

Ensayos

Rocas calizas:

Formación, ciclo del carbonato, propiedades, aplicaciones, distribución y perspectivas en la Mixteca Oaxaqueña

Resumen

Las calizas son rocas sedimentarias de origen fundamentalmente químico u organógeno, formadas al menos por un 50% de carbonato cálcico. Las de origen bioquímico se forman por la acción de los seres vivos. Estos fijan el calcio disueltos en el agua y lo utilizan para construir sus esqueletos en forma de calcita o aragonito, cuando estos mueren, sus esqueletos darán unas calizas formadas por calcita, siempre el aragonito es inestable y se transforma en calcita, también se depositan calizas en los fondos marinos como consecuencia indirecta del metabolismo de los seres vivos. Así las algas al realizar la fotosíntesis consumen dióxido de carbono (CO_2); este consumo de dióxido de carbono varía las características del medio con la consiguiente precipitación del carbonato cálcico. La caliza tiene gran interés económico ya que constituye la materia prima del cemento; se utiliza parte en la construcción y como fundente en la industria siderúrgica. Las rocas calizas a pesar de que frecuentemente están recristalizadas o han sufrido reemplazo en grado variable, son designadas con nombres basados siempre en las texturas tanto de superficie frescas como en superficies ligeramente atacadas por intemperismo; los afloramientos observados en la región Mixteca Oaxaqueña, en donde se deduce un gran potencial económicamente explotable, éstos son localizados en las inmediaciones de los poblados: Santa Catarina Ocotlán, San Martín Palo Solo, Guadalupe Gavillera, Santa Catarina, Río Delgado, los Laureles Diuxi, San Pedro Teposcolula, Yosonduche, Santiago Juxtlahuaca, Santo Domingo Tonalá, San Miguel Tlacotepec, San Miguel Peras, Santa María Calihualá, Guadalupe del Recreo, Cañada de Morelos y Zapotitlán Lagunas.

Abstract

Limestone is found in the form of sedimentary rocks which are basically chemical and inorganic in origin and are made up of at least 50% calcium carbonate. The ones of biochemical origin are produced by living beings. These fix calcium dissolved in water and they use it to build their skeletons in the form of calcite or aragonite; when these living beings die their skeletons leave some limestone formed from calcite. Argonite is always unstable and it gets transformed into calcite. Limestone is also deposited at the bottom of the sea as an indirect result of human metabolism. In this way when algae carry out photosynthesis they consume carbon dioxide (CO_2); this consumption of carbon dioxide creates a variation in the environment resulting in the precipitation of calcium carbonate. Limestone is economically important because it is the raw material for cement; some of it is used for construction work and for melting purposes in the iron and steel industry. In spite of the fact that limestone rocks are frequently recrystallized or have suffered some level of substitution, they are given names that are always based on the texture of both fresh surfaces as well as of surfaces that have been at the mercy of the elements.

The outcrops which have been detected in the Mixtec region of Oaxaca, have great economic potential and are located in or around the following communities: Santa Catarina Ocotlán, San Martín Palo Solo, Guadalupe Gavillera, Santa Catarina, Río Delgado, los Laureles Diuxi, San Pedro Teposcolula, Yosonduche, Santiago Juxtlahuaca, Santo Domingo Tonalá, San Miguel Tlacotepec, San Miguel Peras, Santa María Calihualá, Guadalupe del Recreo, Cañada de Morelos and Zapotitlán Lagunas.

Abstrait

Les calcaires sont des roches sédimentaires d'origine fondamentalement chimique ou organogène, formées d'au moins un 50% de carbonate calcique. Celles d'origine biochimique se forment à travers l'action d'êtres vivants. Ceux-ci fixent le calcium dissous dans l'eau et l'utilisent pour construire leurs squelettes en forme de calcite ou d'aragonite. Quand ceux-ci meurent, leurs squelettes donneront des calcaires formés de calcite, l'aragonite est toujours instable et se transforme en calcite, les calcaires se déposent aussi dans les fonds marins comme conséquence indirecte du métabolisme des êtres vivants. Ainsi les algues, lors de la réalisation de la photosynthèse, consomment du bioxyde de carbone (CO_2); cette consommation de bioxyde de carbone varie les caractéristiques du milieu, entraînant la précipitation du carbonate calcique. Le calcaire est d'un grand intérêt économique puisqu'il constitue la matière première du ciment. On l'utilise en construction et comme fondant dans l'industrie sidérurgique. Bien que les roches calcaires soient fréquemment recristallisées ou qu'elles subissent un remplacement à degré variable, elles sont toujours nommées suivant les textures de superficies fraîches ou de superficies légèrement attaquées par les intempéries; les affleurements observés dans la région mixtèque d'Oaxaca, d'où l'on a déduit un grand potentiel économique exploitable, sont situés dans les environs des villages: Santa Catarina Ocotlán, San Martín Palo Solo, Guadalupe Gavillera, Santa Catarina Río Delgado, los Laureles Diuxi, San Pedro Teposcolula, Yosonduche, Santiago Juxtlahuaca, Santo Domingo Tonalá, San Miguel Tlacotepec, San Miguel Peras, Santa María Calihualá, Guadalupe del Recreo, Cañada de Morelos et Zapotitlán Lagunas.

Introducción

La Región Mixteca Oaxaqueña se localiza en la porción noroccidental del Estado de Oaxaca y se extiende hacia los vecinos estados de Puebla y Guerrero. Comprende 7 Distritos, 155 municipios y 1650 poblaciones en una superficie de 19,583 kilómetros cuadrados.

