$

$$\%Sanh = \%SO_3 \times 0.4$$

y como :

$$Stot = Sanh + Spir$$

por lo tanto

$$\text{Spir} = \text{Stot} - \text{Sanh}$$

$$\text{Spir} = \text{Stot} - (\% \text{SO}_3 \times 0.4) \quad (\text{Columna 12 Tabla IV})$$

con lo que puede ya calcularse el $\% \text{FeS}_2$ como sigue :

$$\% \text{Spir} \quad \text{--} \quad 64$$

$$\% \text{FeS}_2 \quad \text{--} \quad 120$$

en donde el %Spir es el valor calculado y 64, es el valor que corresponde a los dos átomos de S que entran en la molécula de la pirita, FeS_2 - y el porcentaje de ésta con peso molecular igual a 120 es el valor a calcular, de donde :

$$\% \text{FeS}_2 = \frac{\% \text{Spir} \times 120}{64}$$

$$\% \text{FeS}_2 = \% \text{Spir} \times 1.88 \quad (\text{Columna 12 Tabla IV})$$

IV.3 HIERRO

El hierro en estas muestras se encuentra como hierro ferroso y como - hierro férrico. Como hierro ferroso, constituyendo la pirita (FeS_2) y - otros minerales como la siderita (FeCO_3); como hierro férrico la hematita (Fe_2O_3) y otros.

El porcentaje de hierro pirítico (Fe^{2+} pir), se determinó a partir del - %Spir calculado

$$\% \text{Spir} \quad \text{--} \quad 32$$

$$\% \text{Fe}^{2+} \text{ pir} \quad \text{--} \quad 55.86$$

en donde el %Spir calculado tiene un peso atómico de 32 y el Fe^{2+} pir a calcular, de 55.86, de la siguiente manera :

$$\% \text{Fe}^{2+} \text{ pir} = \frac{\% \text{Spir} \times 55.86}{32}$$

$$\% \text{Fe}^{2+} \text{ pir} = \% \text{Spir} \times 1.745 \quad (\text{Columna 16 Tabla IV})$$

El hierro no pirítico (Fe^{2+} no pir), se calculó a partir del Fe^{2+} analizado menos el Fe^{2+} pir calculado

$$\text{Fe}^{2+} \text{ no pir} = \text{Fe}^{2+} \text{ total} - \text{Fe}^{2+} \text{ pir} \quad (\text{Columna 17 Tabla IV})$$

El hierro total ($\text{Fe} \text{ tot}$) corresponde a la suma del Fe^{2+} total y el Fe^{3+} total

$$\text{Fe} \text{ tot} = \text{Fe}^{2+} \text{ tot} + \text{Fe}^{3+} \text{ tot.} \quad (\text{Columna 18 Tabla IV})$$

IV.4 CALCIO Y MAGNESIO

El Ca y el Mg en estas muestras, están presentes formando los siguientes minerales. El calcio: la anhidrita, (CaSO_4), la calcita (CaCO_3) y la dolomita $\text{CaMg}(\text{CO}_2)_2$; y el magnesio: la dolomita $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ y además la clorita y la mica.

El porcentaje de calcio de la anhidrita (Ca anh) se calculó estequiométricamente con el valor obtenido del %Sanh

$$\% \text{Sanh} \quad \text{--} \quad 32$$

$$\% \text{Ca anh} \quad \text{--} \quad 40$$

en donde el %Sanh calculado tiene un peso atómico de 32 y el %Ca anh a

calcular corresponde a 40

$$\%Ca \text{ anh} = \frac{\%Sanh \times 40}{32}$$

$$\%Ca \text{ anh} = \%S \text{ anh} \times 1.25 \quad (\text{Columna 10 Tabla IV})$$

De esta manera, con el cálculo anterior puede determinarse el calcio - carbonatado (Ca Carb) o sea el contenido de Ca en la calcita y la dolomita

$$\%Ca \text{ carb} = \%Ca \text{ total} - \%Ca \text{ anh} \quad (\text{Columna 11 Tabla IV})$$

El magnesio determinado en las muestras estudiadas proviene principalmente de la dolomita y parte del magnesio de la clorita y mica que alcanzó a disolverse.

Con ayuda de la gráfica I, pueden observarse dichas muestras integradas en tres grupos :

Grupo I con $\%RI > 60$ y $\%Mg < 1$

Grupo II con $\%RI < 60$ y $\%Mg < 1$

Grupo III con $\%RI < 60$ y $\%Mg < 1$

En las muestras del grupo II, la dolomita es la única forma en que está presente el magnesio por lo tanto; para este grupo II :

$$\%Mg \text{ det} = \%Mg \text{ dol.} \quad (\text{Columna 21 Tabla IV})$$

en donde :

Mg det = magnesio determinado

Mg dol = magnesio de la dolomita

En los grupos I y III de la clorita y mica interfieren en la determinación de dolomita por ser parcialmente solubles y tener fórmula compleja. De cualquier manera, por los análisis de rayos X y petrografía, sabemos - que el contenido de dolomita es similar en todas las muestras y lo más conveniente es considerar un promedio del magnesio dolomítico conocido, (es decir, del grupo II) y el porcentaje de magnesio aportado por la clorita y mica se considerará como la diferencia entre el magnesio soluble total y el valor promedio de magnesio de la dolomita, por lo tanto :

$$\text{Mg sol tot} = \text{Mg sol cl y m} + \text{Mg dol. prom.}$$

$$\text{Mg sol cl y m} = \text{Mg sol tot} - \text{Mg dol. prom} \quad (\text{Columna 22 Tabla IV})$$

en donde :

Mg dol. prom. = valor promedio del Mg de la dolomita (grupo II)

Mg sol tot = magnesio soluble total

Mg sol cl y m = magnesio soluble de la clorita y mica

El porcentaje de residuo insoluble en las muestras del grupo I fue más alto que en el grupo III, por lo que el magnesio de la clorita y mica fue solubilizado en menor cantidad y por consiguiente la diferencia entre el magnesio soluble total y el magnesio dolomítico es menor que en el grupo III.

