

Métodos de análisis del contenido en carbonatos de series hemipelágicas: estudio comparado en la Formación Represa (Albiense superior, Prebético)

Methods for analyzing the carbonate content in hemipelagic sequences: a comparative study in the Represa Formation (Upper Albian, Prebetic Zone)

F. Coruña^{1,3}, C. de Santiago-Buey², J. Martín-Chivelet^{3,4} y S. López-Andrés^{1,5}

1 CAI Técnicas Geológicas, Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid. fcorunal@geo.ucm.es

2 Laboratorio de Geotecnia, CEDEX 28014 Madrid. cristina.desantiago@cedex.es

3 Dpto. Estratigrafía, Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid. j.m.chivelet@geo.ucm.es

4 Instituto de Geociencias IGEO (CISC, UCM), c/ José Antonio Novais 12, 28040 Madrid

5 Dpto. Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid. antares@geo.ucm.es

Resumen: En este trabajo se realiza un análisis comparativo de cuatro técnicas de determinación del porcentaje de carbonatos en rocas sedimentarias de composición mixta carbonático-siliciclástica: 1) difracción de rayos-X, 2) determinación de carbono orgánico total, 3) pérdida por calcinación, y 4) calcimetría. Para ello se aplican a la Formación Represa (Albiense superior) en la Serra dels Almaens, en el Prebético de Alicante. Esta serie está formada por 450 m de facies rítmicas hemipelágicas de calizas y margas. Los resultados a lo largo de la serie de estas cuatro técnicas son muy similares, si bien la pérdida por calcinación es la técnica más inexacta e imprecisa, por su dependencia de la mineralogía de la muestra. Por el contrario, la difracción de rayos X aparece como la técnica más adecuada en conjunto, ya que, a su alta precisión y exactitud se le suma la información mineralógica de la muestra. La calcimetría tiene la ventaja de su sencillez y rapidez, a costa de una información más incompleta. El análisis del carbono orgánico total admite muestras de menor tamaño y da resultados más exactos, pero también es la técnica más costosa y la exactitud de los resultados está condicionada a la ausencia de otros carbonatos distintos del carbonato cálcico.

Palabras clave: Quimioestratigrafía, hemipelagita, contenido en carbonato, Cretácico, Cadena Bética.

Abstract: In this work a comparative analysis among four different methods for determining the percentage of carbonates in sedimentary rocks of mixed carbonate-siliciclastic composition is carried out: 1) X-ray diffraction, 2) total organic carbon (TOC), 3) loss in ignition (LOI) and 4) calcimetry. With this purpose, these techniques are applied to the Represa Formation (upper Albian) in the Serra dels Almaens in the Prebetic of Alicante. This unit is 450 m thick and consists of rhythmic hemipelagic facies (limestones and marls). The evolution of carbonate content throughout the series, obtained by the four techniques, shows similar patterns, indicating that all of them are adequate for the analyses. However, LOI is most inaccurate and imprecise, as it has a strong dependence on the mineralogy of the sample. By contrast, XRD appears as the most appropriate technique, not only because its good precision and accuracy, but because it yields a complete information about the mineralogy of the sample. The calcimetry technique has the advantage of simplicity and speed, at the expense of a more incomplete and imprecise information. Finally, the TOC technique has the advantage of needing smaller sample sizes and also it gives the most accurate results. But the good results are conditioned to the absence of other carbonates rather than calcium carbonate.

Key words: Chemostratigraphy, hemipelagite, carbonate content, Cretaceous, Betic Chain.

INTRODUCCIÓN

El estudio del contenido en carbonatos que presentan las series sedimentarias de naturaleza mixta carbonático – siliciclástica, es una tarea fundamental para entender la evolución espacio-temporal de estos sistemas. Esta tarea conlleva frecuentemente la realización de un elevado número de análisis. Dado que hay varios métodos de determinación de carbonatos, cada uno con ventajas y limitaciones, puede resultar complicado elegir el más adecuado.