Fries y colaboradores, (1962), indican la existencia de un geosinclinal de edad Precámbrica, formado por rocas metamórficas con edades de hasta 670 millones de años, estas edades radiométricas provienen de gneisses y esquistos con una secuencia de unos 3000 metros de espesor. Este geosinclinal oaxaqueño pudo extenderse hacia el norte; en algunas áreas los sedimentos Precámbricos y rocas conexas que fueron seguramente afectadas por erosión, la cual siguió a movimientos tafrogénicos, tal como se observa en el área de Asunción Nochixtlán, Oaxaca, donde localmente algunos pilares tectónicos de gneises de edades Precámbricos aparecen erosionados y cubiertos por rocas mesozoicas, mientras que cerca de éstos afloran secuencias de rocas Paleozoicas, preservadas en fosas tectónicas pre-mesozoicas. En los mapas geológicos actualizados se aprecian que muchas rocas del basamento granítico y gneisses de Oaxaca se extienden en las porciones centro y poniente del estado de Oaxaca y al sur y suroeste del estado de Guerrero. En la sub-cuenca de Tlaxiaco, la sección llega a ser más arcillosa y metamorfizada con la presencia de capas de rocas calizas, lutitas, areniscas y yesos las que yacen directamente en rocas de edad Precámbrica, en general la columna mesozoica de la Mixteca Oaxaqueña, cuenca de Tlaxiaco, en la cual se aprecia su carácter marino predominantemente, aunque también pueden verse ambientes palustres de poca profundidad, debido a la presencia de carbón. Pueden apreciarse en la sección esquemática del plano de localización en la cuenca de Tlaxiaco, Oaxaca, en donde se han encontrado gruesos espesores de hasta 1200 metros de rocas calizas de plataforma y desarrollos arrecifales en forma de biohermas, con anhidrita en la base, por ejemplo en los pozos Teposcolula 1 y Yucundá 1 (Yucudá 1, con una profundidad de 3099 metros, alcanzando el basamento granodiorítico), reportados por petróleos mexicanos, en 1972. Esta información geológica del subsuelo es correlacionable con los que provienen de los pozos perforados en los estados de Yucatán, Campeche y Tabasco, en donde permiten establecer que esta parte permaneció en condiciones estables a partir del Cretácico Inferior, lo que dio lugar a los grandes espesores de rocas carbonatadas y evaporíticas que alcanzan hasta los 1500 metros de espesor, cuyas rela-

* Profesor Investigador de la Universidad
Tecnológica de la Mixteca.

ciones con las rocas de tipo nerítico o batial y las condiciones geológicas indican que estaban relacionados a masas arrecifales de una posible edad Jurásica.

Es muy importante mencionar que las rocas calizas tienen empleos variados en la industria metalúrgica, como piedra fundente en los hornos, principalmente en los de hierro y metales no férreos, sirve para separar la sílice y producir una escoria delgada y básica que recoja y retenga las impurezas que se separen del metal, para la concentración de minerales, estirado de alambre, usos de fundición, en los hornos de acero de solera en donde se añade cal con caliza para separar las impurezas, con el creciente uso de la chatarra de hierro se añade más cal al fundido, como fundente en los hornos eléctricos de acero y en los fundidores no férreos, en la manipulación de minerales por flotación se añade cal para crear un circuito alcalino, en la cianuración la cal neutraliza las sales ácidas solubles, coagula fangos y protege contra el anhídrido carbónico

Modo de formación

La caliza es una roca compuesta por lo menos del 50% de carbonato de calcio (CaCO_3), con porcentajes variables de impurezas, en su interpretación más amplia, el término incluye cualquier material calcáreo que contenga carbonato de calcio como mármol, creta, travertino, coral y marga. Cada uno de los cuales poseen propiedades físicas distintas, sin embargo, generalmente se considera que la caliza es una roca calcárea estratificada compuesta principalmente de mineral calcita, que por calcinación da la cal viva. Los yacimientos de materiales calcáreos que se encuentran en la Región Mixteca Oaxaqueña, son rocas calizas de diversos grados de pureza.

La meteorización de la roca caliza relativamente pura contiene algo de carbonato de hierro, da como resultado la solución de la caliza y un residuo de óxido de hierro. Si las condiciones son favorables a la acumulación y si la cantidad de caliza meteorizada tiene espesor considerable, como en las mesetas de meteorización, pueden resultar depósitos explotables de hierro. Sin embargo, E. C. Eckel puntualiza que muchas calizas subyacentes de depósitos residuales de hierro contienen sólo una ligera cantidad de hierro diseminado y cantidades mucho mayores de sílice y alúmina y que su meteorización daría un residuo de arcilla en lugar de un residuo de óxido de hierro. Eckel

llega a la conclusión de que la descomposición de esta caliza no puede producir depósitos residuales de hierro. Si una caliza contiene 4 por ciento de materia insoluble, de la cual es hierro una octava parte; sería erróneo llegar a la conclusión de que la descomposición de 25 metros de espesor de caliza daría una capa de 5 centímetros de espesor de mineral de hierro. Al contrario con la meteorización ordinaria daría una capa de 20 centímetros de residuo que sería arcilla con sólo un 12 por ciento aproximadamente de contenido de hierro. Por consiguiente, los depósitos de mineral de hierro existentes en tal caliza tienen que haberse derivado de capas superyacentes en la que el hierro estuviese algo concentrado ya antes de o quizá durante la meteorización. Tal es la conclusión a que llega Eckel con respecto a la mayor parte de los depósitos residuales de hierro resultantes de la descomposición de calizas en regiones templadas. En la naturaleza existe una gran variedad de tipos de rocas calizas: tales como biohémicas que son formadas por la acumulación de esqueletos de organismos acuáticos formadores de arrecifes; las Biostrómicas son parecidas a las anteriores (tienen el mismo origen) pero ocupan áreas más amplias y aparecen en estratos de espesor variable separados por capas de arcilla; las Bituminosas son calizas de color negro ricos en compuestos orgánicos tales como el queroseno y asfaltos que por destilación, se pueden extraer y utilizar como combustible; los de crinoides son calizas con dolomitas aunque la cantidad de calcita representa siempre más del 50% del total (si no sería una dolomía); calizas fétidas que contienen un cierto porcentaje de azufre reducido de tal forma que al golpearlas despiden un desagradable olor a huevos podridos; litográficas rocas de grano fino y colores claros, formadas a partir de restos de organismos marinos microscópicos llamados foraminíferos y ciertas algas, por lo que también se denominan calizas pelágicas. El nombre de litográficas hace referencia a que, debido a la finura del grano, se puede utilizar y se utilizaron para escribir sobre ellas por la misma razón son un excelente material fosilífero que permite la conservación de los organismos más delicados. En una de estas calizas se encontró el ave más primitiva que se conoce (*Archaeopteryx*) que señala el paso de los reptiles a las aves actuales; calizas Nummulíticas formadas en el terciario a partir de los caparzones de protozoos del género *Nummulites* que a pesar de ser unicelulares, son visibles a sim-