Para obtener el contenido de carbonato de calcio correspondiente exclusivamente a la calcita (CaCO_3) (Obregón, A.L. op. cit.) se debe cono-

cer primero el porcentaje de carbonato de calcio $\%CaCO_3$ empleado en la formación de dolomita y éste, restárselo al contenido total de carbonato de calcio:

$$\%calcita = \%CaCO_3 \text{ tot} - \%CaCO_3 \text{ dol} \quad (\text{Columna 25 Tabla IV})$$

en donde:

$\%CaCO_3 \text{ tot}$ = carbonato de calcio total

$\%CaCO_3 \text{ dol}$ = carbonato de calcio empleado en la formación de dolomita. mediante la relación constante de pesos moleculares se calcula el porcentaje de carbonato de calcio dolomítico:

$$\%MgCO_3 \text{ --- } 84.3$$

$$\%CaCO_3 \text{ --- } 100$$

en donde el peso molecular del $CaCO_3$ a calcular es 100 y el del $MgCO_3$ (exclusivo de la dolomita) es 84.3, por lo tanto:

$$\%CaCO_3 \text{ dol} = \%MgCO_3 \times \frac{100}{84.3} = \%MgCO_3 \times 1.186$$

y el porcentaje total de dolomita es la suma del $\%MgCO_3$ y el $\%CaCO_3 \text{ dol}$:

$$\%dolomita = \%MgCO_3 + \%CaCO_3 \text{ dol} = \%MgCO_3 + (\%MgCO_3 \times 1.186)$$

(Columna 26 Tabla IV)

IV.5 INTERPRETACIONES GENERALES

En las gráficas II y III, se muestra el comportamiento de las rocas analizadas, en función de dos parámetros: el porcentaje de residuo insoluble ($\%R.I.$) y el contenido de azufre (total, S_{tot} y pirítico, S_{pir}). Como pue

de observarse, la distribución de los puntos resultantes en ambas gráficas, corresponde a dos familias de comportamiento diferente. La primera, sigue una tendencia general paralela a la línea "A", en donde los valores de azufre, tanto total como pirítico, oscilan dentro de márgenes relativamente estrechos (0.03 a 0.49) en función directa del % de R.I. Aunque las rocas de la otra familia se distribuyen paralelamente a una línea "B" también en función directa del % de R.I., los márgenes de los valores en que oscilan son mucho más amplios (0.05 a 12.1%). El primer caso, de la familia "A" corresponde a las rocas arcillosas y el segundo (familia "B") a las rocas carbonatadas. El análisis de las gráficas, permite ver una relación mayor del azufre con las rocas carbonatadas que con las rocas arcillosas. Esto responde a los mecanismos geológicos que controlan la formación de los minerales con azufre (pirita y anhidrita), en nuestro caso más relacionados con las rocas carbonatadas. Para las interpretaciones geoquímicas de los ambientes de depósito de los sedimentos y sus posteriores transformaciones, estos resultados son de gran ayuda.

La gráfica IV, muestra el comportamiento de estas rocas en base al contenido de carbono orgánico (Corg). Las familias "A" y "B" siguen la misma tendencia paralela a sus líneas, lo cual implica que el % de carbono orgánico varía en un estrecho rango para la familia "A" (0.05 a 0.7) y en un rango más amplio para la familia "B" (0.05 a 4.37).

El margen estrecho de % Corg en la familia "A", indica una variación - pequeña en los aportes de materia orgánica a los sedimentos. En cambio en la familia "B" esta variación es más amplia.

Esto puede corresponder a las condiciones de depósito particulares para cada familia. En el caso de la familia "A", las condiciones son muy semejantes para todos los sedimentos, lo cual se refleja en sus contenidos de carbono orgánico. Por el contrario, las condiciones en la familia "B" son más variadas, teniendo contenidos tan pequeños (0.05) como relativamente altos (4.37).

Dependiendo del carácter del potencial oxidante-reductor, en el sedimento aparecen, en relaciones determinadas, las formas oxidantes y reductoras de aquellos constituyentes minerales capaces de formar compuestos - de diferente grado de oxidación en estas condiciones. De tal manera la condición oxidante o reductora que haya prevalecido en determinado momento en el sedimento, queda fija en forma de un complejo característico de minerales singenéticos (proceso por el cual los componentes de las rocas sedimentarias son formados simultáneamente) principalmente de hierro y azufre. (Contreras, V.A. y Obregón, A.L. obras citadas).

Los resultados obtenidos de la determinación analítica de los porcentajes del hierro correspondientes a la pirita, del hierro ferroso no pirítico y del hierro férrico, permitieron elaborar un diagrama triangular (fig. 2) en el que se pueden diferenciar las facies geoquímicas, las cuales dieron

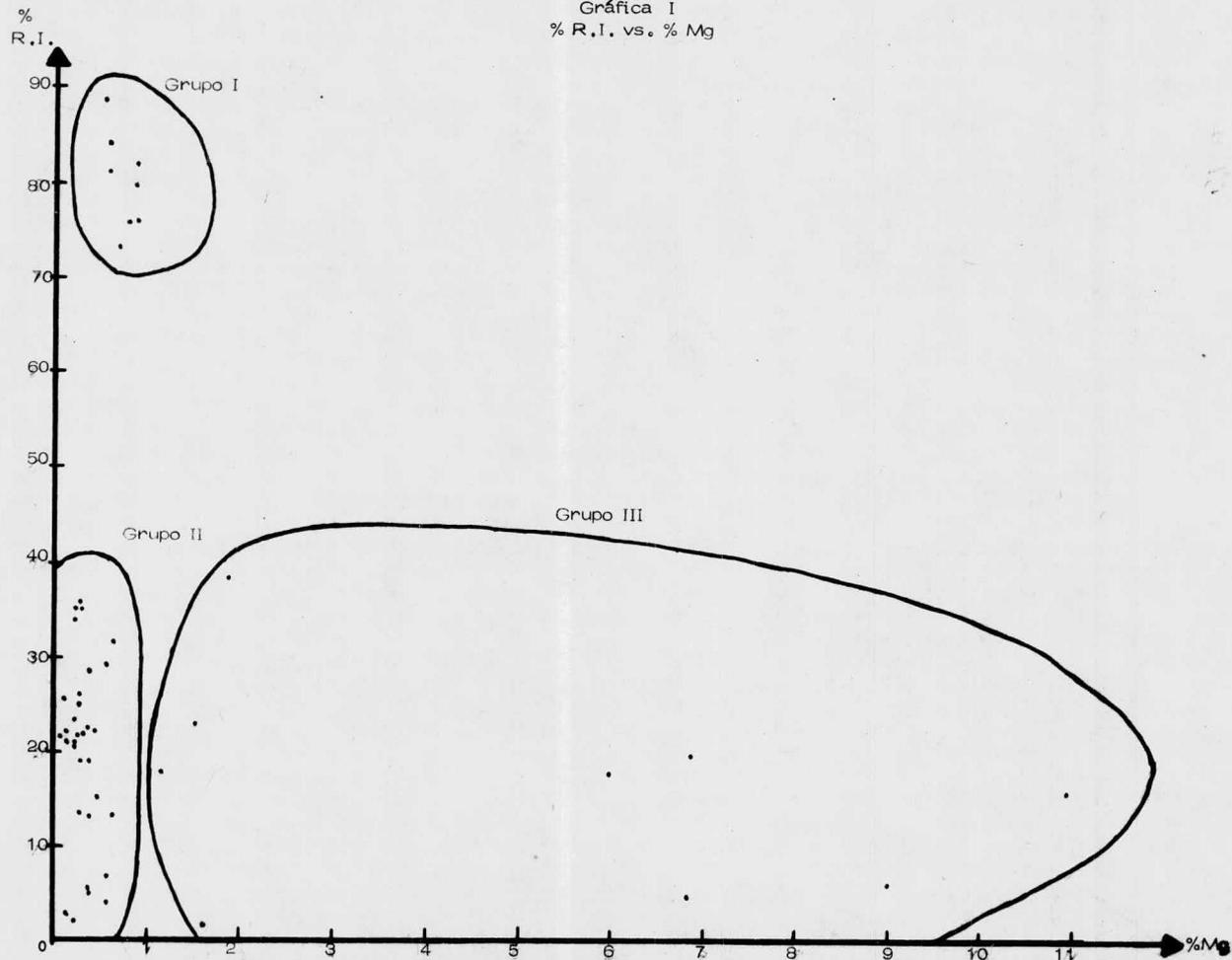
lugar a la formación de los minerales correspondientes a dichas formas de hierro.

