

Petrología sedimentaria. Notas de teoría.
**2. Nociones básicas de Geoquímica y Físico-química
en ambientes sedimentarios: Propiedades físico-químicas del
agua y Geoquímica de las rocas sedimentarias**

Ana M. Alonso Zarza

Departamento de Petrología y Geoquímica. Facultad de Ciencias Geológicas.
Universidad Complutense de Madrid. José Antonio Novais, 2. 28040 Madrid.
alonsoza@geo.ucm.es

Resumen: En este bloque temático abordamos el estudio de la geoquímica de las rocas sedimentarias. Para ello es necesario conocer las propiedades físico-químicas del agua en ambientes sedimentarios y sus campos de estabilidad dependiendo del Eh y Ph. Asimismo se define la composición isotópica del agua. Otra gran parte de este bloque temático se dedica al estudio geoquímico de las rocas sedimentarias incluyendo elementos mayores, menores y traza.

Palabras clave: Físico-química. Eh. Ph. Barreras geoquímicas. Geoquímica. Elementos mayores. Elementos menores. Isótopos estables.

**EL AGUA. NOCIONES BÁSICAS DE GEOQUIMICA Y FISICO-QUIMICA EN LOS
AMBIENTES SEDIMENTARIOS**

El Ciclo Hidrológico

Antes de entrar en detalles sobre la molécula de agua necesitamos saber la distribución del agua en la superficie terrestre. Por ello veremos:

Distribución del agua en la superficie terrestre.

Movimiento y ciclo del agua.

Agua superficial y aguas subterráneas. Concepto de nivel freático y zonas vadosas, freáticas y de ascenso capilar.

Características físico-químicas del agua

Carácter dipolar de la molécula de agua, en la que los hidrógenos se disponen formando un ángulo de 110° con el oxígeno. Esto hace que exista una fuerte atracción entre las moléculas de agua.

- Elevados puntos de ebullición y solidificación, a pesar del bajo peso molecular del agua, pues teóricamente le corresponderían -100°C y -150°C , respectivamente.
- El calor específico del agua es elevado, y se toma como referencia.
- Debido a su elevada constante dieléctrica el agua es un buen disolvente de los compuestos iónicos, pues hace que la cohesión de los iones del soluto sea menor.
- A temperatura ambiental el agua está muy poco disociada.

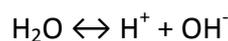
Potencial iónico

Es la capacidad que tienen los iones para rodearse de moléculas de agua, depende de la carga y del tamaño de los iones. Es directamente proporcional a la carga e inversamente proporcional al radio iónico.

No hidratación → Hidratación → OH (hidróxidos) → Sólo oxígenos (Sales solubles)

- Los iones se pueden clasificar dependiendo de su potencial en:
 - a) **Cationes solubles**, cuyo potencial iónico es menor de 3.0.
 - b) **Iones hidrolizables insolubles**, con potencial iónico comprendido entre 3.0 y 12.0.
 - c) **Complejos aniónicos solubles**, cuyo potencial iónico es superior a 12.

El pH



La constante de disociación, en este caso la constante de equilibrio, cuyo valor en condiciones estándar es de 10^{-14} , se puede expresar como:

$$10^{-14} = (\text{aH}^+)(\text{aOH}^-)/(\text{aH}_2\text{O}) \quad \text{Sabemos que } (\text{aH}_2\text{O})= 1, \text{ Luego:}$$

$$10^{-14} = (\text{aH}^+)(\text{aOH}^-) \quad \text{En agua pura } (\text{aH}^+) = (\text{aOH}^-),$$

$$(\text{aH}^+) = (\text{aOH}^-) = 10^{-7} \text{ y el medio se llama neutro,}$$

$$\text{También sabemos que } \text{pH} = -\log (\text{aH}^+)$$

Por ello cuando la concentración de hidrógeno es mayor de 10^{-7} ($\text{pH} < 7$), el medio se llama ácido y si es menor ($\text{pH} > 7$), alcalino.