ple vista; las Oolíticas son calizas que contienen nódulos esféricos (oolitos), producida por la aglutinación de fango calcáreo alrededor de un núcleo; las pisolíticas formadas a partir de restos de algas dispuestas en masas esféricas de pequeño tamaño.

Las rocas clasificadas como calizas comerciales contienen cantidades variables de carbonatos de magnesio; cuando éste se halla en cantidad inferior a 5%, se dice que la caliza es magnesiana. Una caliza que contenga entre 30% y 45% de carbonato de magnesio se clasifica como dolomítica. La verdadera caliza dolomítica está compuesta por mineral dolomita, que es un carbonato doble de magnesio y calcio ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), y que contiene un 46% de carbonato de magnesio, estas calizas se llaman cal rica en calcio, cal magnesiana y cal dolomítica.

Los tipos de rocas carbonatadas se dividen en: físico-químicas formado por: marga, travertino, tobas calizas y caliche; las bioquímicas formadas por calizas de bacterias y algas; organógenas compuestas por calizas lumaquelas conchíferas, eucrinitas, biohémicas, biostromáticas, creta y nummulíticas; metasomáticas constituidas por dolomías y calizas dolomíticas. Su composición fundamental está integrada por carbonato cálcico, calcita y dolomita. El mecanismo de formación de estos tipos consiste en la unión de concreciones calcáreas, oolitos y pisolitos, consolidación de barroos calcáreos y calcáreos arcillosos; se precipitan en regiones cársticas, alrededor de plantas en regiones calcáreas, en suelos por capilaridad, por metabolismo vegetal, por la unión de conchas de moluscos, equinodermos, crinoides, arrecifes de corales, de brios, por erosión del arrecife, por acumulo de caparazones de foraminíferos y nummulites y por metasomatismo de calizas o precipitaciones directa de dolomita o sílice coloidal. El ambiente de formación es variado desde marino de aguas cálidas, nerítico, tropical, pelágico, litoral; continental superficial o subterráneo; fluvial y lacustre hasta continental árido.

El término cal tiene un significado muy amplio e incluye cal viva, cal hidratada y cal hidráulica. Durante la calcinación de la caliza, en condiciones controladas, desprende dióxido de carbono y queda los óxidos de calcio y magnesio, conocidos con el nombre de cal viva. Este material reacciona con el agua; el proceso se llama apagado de la cal y es exotérmico; produce cantidad considerable de calor. La caliza dolomítica

calcinada a temperatura más elevada y por largo tiempo, se convierte en un material que tiene poca actividad química y que se conoce comercialmente con el nombre de dolomita quemada o inerte. Tratando la cal viva con suficiente agua para satisfacer su afinidad química por el agua en las condiciones de hidratación, se obtiene un polvo seco llamado cal hidratada. Puesto que el óxido de magnesio no tiene mucha afinidad por el agua a la presión atmosférica, la cal hidratada, es esencialmente hidróxido de calcio o una mezcla de hidróxido de calcio, óxido de magnesio y algo de hidróxido de magnesio, la cal hidráulica es un producto para el cemento, calcinando y que endurezca debajo del agua.

Industrialmente la cal viva se prepara por calentamiento de la caliza (CaCO_3) por encima de los 2000°C .

El ciclo del carbonato

La solución, transporte y deposición de carbonato cálcico y magnésico da origen a depósitos comerciales de calizas, dolomitas y magnetitas.

Las calizas son de origen marino o de agua dulce y el magnesio puede substituir en parte al calcio, dando calizas dolomíticas; comúnmente se hallan presentes impurezas de sílice, arcilla o arena, así como cantidades menores de fosfato, hierro, manganeso y materia carbonácea; en condiciones estables el calcio se libera por meteorización de las rocas y es transportado a las cuencas sedimentarias principalmente como bicarbonato, en parte como carbonato y abundantemente como sulfato; cuando el carbonato de calcio es depositado por medios inorgánicos, orgánicos y mecánicos; el anhídrido carbónico desempeña un papel predominante en los procesos inorgánicos, porque la solución del carbonato cálcico en el agua depende de él. Si se pierde, el carbonato se precipita, como en las estalactitas de las cavernas. El volumen de anhídrido carbónico en el mar depende de la temperatura del agua y de la cantidad existente en el aire, que está en equilibrio con el agua; el agua fría contiene más que la caliente, circunstancia bien conocida para el que abra una botella de agua carbónica caliente, en contraste con una fría. Asimismo, el agua de mar calentada pierde anhídrido carbónico, y como queda virtualmente saturada de carbonato cálcico, se produce la precipitación. Johnson y William afirman que un aumento de 15°C a 20°C en la temperatura del agua determina la deposición de 5.4

partes por millón (ppm) de carbonato de calcio; la evaporación en los lagos produce la deposición de toba calcárea. Otras modificaciones del equilibrio determinan también la deposición del carbonato.