Las muestras quedaron agrupadas en cuatro zonas: 9 en la zona oxidante, 36 en la suboxidante, 4 en la poco reductora y 2 en la reductora.

TABLA IV

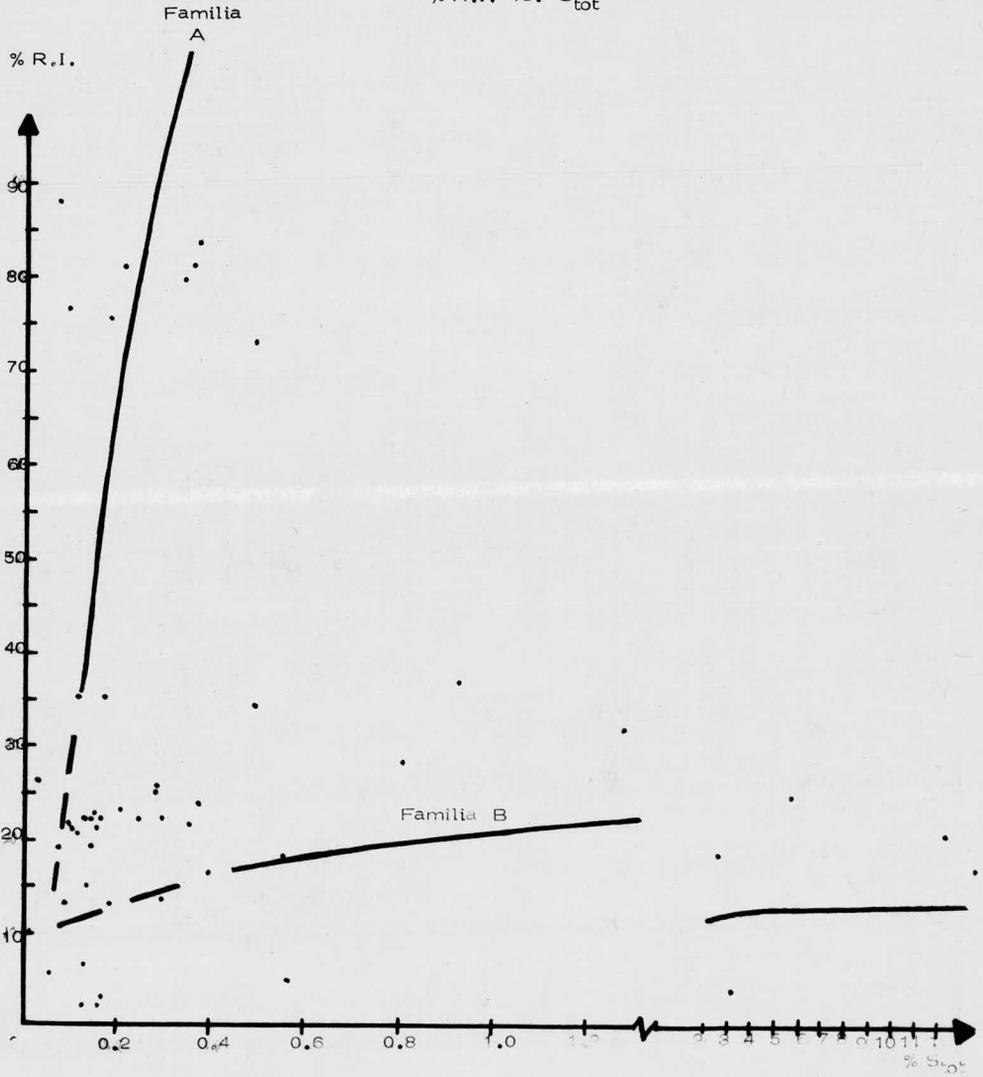
N° de muestra	%R.I. 1	%Tot 2	%Org 3	%Carb 4	%CO ₂ 5	%Ca tot 6	%Sot 7	%SO ₄ 8	%Sanh 9	%Caanh 10	%Ca carb 11	%Spir 12	%CaSO ₄ 13	%Fe ²⁺ 14	%Fe ³⁺ 15	%Fe ²⁺ 16	%Fe ²⁺ pir 17	%Fetot 18	%Pirita 19	%Mg sol tot 20	%Mg dol 21	%Mg sol cl y m 22	%CaCO ₂ tot 23	%MgCO ₃ tot 24	%Calcita 25	%Dolomita 26	N° de muestra
7601	18.16	11.04	2.01	9.93	45.15	29.28	3.55	0.23	0.092	0.12	29.16	0.46	0.39	14.73	0.56	0.40	14.33	15.29	0.86	1.18	0.33	0.85	72.90	1.15	71.54	2.51	7601
7602	13.49	9.70	1.10	8.60	43.00	28.13	0.08	0.00	0.00	0.00	28.13	0.08	0.00	4.37	0.38	0.07	4.30	4.75	0.15	0.31	0.31	0.00	69.30	1.08	69.30	2.40	7602
7603	13.10	10.62	0.52	10.10	50.90	32.39	0.70	0.48	0.00	0.24	32.15	0.51	0.00	17.40	2.56	0.45	16.95	19.96	0.96	0.41	0.41	0.00	80.38	1.48	80.38	3.10	7603
7604	3.06	10.81	0.12	10.69	53.45	34.43	0.16	0.00	0.00	0.00	34.43	0.16	0.00	6.77	1.42	0.14	6.63	8.19	0.30	0.17	0.17	0.00	86.10	0.59	86.10	1.30	7604
7605	5.17	11.80	0.06	11.74	58.70	38.25	0.66	0.58	0.23	0.29	38.25	0.66	0.47	9.52	2.68	0.33	9.19	12.20	0.71	0.72	0.33	0.39	96.05	1.15	94.69	2.51	7605
7606	5.46	10.50	0.95	10.45	52.25	37.26	0.05	0.00	0.00	0.00	37.26	0.43	0.99	23.15	0.56	0.37	22.78	23.71	0.80	0.38	0.38	0.00	94.90	1.32	94.10	2.80	7606
7607	36.34	10.56	3.44	7.12	35.60	37.00	0.92	0.11	0.05	0.06	37.00	0.92	0.00	34.47	1.62	0.04	23.15	23.31	0.09	0.41	0.41	0.00	93.15	1.42	91.50	3.10	7607
7608	3.93	9.68	0.09	9.59	47.95	37.27	3.06	3.60	1.44	1.80	36.94	0.87	0.21	25.72	1.62	0.76	24.96	27.34	1.63	0.31	0.31	0.00	92.35	1.08	91.80	2.40	7608
7609	2.20	10.77	0.34	3.65	18.25	38.56	0.17	0.01	0.004	0.01	38.56	0.17	6.12	1.89	0.30	1.41	0.48	2.19	3.03	0.60	0.60	0.00	88.68	2.08	90.70	4.60	7609
7610	16.03	11.63	0.20	10.73	53.65	37.18	0.15	0.10	0.04	0.05	37.13	0.11	0.02	3.50	0.70	0.15	3.35	4.20	0.32	0.34	0.34	0.00	96.38	1.18	95.00	2.60	7610
7611	5.07	10.99	0.32	10.67	57.15	22.03	0.39	0.34	0.14	0.18	21.85	0.25	0.17	1.54	1.26	0.10	1.44	2.80	0.21	0.26	0.26	0.00	92.83	0.90	91.90	1.90	7611
7612	1.71	11.80	0.47	11.33	53.35	29.40	0.57	0.20	0.08	0.10	29.30	0.49	0.60	2.27	0.06	0.22	2.05	2.33	0.47	10.97	0.33	10.64	54.63	1.15	53.27	2.51	7612
7613	29.34	8.85	0.60	8.25	41.25	37.41	0.12	0.03	0.012	0.02	37.39	0.11	0.05	1.99	0.04	0.43	1.56	2.03	0.92	—	—	—	73.25	—	71.89	—	7613