En este trabajo se realiza un análisis comparativo de cuatro técnicas que usualmente se utilizan para la determinación del contenido de carbonatos en ese tipo de materiales: 1) difracción de rayos-X (DRX), 2) determinación de carbono orgánico total (TOC), 3) pérdida por calcinación (LOI) y 4) calcimetría. El análisis comparado se ilustra con el estudio de una serie hemipelágica de la Formación Represa (Albiense superior, Prebético de Alicante), la cual está conformada por más de 450 m de depósitos bastante homogéneos de naturaleza calizo – margosa y carácter rítmico.

MATERIAL DE ESTUDIO

Este estudio se centra en la Serra dels Almaens, cerca de Jijona (Fig. 1), donde la Formación Represa alcanza un espesor notable (>450 m), al corresponder esta área con un depocentro durante la sedimentación (Coruña, 2007).

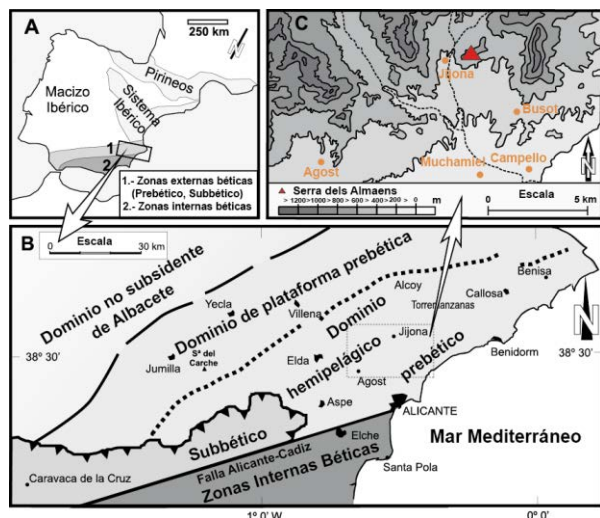


FIGURA 1 Situación de la zona de estudio (modificado de Martín-Chivelet et al., 2002).

La Formación Represa representa las facies hemipelágicas del antiguo margen continental sudibérico y sus características sedimentarias y estratigráficas regionales han sido analizadas en distintos trabajos (Van Veen, 1969; De Ruig, 1992; Martín-Chivelet et al., 2002; De Gea, 2004; Coruña et al., 2008).

Un total de 31 muestras a lo largo de la serie hemipelágica han sido analizadas mediante los cuatro métodos antes indicados.

METODOLOGÍA

La difracción de rayos-X (DRX) determina la presencia de fases minerales cristalinas. El análisis de las muestras mediante el método de polvo se llevó a cabo en un difractómetro Bruker D-8 Advance provisto de detector Sol-X, trabajando a 40 kV y 30 mA. Se realizó un barrido continuo en el intervalo comprendido entre 2 y 70° 2θ, con un tamaño de paso de 0,02 y un tiempo de paso de 1s. La adquisición y el tratamiento de datos para la identificación de fases cristalinas se efectuaron utilizando el paquete Diffrac-Plus (Bruker AXS). La semi-cuantificación de las fases minerales, incluidas los carbonatos, se ha realizado mediante el método de Chung (1974).

La determinación de carbono orgánico (TOC) permite calcular el % de carbonatos a partir de la determinación del carbono inorgánico (IC), que es un paso intermedio en el protocolo de ensayo

normalizado. El IC y el carbono total (TC) se obtienen añadiendo ácido ortofosfórico (H₃PO₄) y calentando a 200°C, para el IC y a 900°C para el TC. El CO₂ que se desprende es transportado hasta un detector de infrarrojo no dispersivo (NDIR) y el área de las bandas de CO₂ de dicho espectro es proporcional a la concentración de IC y TC presente en la muestra. El analizador de carbono orgánico utilizado es un Shimadzu TOC-VCSH y SSM-5000A. La expresión que permite calcular el % de carbonatos a partir del IC y de los pesos moleculares (PM) de C y de CaCO₃ es la siguiente:

$$\% \text{CaCO}_3 = (\% \text{IC} * \text{PM}(\text{CaCO}_3)) / \text{PM}(\text{C}) \quad (1)$$

La **calcinción** es una parte del protocolo del ensayo normalizado de la pérdida de peso por ignición (*Loss on Ignition*, LOI). El IC se determina a partir del porcentaje de pérdida de peso de la muestra entre 550 y 850°C. La transformación de esta pérdida de peso en % de IC se realiza multiplicando por la constante 0,273 (Santisteban et al., 2004). La expresión de transformación en % de carbonato es la misma que la que utiliza el TOC (1).