La deposición orgánica se produce por algas, bacterias, corales, foraminíferos y conchas mayores. El carbonato cálcico es depositado también por la fotosíntesis de las plantas, formando así yacimientos enteros de calizas las que pueden estar formados por foraminíferos o conchas nummulíticas, corales o conchas de mayor tamaño denominadas coquinas.

La caliza puede formarse mecánicamente mediante la deposición de materia desmenuzada de conchas y arena de coral, que se cementan formando una caliza compacta. La mayor parte de las calizas se depositan en aguas poco profundas o de profundidad moderada en el mar, libre de sedimentos terrígenos.

La marga, que es una caliza pura, friable e incoherente, se deposita en los lagos a partir del carbonato de calcio suministrado por las corrientes de agua o los manantiales. Es corriente en los lagos glaciares, porque los glaciares que produjeron los lagos proporcionaron caliza desmenuzada y aportaron agua fría rica en anhídrido carbónico, y por lo tanto con carbonato en solución. Las aguas frías de los heladeros pierden su contenido en anhídrido carbónico al llegar a las aguas de los lagos, debido a que se encuentra más caliente y se precipita el carbonato cálcico. Sin embargo, la mayor parte de la marga es depositada por plantas acuáticas inferiores.

La Greda, caliza terrosa blanca, se deposita principalmente en aguas poco profundas y está formada por un precipitado químico de carbonato cálcico y diminutas conchas de foraminíferos.

La dolomita consiste en el doble carbonato de calcio y magnesio (54.35 por ciento de CaCO_3 y 45.65 por ciento de MgCO_3), pero en las calizas dolomíticas la proporción de MgCO_3 es inferior que en la dolomita; la mayor parte de lo que se llaman dolomitas son en realidad calizas dolomíticas; una parte del magnesio puede ser substituido por hierro o manganeso; los tres carbonatos forman mezclas isomorfas con el cálcico entre ciertos límites. Muchas dolomitas no son sedimentarias sino substituciones epigenéticas de caliza; la dolomita está generalmente ausente de los oozes, los oozes constituyen los sedimentos formados orgánicamente y pueden dividirse en fangos calcáreos

(Globigerina y oozes pterópodos) y fangos silíceos (oozes de diatomáceas y radiolarios). No ha sido demostrada su precipitación química directa, sin embargo, se sabe que por medio del agua de mar penetra en las conchas de los organismos y algunos arrecifes de coral están formados en parte por dolomita. Generalmente se considera que las dolomitas sedimentarias son substituciones de oozes calcáreo en el fondo del mar. El teñido de superficies pulimentadas con la solución de Lemberg en donde demuestra que la dolomita está íntimamente intercalada con la caliza y es contemporánea de la misma. La magnesita es un carbonato de magnesio, y es un importante mineral industrial; la variedad sedimentaria se encuentra asociada a la sal y yeso, o pizarras y calizas y está formada por deposición de carbonato de magnesio junto con algo de carbonato de calcio a partir de las aguas concentradas de lagos salinos; al parecer, la deposición es provocada por la precipitación química con deshidratación subsiguiente, en estas condiciones el magnesio fue transportado en forma de sulfato de magnesio por aguas superficiales o subterráneas y que reaccionó con carbonato de sodio hasta dar hidromagnesita insoluble que se acumuló en forma de un precipitado relativamente puro, y sulfato de sodio que permaneció en solución junto con otras sales solubles.

Propiedades físicas

La coloración de las calizas ricas en calcio y las calizas dolomíticas son blancas cuando son puras, pero cambia de color entre el gris y el negro a consecuencia de las impurezas carbonosas que contienen; el óxido férrico da a la caliza color amarillento, rojo, pardo; los sulfuros tales como la pirita, la marcasita y la siderita alteran el color superficial de la roca al oxidarse bajo la influencia de los agentes atmosféricos, dando un color rojizo. Para la construcción de monumentos o la edificación, el color de la caliza es una propiedad importante. Las cales comerciales tienen color blanco o débilmente gris.

La resistencia de la caliza es una propiedad importante a la compresión, al aplastamiento que oscila entre 98.4 y 583.5 kg/cm^2 , la resistencia a la tracción no es tan importante y es más difícil de determinar, su variación es de 26 a 63 kg/cm^2 .

La densidad bruta de la caliza, es el peso de un decímetro cúbico, que varía según el contenido de hu-

medad, la textura y la porosidad de la roca. La caliza comercial secada al aire en las condiciones ordinarias tiene una densidad de 1.922 kg/dm³. En condiciones de humedad, la densidad bruta puede ser de 2.242 kg/dm³. La densidad real prescindiendo de los poros llenos de aire, oscila entre 2.2 y 2.9 kg/dm³. La caliza rica en calcio tiene una densidad de 2.65 a 2.75 kg/dm³; y las calizas dolomíticas de 2.8 a 2.9 kg/dm³.

El análisis espectral con rayos "X" ha revelado que todas las rocas calizas tienen textura cristalina. La textura uniforme suele especificarse para la roca de edificación y la monumental; para los usos industriales la textura no tiene importancia. La textura y la dureza de los minerales que acompañan a la caliza afectan a la dureza de la roca. La dureza de la caliza es de 2 a 3 en la escala relativa de dureza de Friedrich Mohs (1773-1839), esta es una propiedad importante en la roca de cantera, por lo general, las calizas se trabajan con bastante facilidad si no contienen minerales silíceos.

La composición química y las propiedades de la cal y la caliza dependen de la naturaleza y cantidad de las impurezas de la roca original. Las materias contaminadas se depositan simultáneamente con la caliza o entraron durante alguna fase posterior. La alúmina en combinación con la sílice está en la caliza principalmente en forma de arcilla, aunque pueden encontrarse otros silicatos de aluminio en forma de feldespato y mica. Cuando está en cantidades apreciables, la arcilla convierte una caliza rica en calcio en marga o en una arcillosa, que por calcinación dan cales hidráulicas. En contraste con las calizas que contienen de 5 a 10 por ciento de materiales arcillosos dan cales hidráulicas débiles; y las que contienen del 15 al 30 por ciento producen cales altamente hidráulicas.