7614	6.50	11.80	0.13	11.67	58.35	35.81	5.52	7.70	3.08	3.85	31.96	2.44	13.09	—	—	—	1.16	1.28	0.21	1.62	0.33	1.29	93.48	1.15	92.12	2.51	7614
7615	17.87	7.27	0.09	7.18	35.90	16.59	0.51	0.006	0.002	0.003	25.07	0.51	0.01	3.44	0.18	0.44	3.00	3.62	0.95	0.60	0.60	0.00	79.90	2.06	87.00	4.60	7615
7616	20.10	6.90	0.09	6.81	34.05	16.30	2.50	6.29	2.51	3.14	13.45	0.00	10.67	0.54	0.44	0.00	0.54	3.98	0.00	9.02	0.33	8.69	62.67	1.15	61.31	2.51	7616
7701	79.95	1.45	0.41	1.02	5.10	2.88	0.34	0.05	0.02	0.03	4.23	1.02	14.37	—	—	—	12.97	8.72	0.00	6.07	0.33	6.59	39.18	1.15	28.82	2.51	7701
7702	81.16	1.18	0.49	0.69	3.45	2.56	0.34	0.05	0.02	0.03	2.85	0.32	0.09	6.07	3.76	0.28	5.79	9.83	0.60	6.92	0.33	6.59	7.10	1.15	28.82	2.51	7702
7703	88.19	1.17	0.67	0.50	2.50	2.44	0.07	0.04	0.00	0.05	2.51	0.32	0.15	5.52	3.72	0.28	5.24	9.24	0.60	6.92	0.33	6.59	7.10	1.15	5.74	2.51	7703
7704	83.41	1.11	0.61	0.50	2.50	2.08	0.37	0.21	0.08	0.10	2.44	0.07	0.00	5.98	5.00	0.06	5.92	10.98	0.54	6.53	0.33	6.20	6.10	1.15	4.94	2.51	7704
7705	81.48	0.99	0.39	0.60	3.00	2.61	0.21	0.00	0.00	0.10	1.98	0.29	0.34	8.60	3.78	0.25	8.35	14.38	0.13	6.60	0.33	6.20	6.10	1.15	4.74	2.51	7705
7706	75.41	2.17	0.47	1.70	8.50	4.80	0.18	0.21	0.084	0.11	2.61	0.21	0.00	4.88	3.62	0.18	4.70	8.50	0.39	0.89	0.33	0.56	6.50	1.15	3.64	2.51	7706
7707	76.34	1.69	0.52	1.15	5.75	4.00	0.09	0.11	0.05	0.06	4.69	0.10	0.36	6.58	4.40	0.09	6.49	10.98	0.19	0.89	0.33	0.56	11.70	1.15	5.14	2.51	7707
7708	20.83	11.49	2.25	9.24	46.20	38.06	0.10	0.00	0.00	0.00	3.94	0.04	0.19	5.98	4.26	0.03	5.95	10.24	0.08	0.84	0.33	0.51	9.90	1.15	8.54	2.51	7708
7709	25.23	12.46	1.75	10.71	53.55	32.85	0.28	0.22	0.09	0.11	38.06	0.10	0.00	1.43	0.20	0.09	1.34	1.63	0.19	0.44	0.44	0.00	95.20	0.83	94.30	1.70	7709
7710	35.05	10.74	1.30	9.44	47.20	35.33	0.14	0.11	0.05	0.06	32.74	0.19	0.38	5.34	0.36	0.17	5.17	5.70	0.36	0.31	0.31	0.00	81.90	1.08	80.80	2.40	7710
7711	38.40	10.16	1.91	8.25	41.25	30.21	0.11	0.13	0.05	0.06	35.27	0.09	0.21	3.26	0.28	0.08	3.18	3.54	0.17	0.34	0.34	0.00	88.20	1.18	86.90	2.60	7711
7712	26.16	10.79	0.56	10.68	42.80	36.33	0.13	0.07	0.03	0.04	30.17	0.10	0.13	2.30	0.14	0.05	2.25	2.44	0.11	0.24	0.24	0.00	61.65	0.83	60.90	1.70	7712
7713	15.03	10.68	0.56	10.68	49.60	34.33	0.13	—	—	—	36.33	0.30	0.00	2.43	0.26	0.09	2.34	2.69	0.19	1.83	0.33	1.50	75.40	1.15	74.14	2.51	7713