El potencial de oxidación-reducción

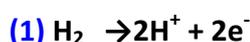
Se denomina oxidación a la pérdida de electrones de un elemento, aumentando por tanto su carga positiva. La reducción es la ganancia de electrones.

El potencial de oxidación-reducción es la energía necesaria para perder o ganar electrones en un determinado estado de oxidación.

$$Eh = E^{\circ} + (0.059/n) \log \frac{\text{producto actividad especies oxidadas}}{\text{producto actividad especies reducidas}}$$

E° es el potencial iónico en condiciones estándar de esa reacción y n es el número de electrones que intervienen.

Dos son las reacciones que hay que considerar en los medios exógenos, la de oxidación del hidrógeno (1) y la de oxidación del agua (2).



$$Eh = E^{\circ} + (0.059/2) \log \left(\frac{(aH^+)^2}{(aH_2)} \right) \quad E^{\circ} = 0 \text{ V}$$

$$Eh = (0.059/2) (2 \log (aH^+) - \log (aH_2)) \quad aH_2 = 1, \log 1 = 0$$

$$Eh = 0.059 \log aH^+$$

$$Eh = -0.059 \text{ pH}$$



$$Eh = E^{\circ} - 0.059 \text{ pH} \quad E^{\circ} = 1.23 \text{ V}$$

$$Eh = 1,23 - 0.059 \text{ pH}$$

Por tanto sólo podrá existir agua entre los intervalos de potencial, que corresponden a las rectas que limitan los valores de Eh y pH de las aguas naturales.

$$1.23 - 0.059 \text{ pH} > Eh > -0.059 \text{ pH}$$

Barreras geoquímicas

Las aguas naturales suelen ser neutras o ligeramente básicas, y presentan pH comprendidos entre 6 y 9. Para pH = 6 el Eh varía entre 0.876 y -0.354, y para pH = 9 entre 0.709 y -0.531. En dicho campo se pueden definir unos límites de estabilidad (de pH y Eh) o **barreras geoquímicas**. Cada barrera geoquímica corresponde a un valor de Eh y pH, o a una relación entre ambos y limita la formación de un determinado mineral.

- **Barrera de pH =7**, separa los medios ácidos de los básicos.
- **Barrera de la calcita, pH = 7.8**, en general la calcita precipita a pH superiores, aunque no siempre.
- **Barrera de la materia orgánica**. Eh = 0.00 V. Por encima de este valor la materia orgánica se oxida.
- **Barrera de los óxidos y carbonatos de hierro y manganeso**, depende del Eh y pH, por encima son estables los óxidos de estos elementos, por debajo los carbonatos correspondientes.
- **Barrera de los sulfuros-sulfatos**, también definida conjuntamente por el Eh y pH, por encima precipitan los sulfatos y por debajo los sulfuros.

Composición Isotópica

El oxígeno tiene tres isótopos distintos: $^{16}\text{O} = 99,763\%$; $^{17}\text{O} = 0,0375\%$; $^{18}\text{O} = 0,1995\%$. El hidrógeno tiene dos isótopos el ^1H , cuya abundancia es del 99.985 % y el ^2H (deuterio) que se presenta sólo en el 0.015% de los casos.

$$\delta_x = \frac{R_x - R_{st}}{R_{st}} \quad \begin{array}{l} x = \text{relación isotópica en la muestra} \\ st = \text{relación isotópica en el estándar} \end{array}$$

$$\text{Ej.:} \quad \delta^{18}\text{O} = \frac{{}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}_x - {}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}_{st}}{{}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}_{st}} \quad (\text{A})$$

Normalmente el valor obtenido se multiplica por 1000, es decir, se expresa el resultado en tanto por mil. Los estándares que se utilizan son:

SMOW (Standard Mean Ocean Water). Sólo para el oxígeno.

VPDB. Para oxígeno y carbono. Es la relación de un Belemnites frecuente en la Formación Cretácica PeeDee.