La materia silícea contenida en las arcillas puede presentarse en estado libre, como arena, fragmentos de cuarzo y pedernal y en estado combinado como feldespato, mica, talco y serpentina; ésta impureza está en proporciones variables, aunque por lo general pequeño. Para la mayoría de las aplicaciones pueden desprejarse las cantidades pequeñas; sin embargo, el 5 por ciento o más de materia silícea en una caliza puede ser nociva para el rendimiento en la fabricación de la cal y para la calidad de la misma. A las temperaturas propias de la calcinación, la mayor parte de la sílice, en especial la que se halla en forma de partículas minúsculas (las partículas de sílice grandes como granos

gruesos de arena suelen permanecer inertes), reacciona con el óxido de calcio y produce silicatos fundidos; éstos productos vítreos se reúnen en el horno y obstruyen el paso del material, fenómeno que en los hornos relativos forma un anillo de silicato que se va ensanchando durante la rotación del horno. Además de ser una impureza, la materia silícosa es muy dura y nociva para las cales y las rocas destinadas a producir materiales de pulimento.

Las calizas metalúrgicas y químicas deben contener menos del 1 por ciento de alúmina y menos de 2 por ciento de sílice.

Los compuestos de hierro de una caliza son pocas veces nocivas para la cal, a menos que se necesite una cal muy pura. Normalmente, el hierro está en forma de limonita (hidróxido férrico) y pirita FeS₂. Los silicatos que contienen hierro no se descomponen.

Los compuestos de sodio y potasio están pocas veces en cantidad notable en la caliza y no son nocivas si no se desea una cal pura. Cuando están en proporciones pequeñas se volatilizan durante la calcinación; en ocasiones contiene materia carbonosa, pero tiene poca importancia para la cal resultante, ya que arde y se pierde durante la calcinación.

Los compuestos de azufre y los compuestos de fósforo (generalmente sulfatos y fosfatos) son impurezas nocivas en la cal y la caliza química. En los procesos metalúrgicos que exigen cal y caliza relativamente pura para fundente, esos componentes ácidos no deben estar en cantidades mayores de 0.05 por ciento de azufre y 0.02 por ciento de fósforo.

Muchas fábricas de cal reducen las impurezas de la cal cribando y seleccionando la roca caliza antes de calcinarla, puesto que por cada 1000 kilogramos de caliza sólo producen 560 kilogramos de cal viva, el porcentaje de impurezas en una cal viva es casi el doble del de la roca original.

Aplicaciones

Directa o indirectamente, es probable que la roca caliza y la cal se empleen en más industrias que ninguna otra sustancia natural; ambos materiales se usan mucho en la agricultura, en la edificación y en las industrias químicas. Hubo un tiempo en que se tenía la cal como material agrícola o de construcción; pero actualmente las ¾ partes del tonelaje anual de cal se emplea como compuesto químico básico en la industria. El encalado

de las tierras con caliza pulverizada y la cal estimula la producción del suelo, disminuyendo la acidez y proporcionando al suelo importantes nutrientes para las plantas. En la edificación o construcción, la caliza se usa como "piedra de dimensiones" (conocida como cantera), cortada en diferentes formas y tamaños para la construcción de muros y monumentos; en forma de piedra partida, se usa como balastro para ferrocarriles y como agregado para la formación del concreto (hormigón) y la construcción de caminos. La cal se usa en morteros para albañilería, en enlucidos del concreto, como agente estabilizador del suelo y en la construcción de caminos de tierra. La dolomita quemada e inerte se usa mucho como material refractario para revestimiento de hornos y hogares. Son aplicaciones químicas de la caliza: en procesos metalúrgicos, como fundente, en operaciones para fabricación de la pulpa de papel, en procesos de neutralización de ácidos y como relleno de muchos productos comerciales, en la fabricación del cemento en donde se usa un enorme tonelaje de caliza, en la fabricación de alambre y acero, en el tratamiento de minerales de oro y plata y en la refinación del cobre, el plomo; siendo el mayor consumidor de cal la industria del acero, que la usa por las propiedades básicas de la cal para eliminar las impurezas ácidas de las menas de hierro.

En la purificación del agua y para el tratamiento de las aguas residuales de las poblaciones e industrias, control de la contaminación atmosférica. Se mencionan otros usos tales como para la refinación del azúcar y el petróleo, en la fabricación del papel, hidróxido de sodio, vidrio, insecticidas, carburo de calcio, polvos de blanqueo, artículos de piel, barnices, magnesio.

Fertilizante

Las fábricas productoras de fertilizantes mixtos están usando cantidades crecientes de caliza pulverizada como relleno en sus productos. Este uso es completamente lógico, siendo que la caliza aplicada de esta manera satisface algunas de las necesidades de encalado de los agricultores, como relleno para fertilizantes se prefiere la caliza rica en calcio, ya que esta por su elevado contenido de calcio tiende a convertir el ácido fosfórico asimilable en la forma insoluble en citrato amónico. Las calidades ordinarias de fertilizantes se preparan de modo tal que no forman acidez. Sin embargo, en las fórmulas de las mezclas de los análisis altos que-

da poco espacio para incluir suficiente material neutralizante de cal. El uso de estas mezclas en suelos ácidos exige, el encalado del suelo como operación normal. Los elementos formadores de ácidos, responsables de la disminución del pH del suelo son azufre, calcio, un tercio de fósforo y la mitad del nitrógeno que contenga el fertilizante. Los materiales que tienen su potencial neutralizante en ácido y base balanceado son el nitrato de amonio, roca caliza, el superfosfato, el cloruro de potasio, el sulfato de potasio y el yeso; estos materiales no afectan el pH del suelo.

En la tabla se dan algunos materiales y cantidades que en combinación con el CaCO_3 , disminuyen el pH del suelo.

