



Boletín de la Sociedad Geológica del Perú

journal homepage: [www.sgp.org.pe](http://www.sgp.org.pe) ISSN 0079-1091

## Implementación de los ensayos de tinción de carbonatos por los métodos de rojo de alizarina S y ferricianuro de potasio

Irvin D. Zumarán A.

Instituto Geológico Minero y Metalúrgico - Dirección de Laboratorios, Av. Canadá 1470 San Borja, Lima, Perú.

### RESUMEN

Los métodos de tinción han sido ampliamente utilizados para la determinación carbonatos, especialmente como complemento en para las descripciones petrográficas en láminas delgadas, aunque su aplicación en muestras de mano y en testigos de perforación ha sido también de gran importancia pues proporcionan información sobre la textura y abundancia de estos minerales de un modo rápido, práctico y económico.

Su uso permite describir patrones texturales, establecer correlaciones y génesis en rocas carbonatadas, y es, además, una herramienta útil para caracterizar eventos de alteración hidrotermal.

**Palabras clave:** Carbonatos, ensayos de tinción, ferricianuro de potasio, rojo de alizarina S.

### ABSTRACT

The staining methods have been used for the determination of carbonates, especially as a support for the petrographic descriptions in thin sections, although their application in hand samples and drill cores has also been of great importance because they provide information on the texture and abundance of these minerals in a fast, practical and economic way.

Its use allows describing textural patterns, establishing correlations and genesis in carbonate rocks, and is also a useful tool to characterize hydrothermal alteration events.

**Palabras clave:** Carbonates, staining methods,

potassium ferricyanide, alizarin red S.

### INTRODUCCIÓN

En 1945 Huegi establece un método de tinción para diferenciar calcita de dolomita usando como tinte Rojo de Alizarina S, este método fue posteriormente recogido por Friedman (1959). Este método de tinción ha probado ser muy efectivo y fácil de usar en la distinción entre calcita y dolomita, tanto en sección delgada como en cortes de roca y testigos de perforación. El método de tinción por ferricianuro de potasio fue desarrollado por Krech (1909) como un ensayo para diferenciar calcita de dolomita de acuerdo a su contenido de  $\text{Fe}^{2+}$ , y fue posteriormente recogido por Friedman (1959) y mejorado por Evamy (1963) y Dickson (1965) quienes lo usaron en conjunto con el método de rojo de alizarina S para determinar básicamente cuatro tipos de minerales: calcita, calcita férrica, dolomita y dolomita férrica. Actualmente el método se ha aplicado con éxito para la identificación de un espectro más amplio de minerales.

Los carbonatos son el principal constituyente en muchas rocas sedimentarias, pero también pueden encontrarse en rocas ígneas y metamórficas, ya sea como mineral primario o como producto de alteración. La identificación de los principales componentes de una roca carbonatada es fundamental para estudiar su petrografía, determinar correlaciones y establecer su génesis. Además, es importante también identificar los tipos de carbonatos al momento de determinar zonas de alteración. Las similitudes, tanto físicas como ópticas, entre las especies de carbonatos hace que la tarea de identi-

ficarlos sea difícil, ya sea en muestra de mano con ayuda de una lupa o en una sección delgada bajo el microscopio óptico. La identificación de estos minerales se hace más sencilla aplicando métodos de tinción que pueden evitar una pérdida importante de tiempo y dinero en análisis químicos o en métodos instrumentales más sofisticados; además, estos métodos proporcionan una manera rápida de evidenciar la textura en estos minerales que muchas veces no suele observarse a simple vista.

## MÉTODOS DE TINCIÓN

Se ha seleccionado entre la gran variedad de técnicas de tinción para carbonatos los métodos de Rojo de Alizarina S (RAS) y Ferricianuro de Potasio (FP) ya que han probado ser rápidos, económicos y de fácil aplicación; y, cuando se usan ambos métodos en conjunto, proveen información de una amplia gama de minerales. Estos métodos son ideales para realizarse tanto a secciones delgadas como a muestras de mano. Para el caso de secciones delgadas, esta no debe estar recubierta. Para muestras de mano es preferible contar con una superficie plana, como un corte de roca o la superficie de los testigos de perforación, para que la tinción sea uniforme. Si la superficie es muy rugosa se tendrá una mala resolución al momento de estudiar las texturas de los carbonatos.