7714	21.19	10.90	1.23	9.67	48.35	35.49	0.15	0.09	0.04	0.05	34.33	0.13	—	3.18	0.26	0.26	2.82	3.44	0.56	0.24	0.24	0.00	90.80	0.83	89.90	1.70	7714
7715	13.16	10.68	1.00	9.68	48.40	35.77	0.18	0.07	0.03	0.04	35.44	0.11	0.15	5.00	0.34	0.11	4.89	5.34	0.24	0.48	0.48	0.00	85.80	1.67	83.80	3.70	7715
7716	22.88	10.61	1.85	8.76	43.80	34.65	0.20	0.14	0.06	0.08	35.73	0.15	0.16	2.56	0.26	0.10	2.46	2.82	0.21	0.26	0.26	0.00	88.60	0.90	87.60	1.90	7716
7717	21.90	9.96	0.61	9.35	46.75	39.57	0.24	0.03	0.01	0.01	34.57	0.14	0.25	0.88	0.30	0.13	0.75	1.18	0.28	0.67	0.67	0.00	89.33	2.32	86.70	5.00	7717
7718	22.38	9.60	0.81	8.79	43.95	32.29	0.15	0.03	0.00	0.00	30.56	0.23	0.05	3.18	0.46	0.12	3.06	3.64	0.26	1.54	0.33	1.21	86.42	1.15	85.06	2.51	7718
7719	22.24	8.74	0.48	8.26	41.30	30.64	0.14	0.13	0.05	0.06	32.29	0.15	0.00	4.42	0.20	0.20	4.22	4.62	0.43	0.14	0.14	0.00	76.40	0.49	75.80	1.10	7719
7720	20.45	8.70	0.74	7.96	39.80	34.57	0.14	0.03	0.00	0.00	30.58	0.09	0.22	2.07	0.78	0.13	1.94	2.85	0.28	0.43	0.43	0.00	80.70	1.49	78.90	3.30	7720
7721	21.47	9.45	0.75	8.70	43.50	32.36	0.19	0.03	0.00	0.00	34.57	0.11	0.00	2.56	0.32	0.10	2.56	5.94	0.17	0.24	0.24	0.00	76.45	0.59	75.90	1.30	7721
7722	22.14	10.14	0.98	9.16	45.80	33.29	0.15	0.13	0.05	0.06	32.36	0.09	0.00	2.12	0.24	0.08	2.04	2.36	0.17	0.05	0.05	0.00	86.40	0.83	85.50	1.70	7722
7723	23.75	10.85	2.23	8.62	43.10	35.41	0.37	0.39	0.16	0.20	33.23	0.08	0.22	2.96	1.50	0.70	2.26	4.46	0.15	0.17	0.17	0.00	80.90	0.17	80.66	0.40	7723
7724	19.01	9.36	0.80	8.56	42.80	35.93	0.07	0.03	0.012	0.01	35.21	0.21	0.68	13.57	0.28	0.18	13.39	13.85	0.39	0.19	0.19	0.00	88.02	0.66	87.70	1.50	7724
7725	6.50	10.52	0.18	10.34	51.70	35.89	0.12	0.13	0.05	0.06	35.92	0.69	0.05	1.46	0.34	0.60	0.86	1.80	1.29	0.34	0.34	0.00	89.80	1.18	88.40	2.60	7725
7726	21.87	11.72	2.45	9.27	46.35	37.41	0.16	0.06	0.02	0.03	35.83	0.07	0.22	2.17	0.44	0.06	2.11	2.61	0.13	0.36	0.60	0.00	89.57	2.08	87.20	4.60	7726
7727	22.00	9.72	1.83	7.29	39.45	35.01	0.29	0.26	0.10	0.10	37.48	0.14	0.09	3.4	0.42	0.12	3.28	3.82	0.26	0.34	0.34	0.00	93.70	1.18	89.10	2.60	7727
7728	28.38	10.99	1.35	8.74	43.70	31.92	0.80	0.76	0.30	0.38	34.91	0.19	0.43	3.93	0.26	0.17	3.76	4.19	0.39	0.46	0.46	0.00	87.28	1.60	85.60	3.50	7728
7729	21.79	10.01	1.74	8.27	41.35	31.67	0.35	0.35	0.14	0.18	31.54	0.50	1.28	6.18	0.28	0.44	5.74	6.46	0.94	0.31	0.31	0.00	78.85	1.08	78.50	2.40	7729
7730	13.64	11.05	0.96	10.99	50.45	35.40	0.29	0.31	0.12	0.15</																	