Material a Neutralizar. (100 kilogramos)	Kilogramos de CaCO_3 Requerido para la Neutralización
Amoníaco Anhidro	148
Sulfato de Amonio	110
Urea	84
Nitrato de Amonio	59
Fosfato Diamónico	64

Los 3.1 millones de toneladas de amoníaco anhidro que se usan en la actualidad para la aplicación directa requieren de 5.8 millones de toneladas de roca caliza para balancear la acidez potencial producida en el suelo por esta cantidad de amoníaco. Muchos suelos requieren 4 toneladas y otros hasta 13 toneladas de roca caliza por hectárea para corregir la acidez del suelo.

El arsenato de calcio se utiliza mucho como insecticida y como fungicida; otros insecticidas, como el arseniato de plomo, se usan con cal hidratada como portador y extendedor, se hace mención también que con cal se prepara el compuesto fungicida llamado sulfuro cálcico.

Encalado de suelos

El uso más importante de la caliza en la agricultura es el tratamiento de las tierras para neutralizar los ácidos del suelo y añadir los nutrientes calcio y magnesio, esenciales para las plantas; la pureza de la caliza agrícola es poco importante, ya que pueden usarse con éxito cualquier material calcáreo, incluso las impuras, para enmendar los suelos, siempre que se utilice cantidad suficiente que se compra tomando como base su equi-

valente en óxido de calcio, ya que el contenido de CaO (óxido de calcio) y MgO (óxido de magnesio), determinan la potencia neutralizante de la caliza. El factor más importante entre los que influyen en el precio y la conveniencia de la caliza agrícola es el grado de su finura. Generalmente se prefieren las formas de caliza más finamente pulverizadas, porque reaccionan más rápidamente que las fracciones más gruesas; tanto las calizas ricas en calcio como las calizas dolomíticas se usan extensamente en el encalado de suelos.

La caliza dolomítica tiene un precio ligeramente más alto por tonelada, porque su potencia neutralizadora es aproximadamente un 10 por ciento mayor que la de la caliza rica en calcio de una pureza comprobable. La mayor parte de la caliza agrícola es rica en calcio. A veces se aplica en las tierras cal hidratada o cal viva molida en lugar de caliza, porque la principal ventaja de la cal sobre la caliza es que neutraliza los ácidos del suelo con mayor rapidez y tiene mayor valor neutralizante por tonelada; sin embargo, la caliza es más barata y tiene un poder neutralizante mayor por peso.

Piensos, alimento seco para animales

En los últimos años se ha observado una tendencia creciente al uso más intenso de suplemento minerales para enriquecer y fortalecer los numerosos tipos de alimentos orgánicos para animales. El calcio es necesario a los animales en cantidades mayores que ningún otro mineral; la roca caliza rica en calcio pulverizada proporciona calcio fácilmente asimilable de una manera muy económica y es el portador ideal para los otros elementos, entre ellos los oligoelementos, que constituyen un suplemento mineral; en las industrias, las especificaciones exigen caliza finamente molida que pase de 100 mallas en proporción de por lo menos 95 por ciento y tiene que ser también lo bastante pura, además de contener poca sílice y poca alúmina, el contenido de flúor y arsénico tiene que ser sumamente bajo.

La mayoría de las arenas suministradas a las aves son de origen calcáreo cuya ventaja es la asimilación de gran parte del calcio, en ocasiones es posible hacer estos materiales partiendo de rocas graníticas. Las gallinas necesitan generalmente arenas con tamaño de 6 milímetros de diámetro; los pavos consumen un tamaño mayor de los 6 milímetros de diámetro y los pollos exigen un tamaño entre los 3 y 5 milímetros de diámetro.

El arsenato de calcio se produce por medio de la reacción del cloruro de calcio, del hidróxido de calcio y del arsenato de sodio, o cal y ácido arsénico. Por lo general quedan restos de cal libre.

Construcción

Los usos que tiene la caliza con fines de construcción son: los agregados para hormigón y como componentes del concreto, la mayor parte del cual se hace con cemento, como los balastros para ferrocarriles cuyo tamaño comprende entre $\frac{3}{4}$ y $2\frac{1}{2}$ pulgadas de diámetro (7.6 a 63.5 milímetro) siendo el tamaño preferido para usarlo con el fin de mantener sus vías en buen estado, como piedra de relleno, los fragmentos de caliza irregulares de tamaños que varían entre 15 y 30 centímetros, son utilizados en la construcción de los vertederos de las presas, en la construcción de muelles y para rellenar los puntos bajos en terrenos o carreteras.

Curtientes

La fabricación del cuero por curtimiento de pieles es probablemente la industria más antigua del hombre. El procedimiento de curtir esas pieles se ha desarrollado empíricamente por la experimentación. Hoy después de miles de años, los métodos de curtir son todavía en gran parte empíricos. Sin embargo, actualmente se llevan a cabo estudios fundamentales de química de la piel y de los materiales curtientes, así como de la microbiología y de otras ciencias relacionadas con la industria del cuero; las operaciones realizadas en una tenería suelen dividirse en dos grupos: operaciones preliminares y curtiembre propiamente dicha, las operaciones preliminares son clasificadas en corte de las pieles, remojo, encalado, depilación, descarnado, maceración y adobo; en el proceso de encalado casi todos los cueros se hacen sin el pelo de la piel, salvo las pieles de peletería y algunos cueros mecánicos. La depilación suele hacerse poniendo las pieles reblandecidas en un baño de cal hidratada al 10 y 12 por ciento, este porcentaje se basa en el peso de lote de pieles, se suelta el pelo en promedio de 5 a 8 días; para que se desprenda en menos tiempo, se añaden sulfuros, aminos o cianuros. La temperatura más óptima para el encalado es de 21°C., pero la gran mayoría de los curtidores prefieren una temperatura más baja de entre 10°C y 15°C. por otra parte si se permite

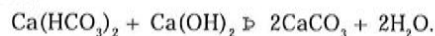
que la temperatura llegue a los 27°C. o más, puede producirse alguna digestión y pérdida de sustancia útil en la preparación del cuero.