La conversión de los valores obtenidos con un estándar y otro es sencilla, para la calcita se hace con las ecuaciones:

$$\delta^{18}\text{ SMOW} = 1,03086 \delta^{18}\text{ PDB} + 30,86$$

$$\delta^{18}\text{ VPDB} = 0,97006 \delta^{18}\text{ SMOW} - 29,94$$

Teniendo en cuenta todo esto la ecuación (A) quedaría:

$$\delta^{18}\text{O} = \frac{{}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}_x - {}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}_{\text{SMOW}}}{{}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}_{\text{SMOW}}} \times 1000$$

¿Qué indica un valor de $\delta^{18}\text{O} = -5$?

¿Cómo varía la relación isotópica en distintos procesos?

COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LAS ROCAS SEDIMENTARIAS. NOCIONES BASICAS. APLICACIONES.

En este tema estudiaremos cómo se analiza la composición de las rocas sedimentarias, para qué y cómo expresar dicha composición. Analizaremos elementos mayores, menores-traza e isótopos estables. También veremos algunas aplicaciones.

- **¿Qué datos queremos obtener?**
 - a) Química del área fuente.
 - b) Parámetros químicos y procesos de transformación en el ambiente sedimentario.
 - c) Parámetros químicos, físicos y biológicos del medio de sedimentación.
 - d) Química de los fluidos diagenéticos y/o naturaleza de los procesos diagenéticos.
 - e) Composición elemental o ciclo de los elementos.
 - f) Aplicaciones industriales, cementos, elementos metálicos, etc.
- **¿Qué parte de la roca analizamos?**
 - a) Fragmentos terrígenos no modificados (¿ejemplos??).
 - b) Componentes terrígenos modificados por procesos químicos (¿ejemplos??).
 - c) Precipitados químicos o biológicos formados dentro del ambiente de sedimentación.
 - d) Fases autigénicas-diagenéticas.
 - e) Interés económico

Geoquímica de elementos mayores

Los elementos mayores son aquellos que entran a formar el mineral de forma mayoritaria, es decir, en la fórmula química. La composición química de un mineral se expresa normalmente en óxidos.

Ejercicio: ¿Cuáles son los elementos mayores de la calcita, dolomita, caolinita y cuarzo?

- **Aplicaciones**

Una de las aplicaciones es el cálculo del Índice de alteración química.

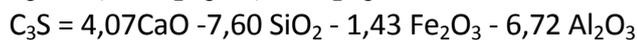
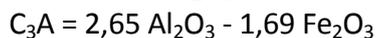
$$\text{IQA} = 100 \text{ Al}_2\text{O}_3 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$$

Un mayor índice indica perfiles de meteorización, sedimentos y rocas que han sufrido un mayor grado de meteorización química.

- **Aplicaciones**

Conocer la composición química de las rocas es muy útil desde el punto de vista aplicado, un ejemplo, entre otros muchos posibles, es la dosificación y caracterización de los cementos. En la composición de los cementos entran cuatro componentes (expresados en forma de óxidos) principales: Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO y SiO_2

La composición media del "Clinker" lo que se forma una vez medidas en el horno las materias primas, debe tener: 55-70% de C_3S ; 10-25% de C_2S ; 0,5-13% de C_3A , 1-15% de C_4AF . La composición media del "Clinker" se establece en a partir de la composición en óxidos del material inicial.



Geoquímica de elementos traza-menores

Menores: 1-5% (óxidos o ppm)

Traza: < 1% ppm.

Sustituyen a un catión de carga y radio iónico similar o se presentan:

- ✓ Intersticialmente entre planos estructurales.
- ✓ Ser adsorbidos por cargas iónicas que queden libres.
- ✓ En defectos estructurales.
- ✓ Ocluidos como inclusiones líquidas o sólidas.
- ✓ Intersticialmente, ocupando límites cristalinos.

- **Aplicación al estudio de carbonatos**

$\frac{mX}{mCa}_{sol} = D \left(\frac{mX}{mCa} \right)_{liq}$ m= fracción molar= ppm del elemento/P at. del elemento

D= coeficiente de distribución

El coeficiente de distribución varía en función de:

- a) La fase mineral que precipita (aragonito, LMC, HMC).
- b) El elemento traza que se incorpore.