Gráfica I
% R.I. vs. % Mg

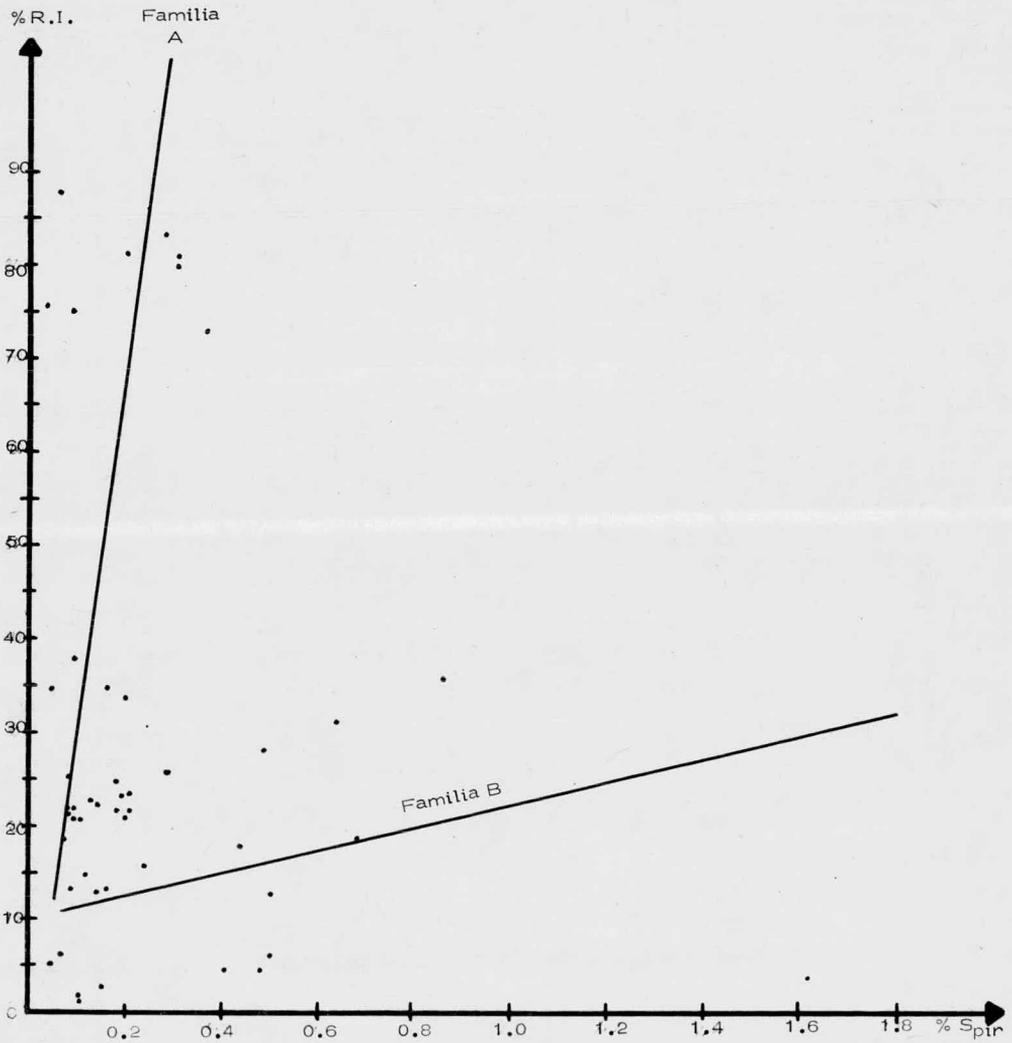


Gráfica II

% R.I. vs. S_{tot}



Gráfica III
% R.I. vs. S_{pir}



Gráfica IV

% R.I. vs. Cong

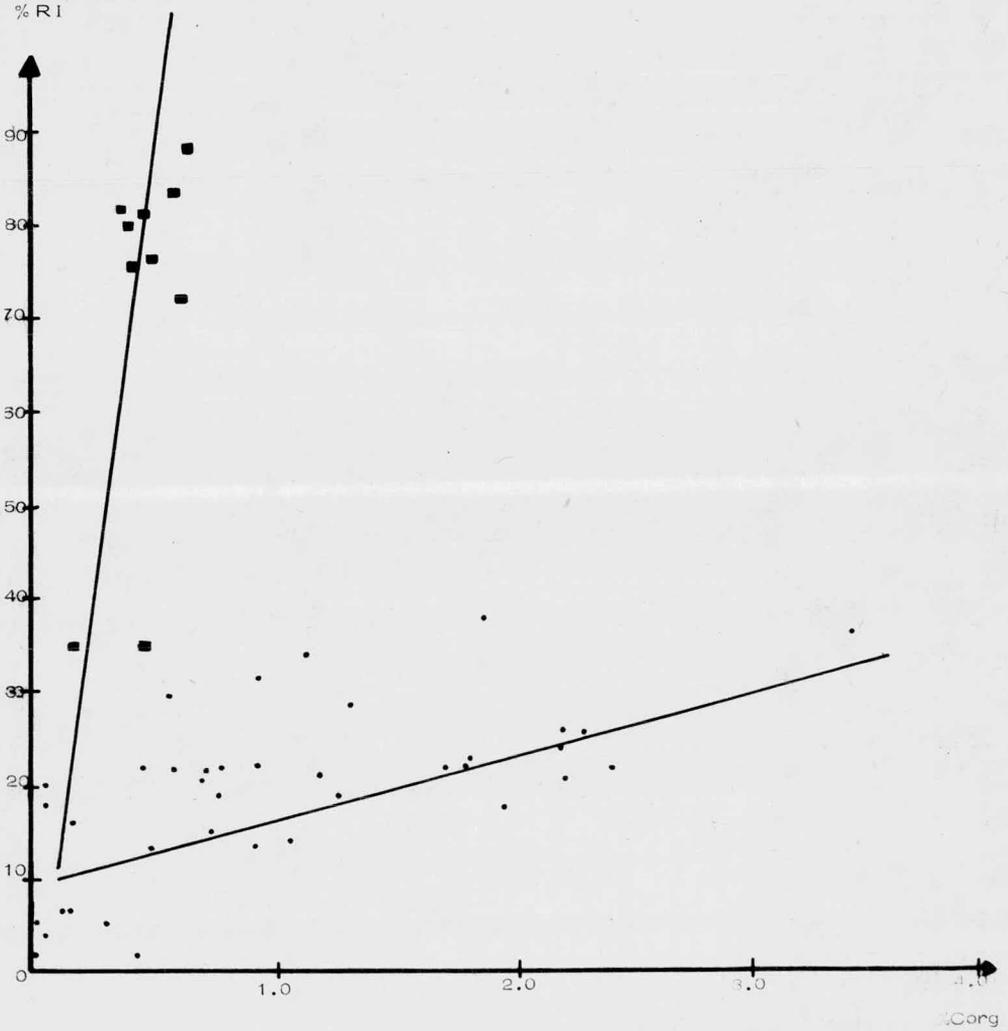


Fig. 2 Facies geoquímicas de la diagénesis en función de la relación entre las formas de hierro.