Fabricación de azúcar

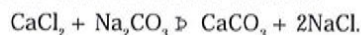
Las etapas del proceso para la fabricación del azúcar. Específicamente de los jugos cuyo proceso consta de la preparación de la caña para la molienda, extracción del jugo, purificación del guarapo, evaporación, centrifugación, empaquetamiento y almacenamiento; en la extracción del jugo, la caña se tritura y desmenuza mediante molido por dos rodillos, la cual pasa a otra serie de tres rodillos, llamados trapiche, por debajo de cada molino hay un recolector del guarapo, en el cual fluye el jugo exprimido, durante la purificación del guarapo que sale del trapiche siendo un líquido ácido, opaco y de color verdoso y que contiene impurezas solubles e insolubles, tales como tierra, proteínas, ceras, goma y materia colorante. El proceso usado para la mayor parte de estas impurezas se basa en el uso de la cal y un color que se llama clarificación o defecación. En la defecación simple, se añade lechada de cal al guarapo frío en cantidades (aproximadamente medio kilo de óxido de calcio por tonelada de caña), suficientes para elevar el pH al intervalo de 7.5 y 8.5, el guarapo con cal se bombea a través de calentadores, con una temperatura entre 90°C y 115 °C.; durante la refinación de azúcar, específicamente en la purificación existen varios procesos en donde se forma una especie de licor de la unidad de derretido antes de cristalizar el azúcar granulado; durante la clasificación como una primera etapa del proceso de purificación se utilizan tratamientos químicos adicionado de cal, fosfatación y carbonatación; durante el tratamiento con cal el licor de proceso, se "alcaliniza" hasta un pH neutro usando lechada de cal y calentada, por el método de carbonatación, el licor de proceso se calienta hasta 60°C y 80°C y se trata con cal hasta obtener un pH de 10 (0.03 a 0.8% de CaO en base sólida), se gasea dióxido de carbono y se calienta a 85 °C, para volver a gasear hasta que el pH disminuya a 8.4 y 9.0. Debido al gaseado en dos etapas, la carbonatación requiere dos clasificaciones, uno primario y uno secundario. La fuente de dióxido de carbono es un gas de combustión lavado. El precipitado de carbonato de calcio que se forma, atrapa a los materiales pigmentados, a los coloides y a algunos compuestos inorgánicos presentes.

Ablandamiento de aguas

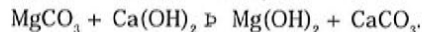
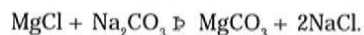
En las plantas de aplicación de colorantes, lavanderías y las instalaciones textiles, el agua de proceso debe ser blanda. Si sólo se dispone de agua dura, tendrá que tratarse para eliminar las sales de calcio o magnesio disueltas, siendo el sistema de ablandamiento más antiguo la adición de cal para precipitar CaCO_3 ; de esta forma:



Cuando existe dureza que es de carbonato, es necesario añadir carbonato de sodio.



El uso combinado de cal y carbonato de sodio se conoce con el nombre común de ablandamiento con cal-carbonato. Cuando el agua contiene magnesio se hace necesario proporcionar una alcalinidad cáustica en exceso, para poderlo precipitar como hidratado, ya que el carbonato es soluble:



Los procesos de ablandamiento cal-carbonato o sosa-carbonato se llevan a cabo en un precipitado de tipo de colchón de cieno o en un sedimentador, donde se van acumulando los lodos y el agua recién tratada va pasando a través de material precipitado; este proceso produce un tamaño de partícula más grande y la calidad del agua es más estable.

La gran mayoría de las compañías que suministran equipo para tratamiento de aguas, fabrican unidades para el proceso de contacto de colchón de cieno; en teoría, el proceso cal-carbonato puede reducir la dureza hasta en 30 ppm.

Tratamiento de agua de calderas

El funcionamiento económico de una caldera requiere un tratamiento de cal-carbonato en caliente para el agua que se le alimenta. Por consiguiente a medida que se evapora el agua, los sólidos de ésta se concentran y los gases atrapados en los sólidos pueden incorporarse al vapor o corroer las placas y los tubos a gran velocidad. Los depósitos en la caldera pueden causar un sobrecalentamiento de los tubos, resultando en explosiones y rupturas; también es posible que los tubos queden obstruidos por completo, mientras más alta sea la presión de operación de la caldera, más pura deberá ser el agua alimentada. Sin embargo una concentración de sólidos en la caldera superior a 3000 ppm puede pro-

ducir un vapor "húmedo", que requiere una gran frecuencia de purgas y como consecuencia, pérdidas de calor. En la utilización de calderas de baja presión, el proceso de tratamiento cal-carbonato en caliente, más un tratamiento interno, suele ser suficiente. La química del procedimiento cal-carbonato en caliente es la misma que el del proceso en frío. Sin embargo, las reacciones son más rápidas y puesto que las solubilidades en puntos cercanos al de ebullición son más bajas, el proceso en caliente puede reducir la dureza hasta 20 ppm. El tratamiento interno en las calderas puede reducir la dureza a "cero", por medio de fosfatos que precipitan a los materiales formadores de incrustaciones en forma de lodos de fosfato insolubles, que se eliminan durante el purgado.