Variaciones durante la diagénesis

- Composición inicial del mineral. Contenido inicial del elemento traza en ese mineral.
- Coefficiente de distribución involucrado, según el elemento y el mineral.
- Quimismo de la solución diagenética que causa la transformación.
- Carácter abierto o cerrado del sistema diagenético.

	Sistema abierto	Intermedios	Sistema Cerrado
Aguas meteóricas	241 ppm	?	311 ppm
Aguas marinas	390 ppm	?	311 ppm

- Aplicación para la determinación de paleosalinidad**

- Que sean muy comunes en las rocas sedimentarias y que por tanto se puedan medir con precisión.
- Que su concentración dependa esencialmente de la salinidad y no de otros factores.
- Que exista equilibrio entre las concentraciones del elemento en el sedimento y en la solución.
- Que los procesos diagenéticos, metamórficos o de alteración no hayan variado la concentración del elemento.

V,Cr, Ga, Ni, Rb, B y Li, especialmente [el Boro](#).

Geoquímica de isótopos estables

92 elementos con 300 isótopos estables y 1200 inestables o radiactivos.

¿En qué se diferencian los isótopos del mismo elemento? ¿Tendrán las mismas propiedades?

El cambio que se produce en la relación de los dos isótopos durante una reacción se denomina [fraccionamiento](#) (α). Cada reacción isotópica sigue la Ley de Acción de Masas y se describe por medio del factor de fraccionamiento:

$$\alpha_{A-B} = R_{A \text{ sol}} / R_{B \text{ agua}} \quad \begin{array}{l} R_A = \text{relación entre isótopo pesado/ligero en la fase A} \\ R_B = \text{relación entre isótopo pesado/ligero en la fase B} \end{array}$$

Factor de enriquecimiento isotópico (ϵ)

$$\epsilon_{A-B} = (\alpha_{A-B} - 1) 1000$$

El estudio de isótopos estables se lleva a cabo en elementos muy abundantes: H, C, N, O y S.

Las relaciones se expresan normalmente como $\delta^{\text{n}^{\text{isótopo pesado}}\text{X}}_{(\text{elemento})}$

$$\delta^{13}\text{C} = \frac{^{13}\text{C}/^{12}\text{C}_x - ^{13}\text{C}/^{12}\text{C}_{\text{PDB}}}{^{13}\text{C}/^{12}\text{C}_{\text{PDB}}} \times 1000$$

- **Aplicaciones**

- a) Cálculo absoluto de paleotemperaturas. En el caso del oxígeno de la calcita precipitada inorgánicamente es:

$$10^3 \ln \alpha = 2.78 (10^6 T^{-2}) - 2.89$$

En los últimos años, el estudio del cambio climático ha utilizado ecuaciones similares en las que se relaciona la temperatura con el valor del $\delta^{18}\text{O}$, algunos estudios han podido así determinar las posibles variaciones de temperatura en distintas épocas del cuaternario.

- b) Los procesos de evaporación (T^a). Se tiende a evaporar el isótopo más ligero.
- c) La influencia orgánica. La precipitación de carbonato inducida biogénicamente tiende a utilizar los isótopos más ligeros.
- d) La composición de los fluidos en los que se ha producido la precipitación.

En general, los valores isotópicos reflejan bien las características de las aguas en las que precipitaron los minerales. Como ejemplo podemos analizar la composición isotópica de las calizas formadas en suelos, agua dulce y aguas marinas. ¿Cómo se explican esas diferencias?.

- e) La relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de carbonatos precipitados en ambientes marinos refleja la entrada en solución de aguas con relaciones $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ altas, derivadas de la corteza continental con aguas que presentan valores $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ más elevados, derivadas de la interacción de aguas marinas con la corteza basáltica oceánica. La composición de los carbonatos que precipita en equilibrio con el agua del mar da información sobre la composición isotópica del agua del mar en los distintos periodos geológicos, pues el Sr no sufre fraccionamiento cuando se incorpora como elemento traza en la red de los carbonatos. Se considera, que para un período geológico determinado el valor de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en los océanos es constante.