La **calcimetría** se basa en la reacción del ácido clorhídrico (HCl) con el carbonato cálcico (CaCO₃) con desprendimiento de CO₂. Este gas liberado produce un aumento de presión que es proporcional a la cantidad de carbonatos de la muestra. El equipo utilizado es un Calcímetro Petron.

La cantidad de muestra molida utilizada para cada uno de los métodos ha sido: 0,5 g para DRX, 0,1 g para TOC, 1 g para la LOI y 0,5 g para la calcimetría.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 2 se recogen los resultados del contenido en carbonato de las muestras analizadas mediante las cuatro técnicas a lo largo de la columna estratigráfica. Las cuatro curvas tienen una pauta muy similar, que muestra una evolución del sistema deposicional hemipelágico con el tiempo. En la parte basal de la columna, el contenido de carbonato varía notablemente en el tiempo, reflejando diferentes pulsos en la entrada de material siliciclástico. Por el contrario, en la parte superior de la serie (a partir de 220 m) el contenido de carbonato es más homogéneo y constante, lo que refleja el final de la llegada significativa de siliciclásticos a la cuenca, en concordancia con la instalación de una extensa plataforma carbonatada en las áreas proximales del margen continental (e.g., Martín-Chivelet et al., 2002).

A pesar de la similitud entre los resultados obtenidos de las diferentes técnicas, se observan, a una escala más detallada, algunas diferencias, que vienen motivadas por las limitaciones de cada técnica.

