

Análisis Comparativo de Métodos de Ensayo para la Determinación de Calcita en Rocas Carbonatadas (calizas) provenientes del Río Mensanguime, Morona Santiago, Ecuador

Comparative Analysis of Testing Methods for the Determination of Calcite in Carbonate Rocks (Limestones) from the Mensanguime River, Morona Santiago, Ecuador

**Francisco Javier Iturra Moreno¹, Cristhian Yovanni Feijoo Loayza¹,
Edwin Fernando Gallardo Vargas¹, Michelle Carolina Mármol Villarruel²,
Ana Belén Lozada Miniguano³, Luis Eduardo Granda Suasnavas⁴**

¹ Instituto de Investigación Geológico y Energético. Quito- Ecuador. E-mails: francisco.iturra@geoenergia.gob.ec; cristhian.feijoo@geoenergia.gob.ec; edwin.gallardo@geoenergia.gob.ec

² Consultora Independiente. Quito-Ecuador. E-mail: michellecarolina16@outlook.com

³ Consultora Independiente. Quito- Ecuador. E-mail: ana.lozada@uclouvain.be

⁴ Consultor Independiente. Quito- Ecuador. E-mail: luisedugranda@gmail.com

ISSN: 2661-6998



Fecha de recepción: : 16-10-2024

Fecha de aceptación: 18-09-2025

Resumen

Los afloramientos de calizas y lutitas calcáreas interestratificadas de la Formación Napo (Cretácico), expuestos a lo largo del río Mensanguime, plantean un reto analítico para cuantificar con exactitud su contenido de carbonatos. Este estudio evalúa siete métodos de laboratorio, calcinación, titulación directa e indirecta, lavado ácido, fluorescencia de rayos X por dispersión de longitud de onda (WD-XRF), espectrometría de absorción atómica (AA) y espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), y utiliza la difracción de rayos X (DRX) para confirmar la mineralogía carbonatada. Las pruebas estadísticas (Shapiro–Wilk) demostraron que los resultados siguen una distribución normal. Se plantea la importancia de considerar las fuentes de incertidumbre asociadas a cada técnica, así como su viabilidad técnica y económica para escoger las técnicas de caracterización de carbonatos en matrices geológicas complejas.

Palabras clave: Calcita, Calcio, Carbonatos, métodos indirectos.

Abstract

Outcrops of interbedded limestones and calcareous shales of the Napo Formation (Cretaceous) exposed along the Mensanguime River pose an analytical challenge for accurately quantifying their carbonate content. This study compares seven laboratory methods, calcination, direct and indirect titration, acid washing, wavelength-dispersive X-ray fluorescence (WD-XRF), atomic absorption spectrometry (AA), and inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES), and uses X-ray diffraction (XRD) to confirm the carbonate mineralogy. Statistical tests (Shapiro–Wilk) showed that the results follow a normal distribution. The findings underscore the need to consider the uncertainty sources specific to each technique, as well as their technical and economic feasibility, when selecting the optimal protocol for characterizing carbonates in complex geological matrices.

Keywords: Calcite, Calcium, Carbonates, indirect methods.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Importancia geológica de la Calcita

La calcita, cuya fórmula química es CaCO_3 , es uno de los minerales más comunes y extensamente distribuidos en la corteza terrestre. Es el compuesto principal presente en rocas carbonatadas, en particular en las calizas y los mármoles. Su presencia y abundancia tienen una amplia variedad de implicaciones geológicas que han sido objeto de estudio durante décadas.

Las formaciones de calcita en las rocas sedimentarias proporcionan información valiosa sobre las condiciones ambientales pasadas, como la temperatura y la química del agua. Su análisis posibilita la reconstrucción de paleoclimas y ambientes deposicionales, lo cual resulta esencial para comprender la evolución geológica y las variaciones ambientales a lo largo de la historia [1], [2], [3]. La presencia de calcita desempeña un papel fundamental en los procesos diagenéticos al influir en la porosidad y permeabilidad de las formaciones rocosas. Esto influye directamente en la calidad de los depósitos de petróleo y gas natural, ya que determina la capacidad de almacenamiento y flujo de estos recursos en las formaciones geológicas [1]. En el marco del ciclo global del carbono, la formación y disolución de calcita tienen una función crucial en el control de los niveles de dióxido de carbono en la atmósfera, lo que impacta en el clima a largo plazo [4], [5]. La calcita se disuelve en agua ligeramente ácida, lo que favorece la creación de paisajes kársticos. Estas tierras contienen numerosas cuevas y sumideros, los cuales constituyen fuentes fundamentales de agua subterránea en diversas zonas del planeta [4].