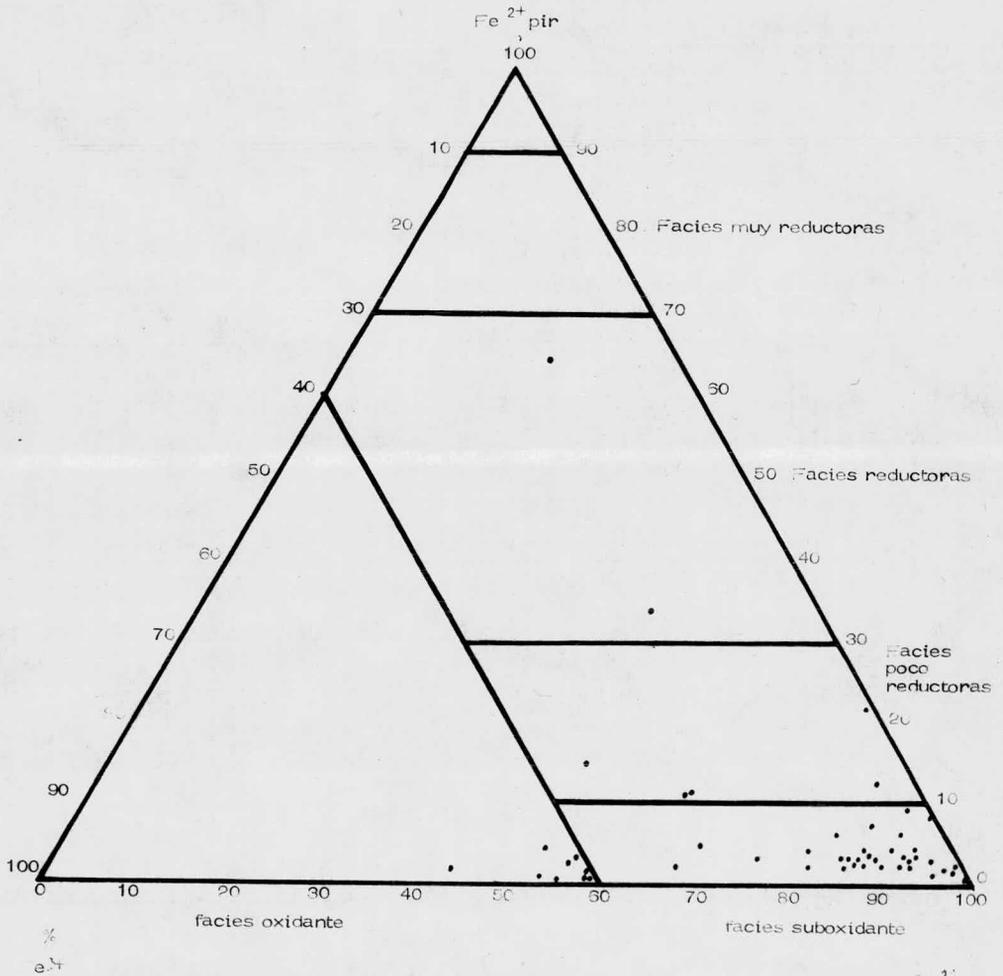


TABLA V

PORCENTAJES RELATIVOS DE LAS DIFERENTES
FORMAS DE HIERRO

N° de muestra	Fe ³⁺	Fe ²⁺ pir	Fe _{no} ²⁺ pir
7601	3.66	2.62	93.72
7602	8.00	1.47	90.52
7603	12.82	2.25	84.91
7604	17.34	1.71	80.95
7605	21.97	2.70	75.33
7606	2.36	1.50	96.07
7606'	0.69	0.17	99.14
7607	5.90	2.78	91.29
7608	13.69	64.38	21.91
7609	16.67	3.57	79.76
7610	45.00	3.57	51.42
7611	2.58	9.44	87.98
7613	1.97	21.18	76.85
7614	1.56	7.81	90.63
7615	--	--	--
7616	4.97	12.15	82.87
7617	44.89	0.00	55.10
7618	--	--	--
7701	38.25	2.85	58.90
7702	40.26	3.03	56.70
7703	45.54	0.55	53.92
7704	30.53	2.02	67.45
7705	42.59	2.12	55.29
7706	40.07	0.82	59.10
7707	41.60	0.29	58.10
7708	12.27	5.52	82.21
7709	6.32	2.98	90.70
7710	7.91	2.26	89.83
7711	5.74	2.05	92.21
7712	9.66	3.35	86.99
7713	7.56	7.56	84.88
7714	6.37	2.06	91.57
7715	9.22	3.55	87.23
7716	25.42	11.02	63.56

Continuación Tabla V

N°de muestra	Fe ³⁺	Fe ²⁺ pir	Fe ²⁺ _{no pir}
7717	12.64	3.30	84.06
7718	4.33	4.33	91.34
7719	27.37	4.56	68.07
7720	5.91	2.37	91.72
7721	55.21	1.68	43.09
7722	10.17	3.39	86.44
7723	33.63	15.70	50.67
7724	2.02	1.32	96.68
7725	18.89	33.33	47.78
7726	16.86	2.30	80.84
7727	10.99	3.14	85.86
7728	6.21	4.06	89.74
7729	4.33	6.81	88.85
7730	4.79	2.69	92.51
7731	10.63	3.79	85.56
7732	8.97	1.33	81.57
7733	10.31	3.77	85.92
7734	11.08	2.17	86.74
7735	10.50	2.53	86.96

V. CONCLUSIONES

Las formas minerales de azufre en las rocas sedimentarias arcillo-carbonatadas, están íntimamente relacionadas a las formas minerales de hierro. Las rocas arcillo-carbonatadas muestran un constituyente esencial, la materia orgánica dispersa, misma que juega un papel importante como único agente reductor durante la diagénesis o etapa de equilibrio fisicoquímico de los sedimentos.

En la diagénesis, las formas iniciales constituyen un sistema completamente oxidado, sin embargo la materia orgánica presente reducirá en mayor o menor grado a este sistema, prevaleciendo así condiciones oxidantes o reductoras que determinan las relaciones de abundancia de los minerales resultantes principalmente de hierro y azufre.

Durante el presente trabajo se realizó una evaluación de los métodos existentes, lo que permitió llegar a la conclusión de que el empleo de aquéllos que se escogieron, responde satisfactoriamente a la necesidad del análisis que se intenta hacer, para poder caracterizar las formas en que se tiene el azufre :

1. La determinación de S como $\text{SO}_4^{=}$ sigue las líneas tradicionales de su precipitación como BaSO_4 y su determinación gravimétrica, aprovechando su estabilidad tanto física como térmica.
2. En lo que respecta a la determinación de hierro ferroso, es inevitable

ble una interferencia por oxidación del Spir y la materia orgánica, con lo cual se obtienen valores más altos, no pudiendo determinarse los valores de hierro férrico por cálculo, sino en una forma teórica con el análisis de hierro total. Una de las ventajas que se presenta en el método, es la eliminación de crisoles de platino para ataques de muestras, ya que se emplean simples recipientes de plástico con tapa, para así evitar oxidación de la muestra por oxígeno atmosférico, poder tener mayor tiempo de ataque y analizar series grandes de muestras.

3. La determinación de S total en Horno de Inducción, constituye un método rápido con respecto a otros métodos que existen para ello.