Distribución y perspectivas en la región Mixteca Oaxaqueña

Con los trabajos de Asesorías Geohidrológicas y de exploraciones mineras realizadas por el que suscribe en la región de la Mixteca Oaxaqueña se ha realizado una estimación preliminar de reservas potenciales de rocas calizas en 19 lugares, considerando las dimensiones de los bancos, así como de sus características físicas y estructurales, la mayor parte de estos yacimientos considerados como No-Metálicos, se pueden apreciar en la sección esquemática realizada desde el poniente de la población de Putla de Guerrero hasta el oriente del poblado de Teotitlán y en gran parte a lo largo y ancho de la cuenca de Tlaxiaco, Oaxaca, en donde se han encontrado gruesos espesores de rocas calizas de plataforma con anhidrita en la base por ejemplo en los pozos Teposcolula 1 y Yucundá 1 (Yucudá 1), reportados por petróleos mexicanos en el año de 1972. Esta información del Subsuelo es correlacionable con los que proviene de pozos perforados en Yucatán, Campeche y Tabasco, en donde permiten establecer que esta parte permaneció en condiciones estables a partir del Cretácico Inferior, lo que dio lugar a los grandes espesores de rocas carbonatadas y evaporíticas que alcanzan hasta los 1500 metros de espesor y cuya relación con rocas de tipo nerítico o batial, indican que las condiciones geológicas estaban relacionadas a masas arrecifales de una posible edad Jurásica.

Se identifica la serie calcárea y entre paréntesis sus reservas potenciales en millones de toneladas las que afloran en las inmediaciones de los poblados: Santa Ca-

tarina Ocotlán (19.584), San Pedro Teposcolula (9.729), aflora también ampliamente en la región de Tlaxiaco en los alrededores del cerro de la Virgen (3.264), Sierra Ocotepec (2.448), en el mogote de los Ramírez (14.688), sobre el Río San Isidro (14.28), en el poblado Cañada de Morelos (14.688), San Martín Palo Solo (19.584), Guadalupe Gavillera (39.168), Santa Catarina Río Delgado (7.834), los Laureles Diuxi (41.779), Yosonduche (40.8), Santiago Juxtlahuaca (11.664), Santo Domingo Tonalá (40.8), San Miguel Tlacotepec (17.408), San Miguel Peras (16.32), Santa María Calihualá (49.504), Guadalupe del Recreo (4.08) y Zapotitlán Lagunas (9.140). Que consta exclusivamente de una sucesión de estratos de caliza color gris, gris claro a oscuro y blanquecina a la intemperie, con estratificación de hasta 1.5 metros de espesor, aparecen algunas capas dolomitizadas y otras que contienen rudistas, braquiópodos gasterópodos y abundante estructura oolítica, parcialmente recristalizada, miliólidos y pelecípodos con lentes y nódulos de pedernal de color negro. Se identifican por formar altos topográficos abruptos y exhiben una topografía cársica, el espesor total se estima en 1500 metros, también se considera como de facies de plataforma que se trata de una secuencia de rocas carbonatadas depositadas en una plataforma continental, correspondiendo en una forma muy generalizada en alternancias de mudstone-wackstone y en ocasiones a packstone-greistone de color gris a gris claro, con abundante microfauna y pelecípodos, recristalizados con algunas inclusiones de dolomitas de color gris a gris oscuro estratificadas en capas de 10 a 15 centímetros dentro de estos cuerpos calcáreos y presencia de yesos que corresponden probablemente a pequeños cambios de ambientes de depósitos comprobados por la interestratificación de calizas de 20 centímetros de espesor, esto permite situarlo en el albiano y cenomaniano. Es interesante mencionar que las calizas van cambiando de litología en el curso aguas abajo del Río Balsas de rocas de tipo plataforma a rocas de tipo de cuenca, estas últimas con evidencias de vulcanismo que indica facies de un eugeosinclinal, el espesor es de unos 450 metros.

Las características estructurales principales se ubican de modo general en los terrenos como en los complejos metamórficos y en la cubierta de las rocas sedimentarias, que presentan formas simétricos y asimétricos cuyos ejes de pliegues se orientan hacia el norte y noroeste de hasta unos 15 kilómetros de longitud.

La roca caliza, en virtud de su extensa distribución se consume en mayores tonelajes que ninguna otra roca extraída de canteras o minas. La producción de caliza para todas las aplicaciones (incluyendo la fabricación de cemento y cal) tiende actualmente un aumento de la producción de caliza y todos los tipos de cal a medida que se extienden los usos en las industrias y se les encuentran nuevas aplicaciones. Las canteras de rocas caliza química de buena calidad y de caliza metalúrgica se están agotando rápidamente. Para los yacimientos de rocas calizas localizados en la región de la Mixteca Oaxaqueña, es posible hacer su interpretación geológica, mediante un mapeo de semidetalle complementado con análisis químicos, que es el reto actual ❶

Bibliografía

C. ZAPFFER.

1931 Deposición catalítica del manganeso a partir de una solución de agua. *Econ. Geol.* 26: 799-832.

CÁRDENAS V. J. Y BAUTISTA, O.

1965 Geología regional y yacimientos minerales de una porción de la Mixteca Oaxaqueña, p213 inédita CRNNR.

C. S. FOX.

1938 *Min. Geol. And Met. Inst. India Trans.* 34: 98-210. *Mineral Development in Soviet Russia*, Minerales de manganeso, yeso y hierro.

E. ECKEL.

1941 *Iron Ores, Their Occurrence, Valuation and Control*, Diferentes depósitos residuales. McGraw-Hill, Nueva York.

FRIES, C. RINCÓN, C., SOLORIO J., SCHMITTER, E, CSERNA, Z.

1970 Una edad radiométrica ordovísica de Totoltepec, estado de Puebla, México, D. F. *Sociedad Geológica Mexicana. Libro Guía de la Excursión México-Oaxaca*, p164-166.

GEORGE T. AUSTIN.

1990 *Manual de procesos químicos en la Industria*.

JAMES A. KENT.

1984 *Manual de Riegel de Química Industrial*.

KIRK R. E. Y OTHMER.

1990 *Enciclopedia de Tecnología Química. Tomo 3 y 6*.

LÓPEZ RAMOS E.

1981 *Geología de México. Tomo III. Segunda edición*.