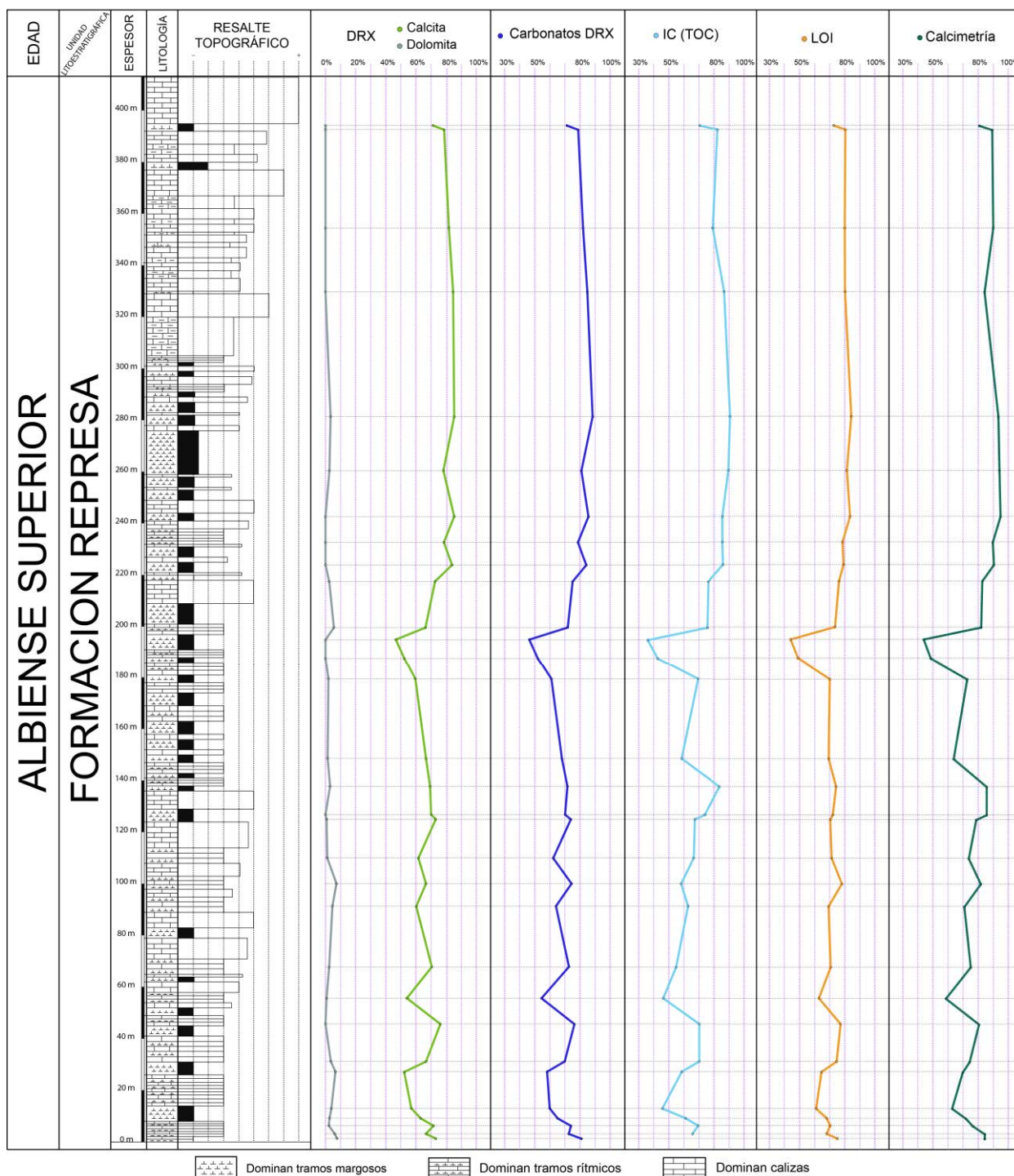


FIGURA 2. Representación gráfica del contenido en carbonatos obtenido mediante distintas técnicas y su evolución a lo largo de la serie con respecto a las tendencias carbonáticas definidas por Coruña et al. (2008).

La difracción de rayos X aporta información sobre la composición mineralógica de cada muestra (Coruña et al., 2016). Las muestras están constituidas por calcita como mineral mayoritario y en menor proporción filosilicatos y cuarzo, apareciendo dolomita como mineral minoritario en algunas zonas de la serie (inferior al 8%). El porcentaje de carbonatos es, por tanto, el sumatorio del % de calcita y el de dolomita presentes en las muestras. La cantidad de muestra necesaria (0,5 g), la relativa sencillez del método y la

riqueza de información que aporta (componentes mineralógicos) hace que esta técnica sea muy recomendable ya que además de identificar permite semi-cuantificar y analizar la cristalinidad de todas las fases cristalinas presentes en la muestra, así como indicar si hay presencia de fases amorfas.

La determinación de carbono orgánico permite obtener a partir de una cantidad de muestra muy pequeña (0,1 g) datos de gran precisión del contenido

en carbono, a partir de los que se calcula el porcentaje de carbonato. Una posible limitación del método es que en el cálculo se asume que el carbonato cálcico es el único tipo de carbonato existente, lo que puede introducir un error si existen otros carbonatos, como la dolomita o la siderita. Por el contrario, una fortaleza del mismo reside en la alta calidad de la cuantificación, basada en una calibración que permite relacionar la intensidad del resultado de la técnica analítica dada con una abundancia relativa o proporción de lo que se quiere medir (ley de Beer-Lambert). En este sentido, la calibración se basa en patrones de bicarbonato sódico como material de referencia.

La pérdida por calcinación ofrece valores con menor exactitud a partir de mayor cantidad de muestra. Esto es debido a que la pérdida de peso de la muestra que se produce entre 550 y 850°C corresponde no sólo a los carbonatos sino también a los filosilicatos presentes. Ello hace que esta técnica no resulte muy fiable en muestras con mezcla entre carbonatos y arcillas, como el caso que nos ocupa. Así mismo, la técnica considera que todo el carbonato presente en la muestra es carbonato cálcico. Esto conlleva un error en aquellos casos en los que haya presente cualquier otro carbonato de estequiometría diferente. En el caso estudiado, la presencia de dolomita ha sido siempre minoritaria (inferior al 8%) y puntual, lo que reduce considerablemente el error producido.