Por medio de las gráficas pudo observarse el comportamiento de las muestras considerando algunos de sus parámetros :

1. En la gráfica I (R.I. vs. Mg) quedaron integrados tres grupos : el grupo I con $\%R.I. > 60$ y $\%Mg < 1$, corresponde a las rocas más arcillosas en las cuales el Mg proviene de dolomita, clorita y/o mica; el grupo II con $\%R.I. < 60$ y $\%Mg < 1$ corresponde a muestras arcillo-carbonatadas en donde el Mg se tiene exclusivamente de la dolomita y el grupo III con $\%RI < 60$ y $\%Mg > 1$ formado también por muestras arcillo-carbonatadas, pero con Mg procedente de la dolomita, clorita y mica.

2. Las muestras estudiadas, gráficas II y III, presentan una relación directa entre su composición (representada por el %R.I) y el contenido de azufre (%Stot y %Spir), agrupándose en dos familias: A, de las muestras más arcillosas y B, de las muestras más carbonatadas. Esto obedece a los mecanismos geológicos de la formación de estas rocas.
3. En las rocas más carbonatadas, representadas con puntos en la gráfica IV, hubo un intervalo mayor en cuanto al contenido de C org (de 0.05% a 4.37%), esto muestra situaciones de depósito más variadas que en las rocas más arcillosas (representadas con cuadrados) en las cuales el aporte de materia orgánica (M.O) se mantiene en un estrecho rango y además con valores pequeños, lo que indica por un lado, una relativa lejanía del continente y condiciones muy semejantes de depósito por otro lado.
4. Con los porcentajes de Fe^{2+} pir, Fe^{2+} no pir, Fe^{3+} relacionados con las formas minerales de azufre, como se mencionó en IV.2 y IV.3, se obtuvieron las relaciones entre ellas y se señalaron en un diagrama triangular. Estas formas oxidantes y reductoras ayudan a determinar las condiciones que prevalecieron durante las transformaciones diagenéticas de los sedimentos que las convirtieron en rocas, jugando la materia orgánica el papel de único elemento reductor presente.

El conjunto de análisis e interpretaciones que se llevaron a cabo en esta tesis, constituyen en sí un ejemplo de estudio químico sistemático de formas mineralógicas que pueden ser decisivas en los trabajos geoquímicos de reconstrucción de las condiciones de depósito de los sedimentos y de sus ulteriores transformaciones en rocas sedimentarias.

VI. AGRADECIMIENTOS

Agradezco infinitamente a mis maestros asesores : Quím. Rosa Magda Unda de Calero y Dr. Carlos Arredondo Martínez su apoyo y valiosos consejos.

Al Ing. Quím. Alberto Obregón, a la Quím. Graciela Velázquez, a la M. en C. Guadalupe Villaseñor y al Ing. Geol. Luis Obregón Andría - del Instituto de Geología. A la Sra. Julia Sicard de Macal del Laboratorio Central de Hacienda y a todas aquellas personas que de una u - otra forma me brindaron su ayuda para la elaboración de esta tesis.

A mis padres con cariño y admiración.

A mis hermanos.

VII. BIBLIOGRAFIA

1. Blaedel, W.J. y Meloche, V.W. Quantitative Analysis, Theory and Practice. 2nd Ed. Harper & Row. N.Y. (1966).
2. Berner, R.A. Distribution and diagenesis of sulfur in some sediments from the Gulf of California. *Marine Geol.* 1 117-40 (1964).
3. Contreras, V.A. Las formas de hierro y azufre como indicadores de las condiciones oxidantes o reductoras durante la diagénesis de los sedimentos. Tesis. Facultad de Química. UNAM. México (1975).
4. Dana, E.S. and Ford, W.E. Tratado de Mineralogía. Cuarta edición. Editorial C.E.C.S.A. (1975) págs. 426-28.
5. Dielh, H. and Smith, G.F. Quantitative Analysis. New York. (1952) págs. 280-82.
6. Fuentes, V.P. Algunas determinaciones químicas aplicadas a las investigaciones geológicas con rocas sedimentarias (arcillo-carbonatadas). Tesis. Facultad de Química. UNAM. México (1975).
7. Grimshaw, R.W. The Chemistry and Physics of Clays and Allied Materials. 4 th ed. Wiley-interscience. (1975) págs. 44-5.

8. Hillebrand, W.F. Hoffman, J.I., et al. Applied Inorganic Analysis. 2nd Ed. John Wiley and Sons Incorporation. (1953) págs. 911-17.
9. Holmes, A. Geología Física. 3a edición. Editorial Omega Barcelona. (1960) págs. 36-45.
10. Ingamells, C.O. A new method for the determination of ferrous iron in rocks minerals and oxides. Talanta 4 (1960) págs. 268-73.
11. Kolhoff, I.M. and Sandell, E.B. Textbook of Quantitative Inorganic Analysis. Macmillan Co. New York. (1952) págs. 524-35.
12. Larios, H. Interpretación de los análisis de rocas. Anales del Instituto de Geología. UNAM. Tomo XI. México, D.F. (1956).
13. Manual LECO. Laboratory Equipment Corporation. LECO Instruments GmbH. Michigan.
14. Maxwell, J.J. Rock and Mineral Analysis. Interscience Publishers, New York. (1968).
15. Obregón, A.L. Introducción al estudio de la materia orgánica dispersa en las rocas arcillo-carbonatadas. Tesis. UNAM. México. (1977).
16. Obregón, P.A. Métodos de Análisis Químicos de Rocas y Materia-

les Similares. Instituto de Geología. UNAM. (1970) págs. 30-42.

17. Peck, L. Systematics analysis of silicates. U.S. Geological Survey bulletin 1170 Washington (1964). -
18. Reiche, L.E. and Fahey, L.J. An improved method for the determination of ferrous oxide in rocks and minerals including garnet. Bulletin 1144-B (1962). -
19. Sandell, E.B. Colorimetric Determination of Traces of Metals. 3a. ed. Interscience Publication (1949). -
20. Sheldon, J. and Leet, L.D. Fundamentos de Geología Física. Editorial Limusa. Cap. 8. México. (1975). -
21. Treadwell, F.P. Analytical Chemistry II, Quantitative Analysis. John Wiley & Sons Incorporation (1907). -
22. Unda, R.R.M. Estudios comparativos de los métodos de determinación de hierro ferroso en rocas. Tesis. UNAM. México. (1969). -
23. Wilson, A.D. A new method for the determination of ferrous iron in Rocks and Minerals. Great Britain Geol. Survey Bulletin. (1955) 9 págs. 56-8. -