1.2. Importancia económica y ambiental

La industria de la construcción depende en gran medida de la calcita, que es un elemento fundamental en la fabricación del cemento y la cal, dos materiales esenciales en la edificación de la infraestructura contemporánea. Además, se emplea como material de relleno en plásticos, pinturas y papel por sus propiedades ópticas [5].

La proporción de carbonatos combinados en la mayoría de las calizas comerciales es de un 90 % o más. La caliza es la materia prima básica para la fabricación del cemento Portland, que es un producto obtenido por la mezcla interna de calizas, arcillas y otros materiales, en

cuya composición entran SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3 como componentes básicos, y posteriormente la cocción de la mezcla hasta la sintetización, seguida de la molienda del producto resultante, con una pequeña adición de yeso a un grado de finura elevado [6].

En el tratamiento de aguas, la calcita se emplea para neutralizar sustancias ácidas y eliminar impurezas. Esta característica es fundamental en el proceso de restauración de cuerpos de agua que han sido contaminados [5]. La habilidad de la calcita para neutralizar ácidos la posiciona como un elemento fundamental en la restauración de suelos y aguas contaminadas con ácidos, un problema frecuente en la industria minera y otras industrias [4], [7]. La explotación de estos recursos no solo tiene un impacto económico directo, sino que también, trae beneficios significativos a nivel nacional como la reducción de las importaciones de materias primas, ahorro de divisas, desarrollo de nuevas fuentes de empleo, mejoramiento de la calidad de vida de las comunidades localizadas en los sectores de minado y tributos para el fisco y organismos seccionales.

1.3. Descripción de la muestra de caliza estudiada

En el marco del proyecto de Investigación Geológica y Disponibilidad de Ocurrencias de Recursos Minerales en Territorio Ecuatoriano, que ejecuta el Instituto de Investigación Geológico y Energético (IIGE) desde el año 2014, el grupo Geología Económica realizó el levantamiento de información geológica de ocurrencias minerales no metálicas en la provincia de Morona Santiago. En ese contexto, se tomaron muestras de rocas carbonatadas (calizas) en los márgenes del río Mensanguime, una de ellas corresponde al código DA1-00084-M1, la cual es objeto del presente estudio. El acceso a este río se facilita mediante carreteras de segundo orden que conectan con la Troncal Amazónica E45, una de las principales vías de la región amazónica ecuatoriana.

Los afloramientos en el río Mensanguime son significativos por la presencia de calizas negras y calizas fosilíferas (coquinas), intercaladas con lutitas calcáreas y lutitas de grano fino oscuras. Estas rocas pertenecen a la Formación Napo, que data del Cretácico y es reconocida por su importancia en la historia geológica del Ecuador, especialmente en el contexto de la cuenca amazónica [8], [9].

Las rocas carbonatadas se muestran en forma de estratos que presentan una orientación definida, con

una dirección de 332°/28° y en otros sectores una dirección de 305°/60°. Estas variaciones en la inclinación de las capas indican procesos tectónicos que han afectado la disposición original de los sedimentos. Este sitio es clave para estudios geológicos y paleontológicos, proporcionando información valiosa sobre los ambientes marinos del pasado en la región amazónica durante el Cretácico, Anexos 1 y 2.

1.4. Determinación de calcita en rocas

La determinación precisa de la cantidad de calcita en rocas es crucial para varias aplicaciones.

La medición de la cantidad de calcita es útil para reconocer reservas minerales y analizar la calidad de los yacimientos de hidrocarburos, lo cual resulta esencial para el sector energético [1], [5]. El estudio de la calcita resulta beneficioso en investigaciones ambientales [10], tales como la medición de la acidez del suelo y la capacidad de retención de carbono en diversos ecosistemas [5], [11].

La presencia de calcita tiene un impacto significativo en las características mecánicas de las formaciones rocosas. Por tanto, en el ámbito de la construcción, resulta fundamental llevar a cabo un análisis detallado de este mineral para asegurar la estabilidad y seguridad de estructuras importantes como túneles y presas [2].

En este sentido, el presente trabajo compara la precisión, repetibilidad y aplicabilidad operativa de siete métodos de laboratorio comúnmente empleados para estimar el contenido de carbonato de calcio (expresado como CaCO_3) en rocas carbonatadas: calcinación (LOI alta temperatura), titulación directa, titulación indirecta, lavado ácido gravimétrico, fluorescencia de rayos X (WD-XRF), espectrometría de absorción atómica (AA) e ICP-OES. Adicionalmente, se aplica difracción de rayos X (DRX) para verificar las fases minerales carbonatadas presentes y apoyar la interpretación de los resultados químicos.

1.5. Métodos de determinación de calcitas

Los procedimientos evaluados incluyen enfoques operacionalmente directos al fraccionamiento carbonatado de la muestra (pérdida de masa por calcinación; consumo ácido en titulaciones; pérdida de masa por lavado ácido), así como técnicas indirectas elementales que miden la concentración total de calcio (WD-XRF, AA, ICP-OES), la cual se convierte estequiométricamente a CaCO_3 asumiendo que todo el Ca se encuentra como calcita u otros carbonatos.