PROBLEMAS Y CUESTIONES DE GEOQUÍMICA

Problema 1. Calcular la composición en óxidos de la calcita, dolomita, cuarzo y caolinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Pesos atómicos: H =1, C = 12, O = 16, Mg = 24,3, Si = 28, Al = 27, Ca =40.

Problema 2. Calcular la composición en óxidos de una roca formada por 20% de calcita, 20% de caolinita, 20% Anortita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$), 40% de cuarzo.

Para resolver los problemas 3 y 4 hay que tener en cuenta:

1. Cualquier gas en condiciones normales (273°K y 760 mm de Presión) ocupa 22,4 litros.
2. La ecuación de los gases $PV/T = PV'/T'$.
3. Si el ácido no ataca a parte de la muestra es debido a que esta contiene residuo insoluble (cuarzo, feldespatos, arcilla), cuyo porcentaje también se puede calcular.

Problema 3. Calcular el volumen de CO_2 desprendido al atacar 12 gr de una muestra de dolomita, teniendo en cuenta que el ataque se ha realizado a 18°C y 700 mm de presión.

Problema 4. Calcular la composición en óxidos de una roca dolomítica, sabiendo que al ser atacados 15 gr de la muestra a 750mm y 20°C se desprendieron 3 litros de CO_2 .

Problema 5. Calcular el valor del IQA que presentan las rocas D y F de la Tabla 8.7.

Problema 6. Calcular la concentración de Sr que presentará una calcita precipitada en el agua del mar. Datos: D= 0.13; Pat Sr= 87,62. Agua del mar contenido en: Sr= 8ppm; Ca= 411.

Cuestión 1. ¿Qué calcita presentará mayor contenido en Sodio la precipitada en un lago de agua dulce o la precipitada en un lago salino? ¿Influye algo la composición de las aguas diagenéticas? ¿y el carácter abierto o cerrado del sistema?

Cuestión 2. ¿Qué agua presentará valores de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ más elevados: el agua de un río o el agua del mar? Razona la respuesta.

BIBLIOGRAFÍA DE CONSULTA

Bustillo, M., Calvo J.P., Fueyo, L. (2001). *Rocas industriales. Tipología, aplicaciones en la construcción y empresas del sector*. Editorial Rocas y Minerales. 410 pp.

- Drever, J.I. 1997. *The Geochemistry of natural waters: surface and groundwater environments*. Prentice-Hall, New Jersey, 436 pp. 3ª. Edic.
- Drever, J.I. (Ed.) 2005. *Surface and ground water, weathering, and soils Treatise on geochemistry*. Volumen 5. Surface and Ground Water, Weathering, and Soils. Elsevier, Amsterdam, 626 pp.
- Mackenzie, F.T. (Ed.) 2005. *Sediments, diagenesis, and sedimentary rocks. Treatise on geochemistry*. Volumen 7. Elsevier, Amsterdam, 425 pp.
- Mingarro, F. y Ordóñez, S. 1982. *Petrología Exógena I*. Ed. Rueda, Madrid, 387pp.
- Oelkers, E.H., Jacques, S (Eds). 2009. Thermodynamics and kinetics of water-rock interaction. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. Vol. 70, Publicac. Chantilly, VA. Mineralogical Society of America.
- Pettijohn, F.J. 1975. *Sedimentary Rocks*. 3rd ed. Harper Y Row Publ. New York. 628 pp.
- Tucker, M.E. (Ed) 1988. *Techniques in Sedimentology*. Blackwell Sci. Publ, Oxford, 394 pp.
- Tucker, M.E. 2001. *Sedimentary Petrology. An Introduction to the origin of sedimentary rocks*. (3ª Ed). Blackwell Sci. Publ, Oxford, 262 pp.
- Tucker, M.E. y Wright, V.P. 1991. *Carbonate Sedimentology*. Blackwell Sci. Publ. Oxford, 482 pp.

Recibido: 28 abril 2009.

Aceptado: 25 enero 2010.