## TRATAMIENTO PREVIO

Es necesario tratar previamente las muestras con ácido clorhídrico diluido antes de realizar los ensayos de tinción. Para muestras de roca y testigos de perforación distintos autores sugieren tiempos y concentraciones de HCl distintos (tabla 1); para las muestras estudiadas en este informe se determinó que basta con usar una solución de HCl al 1% durante 10-15 segundos para obtener una tinción aceptable. Una vez pasado el tiempo de ensayo la muestra debe enjuagarse con agua corriente. Para el caso de secciones delgadas la concentración del ácido no debe exceder el 1% y la exposición a este no debe ser muy prolongada pues se corre el riesgo de perder los minerales más susceptibles al ataque del ácido como son el aragonito y la calcita. Si se trabaja con ácido al 1% la muestra debe sumergirse en la solución diluida y retirarse inmediatamente, luego se debe enjuagar con agua desmineralizada. En algunos casos no es necesario realizar el tratamiento previo con ácido diluido en las secciones delgadas, esto requerirá realizar ensayos para determinar el método más

adecuado según las condiciones de nuestras muestras.

Autor	Solución	Duración
Lamar (1950)	8-10 cc HCL +100 cc agua dest.	5 min
Williams et. al. (1954)	10 cc HCL +100 cc agua dest.	.
Ives (1955)	8-10 cc HCL +100 cc agua dest.	8 min
Friedman (1959)	8-10 cc HCL +100 cc agua dest.	2-3 min
Warne (1962)	8-10 cc HCL +100 cc agua dest.	3 min
Dickson (1965)	1.5% HCL	10-15 seg

Tabla 1. Soluciones y tiempos de ensayo para el tratamiento con HCl según varios autores.

## ROJO DE ALIZARINA S

Existen varias fórmulas para preparar el reactivo según diferentes autores, en general, estas varían entre 0.1-0.2 g de rojo de alizarina disueltos en 100 ml de ácido clorhídrico diluido (en una concentración que puede variar entre 0.2 y 1.5% de HCl). En el presente estudio se obtuvieron buenos resultados disolviendo 0.2g de Rojo de Alizarina S en 100 ml de HCl al 0.5%. El reactivo debe disolverse completamente en la solución ácida.

Las secciones delgadas y cortes de roca previamente tratadas con HCl diluido se deben sumergir en la solución de Rojo de Alizarina S durante 30 a 60 segundos. Durante este tiempo es necesario agitar un poco la muestra para evitar la formación de burbujas grandes sobre la superficie y asegurar de este modo una tinción homogénea. Pasado el tiempo de ensayo se debe enjuagar la muestra con agua destilada o con agua corriente (agua desmineralizada para el caso de las secciones delgadas); debe tenerse cuidado de que el agua no caiga con mucha presión sobre la muestra pues esto podría evitar que la tinción se fije del todo. Para el caso de testigos de perforación, la solución puede aplicarse usando una brocha si es que la muestra no puede sumergirse directamente dentro de un recipiente con la solución. Este método fue desarrollado originalmente para diferenciar calcita de dolomita, sin embargo, hay que tener algunas consideraciones respecto a la interpretación de los resultados. Al realizarse este ensayo la calcita toma un color que puede variar entre rosado a rojo intenso (según como se prepare el reactivo) mientras la dolomita no presentará cambio alguno en su coloración. Otros minerales como aragonito, witherita y cerusita presentan también una tinción rojiza aplicando este método; la witherita y la cerusita son poco frecuentes en calizas; y el aragonito

to, que pertenece al sistema ortorrómbico, puede diferenciarse de la calcita (sistema trigonal) por sus propiedades ópticas en sección delgada.