El análisis por calcinación, determina la cantidad de carbonato de calcio al medir la pérdida de peso de la

muestra expuesta a una alta temperatura. El carbonato de calcio se descompone en un rango de temperatura de entre 500 °C - 800 °C, cada matriz requiere de un tiempo y temperatura específica dependiendo de otros componentes que pudiera contener la muestra [12], [13], [14]. Este método no diferencia entre los distintos tipos de carbonatos, como la calcita, la dolomita y la siderita [5], [15]. En muestras de roca el paso de calentamiento intermedio (~500 °C - 550 °C) usado rutinariamente en sedimentos para remover materia orgánica se considera aquí solo como pre-tratamiento opcional; ya que, para la roca estudiada, no se ha encontrado pérdidas a esa temperatura y la cuantificación de carbonatos se basa en la pérdida de masa asociada a la descarbonatación a ≥ 800 °C.

En la titulación directa, se añade una solución de ácido clorhídrico a la muestra. El ácido reacciona estequiométricamente con el carbonato presente en la muestra. Se considera como punto final de la titulación cuando cesa la liberación de dióxido de carbono [16].

La titulación indirecta es un método convencional para medir carbonatos en sedimentos. La reacción entre el carbonato y un exceso de ácido clorhídrico se realiza inicialmente para prevenir una disolución incompleta, seguida por una retro-titulación del ácido remanente con una solución estándar de hidróxido de sodio. La cantidad de base consumida indica la proporción de carbonato presente en el sedimento [12].

El ensayo de lavado ácido es una técnica utilizada para el análisis de carbonatos en rocas y sedimentos. Este método implica la reacción de los carbonatos presentes en la muestra con un ácido fuerte, como el ácido clorhídrico (HCl). Al agregar el ácido, los carbonatos reaccionan liberando dióxido de carbono (CO_2). Luego de lo cual, se procede a un proceso de filtrado y lavado con agua desionizada al cloruro de calcio en solución, que se formó de la reacción anterior. La disminución de la masa de la muestra indica la cantidad de carbonato que se disolvió [17].

La absorción atómica ofrece una gran exactitud en la identificación de calcio en calcitas, sin embargo, necesitan que se realice una preparación meticulosa de las muestras y se utilicen equipos especializados [5], [18]. Permite evaluar la concentración tanto de calcio como de magnesio y otros elementos con la misma preparación química [12].

El espectrofotómetro de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente es ampliamente empleado para la determinación cuantitativa de calcio y magnesio en carbonatos, gracias a su elevada sensibilidad y exactitud. Además, la técnica tiene la capacidad de analizar varios elementos presentes en la muestra al mismo tiempo [19].

En la fluorescencia de rayos X (WD-XRF) se emplea la radiación de rayos X para excitar los átomos presentes en la muestra y así, poder medir la emisión secundaria, lo que permite identificar y determinar la cantidad de elementos como el calcio. Este método posibilita la medición de la presencia de calcita al detectar la presencia de calcio y otros elementos relacionados [20]. No es adecuada para analizar elementos en concentraciones bajas y necesita equipos costosos [2], [4].

La técnica de difracción de rayos X (XRD) se ha establecido como un procedimiento de análisis cualitativo para la identificación de diferentes tipos de minerales. Además, se ha utilizado para realizar un análisis semi-cuantitativo de carbonatos, dado que la intensidad del pico correspondiente a un mineral en particular guarda relación con su contenido relativo en la muestra. La naturaleza semi-cuantitativa se debe a las restricciones en la identificación de minerales con baja presencia [12], [21], [22].

En este estudio la DRX se empleó principalmente para verificación cualitativa de fases mineralógicas (calcita, cuarzo, moscovita, clinocloro, etc.) y para una estimación semi-cuantitativa limitada por el modelo de refinamiento Rietveld. Por tanto, los porcentajes DRX se interpretan como aproximaciones empleadas para respaldar la asignación de calcio a la fase carbonatada en los métodos elementales.

2. METODOLOGÍA

En el presente estudio se realiza una comparación de siete metodologías para la determinación del carbonato de calcio. Los procedimientos incluyen: Análisis por calcinación, Titulación Directa, Titulación Indirecta, Lavado ácido, Fluorescencia de Rayos X (XRF), Absorción Atómica (AA) y Espectroscopía de Emisión Óptica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES). En todas las corridas analíticas se incluyó un material de referencia certificado (MRC) de carbonato de calcio (FLUKA®, pureza 99,93 %, lote LRAA0353).