Y finalmente la calcimetría ofrece como principal ventaja la sencillez y rapidez del método, con cantidades de muestra intermedias (0,5 gr). Permite una cuantificación de aceptable calidad (al calibrarse con un patrón de carbonato cálcico puro) y la separación semi-cuantitativa del carbonato cálcico (reacción rápida con el HCl) de la dolomita y el resto de los carbonatos de reacción más lenta. Tiene, sin embargo, una menor precisión y exactitud que la difracción de rayos X.

CONCLUSIONES

Se han comparado los resultados de cuatro métodos analíticos (difracción de rayos-X, determinación de carbono orgánico total, pérdida por calcinación y calcimetría) para cuantificar el contenido en carbonatos en 31 muestras de facies hemipelágicas de la serie sedimentaria del Albiense superior de Formación Represa en la Sierra dels Almaens (Jijona, Alicante).

Las curvas de variación del porcentaje de carbonatos obtenidas mediante estas cuatro técnicas son muy similares en forma y tendencias, y permiten identificar un tramo basal de mayor variabilidad en la proporción de carbonato y otro tramo superior (a partir de 220 m) mucho más constante composicionalmente.

Los resultados evidencian que los cuatro métodos pueden ser adecuados para la cuantificación del

porcentaje de carbonato, si bien muestran ventajas y limitaciones. El más apropiado en conjunto es la difracción de rayos X, por la sencillez del método, buena reproductibilidad y, sobre todo, por la información mineralógica que da (tipos de carbonatos, otros minerales, cristalinidad, presencia de fases amorfas).

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Dr. Aitor Payros y a la Dra. Beatriz Bádenas la minuciosa revisión del manuscrito previo y las sugerencias de mejora. La analítica presentada en este trabajo ha sido realizada en el CAI Técnicas Geológicas de la Universidad Complutense de Madrid.

REFERENCIAS

- Chung, F.H. (1974): Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns. I. Matrix-flushing method for quantitative multicomponent analysis. *J. Appl. Crystallography*, 7-6D: 519-531.
- Coruña, F. (2007): Trabajo de Investigación de Doctorado (DEA). Univ. Complutense de Madrid (inédito), 71p.
- Coruña, F., Vilas, L. y Martín-Chivelet, J. (2008): Análisis estratigráfico y sedimentológico de la sucesión hemipelágica albiense en la sierra Espartal-Almaens (Jijona, Alicante, Zona Prebética). *Geotemas*, 10: 127-130.
- Coruña, F., Santiago-Buey, C. López-Andrés, S. y Martín-Chivelet, J. (2016): Caracterización de los filosilicatos de la sucesión hemipelágica de Serra dels Almaens (Albiense superior, Prebético de Alicante). *Geo-Temas* (este volumen).
- De Gea, G.A. (2004): *Bioestratigrafía y eventos del Cretácico Inferior en las Zonas Externas de la Cordillera Bética*. Tesis doctoral. Univ. de Jaén, 658p.
- De Ruig, M.J. (1992): *Tectono-Sedimentary Evolution of The Prebetic Fold Belt of Alicante (SE Spain)*. Tesis doctoral. Drukkerij Elinkwijk, Utrecht. 207p.
- Martín-Chivelet, J. (coord.), et al. (2002): Cretaceous. In: *Geology of Spain* (W. Gibbons y M.T. Moreno, eds.). The Geological Society. London, pp. 255-292.
- Santisteban J.I., Mediavilla, R., López-Pamo, E., Dabrio, C.J., Ruiz-Zapata, M.B., Gil-García M.J., Castaño, S. y Martínez-Alfaro P.E. (2004): Loss on ignition: a qualitative or quantitative method for organic matter and carbonate mineral content in sediments? *Journal of Paleolimnology*. 32: 287-299.
- Van Veen, G.W. (1969): *Geological investigations in the region west of Caravaca, southeastern Spain*. Thesis. Univer. Amsterdam, 143 p.