### FERRICIANURO DE POTASIO

Este método responde a la presencia de hierro ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) contenido en los carbonatos como la calcita y la dolomita tiñéndolos de color azul; para que la reacción se lleve a cabo el mineral debe reaccionar con el medio ácido del reactivo, es por esto que la siderita, a pesar de contener gran cantidad de hierro ferroso, no se tiñe con este método, pues su tasa de reacción con el ácido clorhídrico en frío es muy baja. Otros elementos que reaccionan con el ferricianuro de potasio, además del hierro ferroso, son el zinc, cadmio, manganeso, cobre, níquel y cobalto, pero los colores obtenidos con estos elementos no son tan intensos como el azul producido por el hierro ferroso.

La rodocrosita tiende a teñirse de un color par-

do claro por este método debido al manganeso. El modo de preparación del reactivo consiste en disolver de 1 a 3 g de ferricianuro de potasio en 100ml de ácido HCl diluido (0.5 -1 %). Una vez preparada la solución esta empieza a descomponerse y tiene un tiempo de duración máxima de un par de días por lo que se recomienda prepararla el mismo día en que se harán los ensayos. Las muestras previamente tratadas con HCl diluido se deben sumergir en la solución por espacio de 1 a 3 minutos y luego ser lavadas con agua destilada o agua corriente.

### ROJO DE ALIZARINA S + FERRICIANURO DE POTASIO

El uso de ambos reactivos en conjunto es el método más práctico y rápido para determinar un grupo importante de carbonatos (Tabla 2); y es quizás, el método de tinción más usado para la determinación de estos minerales.

Carbonatos		Respuesta a la tinción		
		Rojo de Alizarina S	Ferricianuro de potasio	Rojo de alizarina S + Ferricianuro de potasio
Hexagonal	Calcita	Rosado a rojo	-	Rosado a rojo
	Calcita ferrosa	Rosado a rojo	Azul	Violeta a azul
	Dolomita	-	-	-
	Dolomita ferrosa	-	Turquesa azulado	Turquesa
	Siderita	-	-	-
	Magnesita	-	-	-
	Rodocrosita	-	Pardo claro	Pardo claro
Ortorrómbico	Aragonito	Rosado a rojo	-	Rosado a rojo
	Witherita	Rojo	-	Rojo
	Cerusita	Violeta claro	-	Violeta claro

Tabla 2.- Reacción de los carbonatos en los ensayos de tinción.

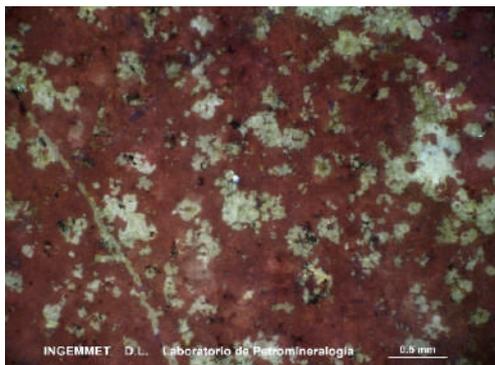
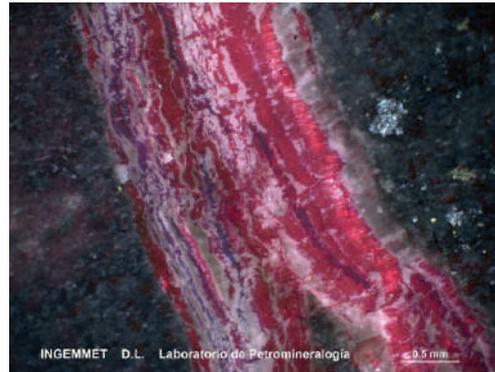
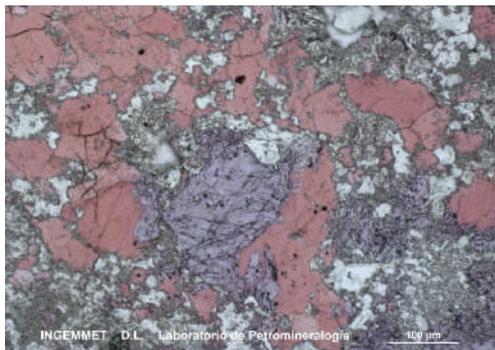
Para este ensayo es necesario mezclar en proporciones iguales las soluciones de Ferricianuro de potasio y Rojo de Alizarina S preparadas tal como se describió anteriormente. La muestra debe sumergirse en la solución combinada por espacio de 30-60 segundos (30-45 segundos, 1 minuto, hasta 5 minutos según distintos autores). Del mismo modo que en los ensayos previamente descritos, se recomienda sacudir ligeramente la muestra con

el fin de impedir la formación de burbujas sobre la superficie. Pasado el tiempo de ensayo la muestra debe enjuagarse delicadamente con agua destilada o agua corriente (agua desmineralizada para el caso de secciones delgadas). Para testigos de perforación la solución puede aplicarse usando una brocha. Los resultados esperados se presentan en la tabla 2.

## IMPORTANCIA DE LOS MÉTODOS DE TINCIÓN

Además de la simple determinación de las especies de carbonatos presentes, los métodos de tinción son útiles en el análisis textural de estos minerales. El beneficio más evidente es de estimar la abundancia de calcita y dolomita en rocas carbonatadas masivas. Algunas rocas de apariencia homogénea pueden revelar, mediante estos métodos,

texturas ocultas. En el caso de estructuras de relleno como venillas los ensayos de tinción pueden brindar información paragenética esencial. Analizando los cristales de forma individual, la tinción mediante ferricianuro de potasio puede poner evidencia variaciones en el contenido de hierro a lo largo de la superficie de un cristal o poner en evidencia pequeñas inclusiones de otros carbonatos que no suelen detectarse durante el registro geológico de los testigos de perforación.



*Fotografías: Muestras teñidas usando ambos reactivos; las fotografías a y b corresponden a láminas delgadas teñidas, el resto corresponden a cortes de roca. a) Calcita (rojo claro) y calcita ferrosa (violeta) producto de la alteración de una roca carbonatada. b) Cristales eu-hedrales de dolomita (incolores) en una matriz de calcita. c) Caliza teñida donde se observan agregados de dolomita inmersos en calcita. d) Venilla de cuarzo (incolore) calcita, y calcita ferrosa. e) oquedad tapizada de cristales de dolomita (incolores) zonados con calcita (rojo) y posteriormente rellena de dolomita ferrosa (azul). f) secuencia de relleno donde se observan distintas generaciones de calcita, calcita ferrosa y dolomita.*

## CONSIDERACIONES FINALES

Estos métodos de tinción deben realizarse siempre en ambientes ventilados (tanto la preparación de los reactivos como la tinción propiamente dicha) y debe evitarse el contacto de los reactivos con la piel y los ojos. La solución de ferricianuro de potasio se degrada rápidamente y no se recomienda su uso pasado dos días de su preparación.

Las proporciones para preparar las soluciones y los tiempos de ensayos presentados en este trabajo han sido probados y adecuados para la determinación de los principales carbonatos listados en la tabla 2; pero, si se desea usar estos métodos de manera rutinaria a un grupo de muestras con similares propiedades litológicas, es recomendable realizar otras pruebas a fin de encontrar la combinación óptima de tiempos de ensayo y concentraciones de las soluciones óptimas para dicha población de muestras.

Finalmente hay que tener en cuenta que otros minerales pueden llegar a teñirse mediante estos métodos como es el caso de moscovitas e illitas ricas en  $Fe^{2+}$  que pueden adquirir un tinte turquesa muy suave; además, los minerales fibrosos, terrosos o escamosos alrededor de cristales de calcita pueden absorber parte de las soluciones rojizas que tiñen a la calcita adquiriendo de ese modo una coloración moderada difícil de remover durante el enjuague.

## REFERENCIAS

Hitzman, M. W. 1999. Routine staining of drill core to determine carbonate mineralogy and distinguish carbonate alteration textures. *Mineralium Deposita*, v. 34, p. 794-798.

Friedman, G. M. 1959. Identification of carbonate minerals by staining methods. *Journal of Sedimentary Petrology*, v. 29, p. 87-97.

Dickson, J. A. D. 1966. Carbonate identification and genesis as revealed by staining. *Journal of Sedimentary Petrology*, v. 36, p. 491-505.

Ayan, T. 1965. Chemical staining methods used in the identification of carbonate minerals. p 4-8.