Para la interpretación de los resultados se debe considerar que la Fluorescencia de Rayos X, la Absorción Atómica y la Espectroscopía de Emisión Óptica con Plasma Acoplado Inductivamente proporcionan concentraciones de Ca total; la conversión a CaCO_3 asume que el Ca se encuentra en carbonatos. Si parte del Ca reside en silicatos o fosfatos, se sobreestimarán el contenido de carbonato. Esta limitación motivó la inclusión de DRX

Además, se llevó a cabo evaluaciones para contrastar diversos materiales destinados al proceso de trituración y pulverización, tales como: tungsteno, acero y zirconio.

La selección del método apropiado para identificar la calcita está condicionada por aspectos como la exactitud necesaria, la naturaleza de la muestra, los medios disponibles y el uso que se dará a los datos [23]. Es esencial realizar una comparación exhaustiva de los métodos mencionados para elegir la técnica más adecuada. Así como, buscar técnicas que permitan obtener trazabilidad metrológica para poder comparar los resultados [24].

2.1. Granulometría

La muestra fue sometida a un proceso de trituración primaria (<5 mm), molienda secundaria (<2 mm), pulverización en molino de anillos/material (tungsteno/acero/zirconio) hasta <75 μm , homogenización por cuarteo tipo riffle y submuestreo.

2.2. El Análisis por calcinación

Se realizó un análisis preliminar para determinar la temperatura y el tiempo óptimo para la calcinación completa de la muestra. Se utilizó un aproximado de 1 gramo de muestra para cada determinación. Primero se analizaron seis (6) repeticiones independientes de muestra triturada y pulverizada en cámaras de tungsteno, acero y zirconio y, dos estándares a 500 °C por diez (10) minutos, enfriadas, pesadas y sometidas a 800 °C por dos horas; luego, seis (6) repeticiones independientes de muestra triturada y pulverizada en cámaras de tungsteno, acero y zirconio y, dos estándares a 500 °C por diez (10) minutos, enfriadas, pesadas y sometidas a 1 000 °C por dos horas. Finalmente diez (10) repeticiones independientes de muestra y dos estándares a 1 000 °C por tres horas. El paso a 500 °C es normalmente aplicado en sedimentos con el fin de eliminar carbono orgánico y no es especialmente útil en rocas [12].

$$\text{CO}_3(\%) = \frac{M_2 - M_3}{M_2 - M_1} \times 227,27 \quad (1)$$

Donde M_1 es la masa del crisol vacío, M_2 es la masa del crisol y la muestra, M_3 es la masa de crisol más muestra calcinada.

La ecuación (1) representa el modelo matemático utilizado para calcular la cantidad de carbonato a través del ensayo de calcinación. Este ensayo se basa en la descomposición térmica del carbonato de calcio (CaCO_3) en óxido de calcio (CaO) y dióxido de carbono (CO_2) a altas temperaturas.

2.3. Titulación Directa

Para este ensayo, se añadió ácido clorhídrico 1 M a la muestra. Se considera como punto final de la titulación cuando cesa la liberación de dióxido de carbono [16]. Se utilizó una cantidad aproximada de 0,5 gramos de muestra para cada medición. Se examinaron diez (10)

repeticiones independientes de la muestra y dos repeticiones de un estándar de carbonato de calcio.

$$CO_3(\%) = \frac{Vt \times M \times fc \times PM}{10 \times n \times m} \quad (2)$$

Donde Vt es Volumen de la solución titulante, M es la molaridad de la solución titulante, fc es el factor de corrección, PM es el peso molecular del carbonato, n es el número de moles del titulante que intervienen en la reacción, m es el peso de la muestra.

La ecuación (2) representa el modelo matemático utilizado para calcular la cantidad de carbonato en una muestra mediante el ensayo de titulación directa. Este método se basa en la reacción entre los carbonatos y un ácido fuerte, ácido clorhídrico (HCl), donde el ácido reacciona con los carbonatos liberando dióxido de carbono (CO₂). La cantidad de ácido consumido se usa para calcular el contenido de carbonato en la muestra.

2.4. Titulación indirecta

Se realizaron diez (10) repeticiones independientes de la muestra y dos (2) de un estándar. Se pesó 1 g de cada muestra, se agregó 25 mL de ácido clorhídrico 1 N y se tituló con hidróxido de sodio 1 N usando verde bromocresol, ya que otros indicadores se veían interferidos por la fracción de la muestra y no se podían apreciar su punto final.

$$CO_3(\%) = 5 * \frac{V_{TotalHCl} - V_{HClsinrx}}{M_{muestra}} \times Conc_{HCl} \quad (3)$$

La ecuación (3) representa el modelo matemático utilizado para calcular la cantidad de carbonato mediante el ensayo por titulación indirecta. En este método, se agrega un exceso de ácido fuerte (como HCl) a la muestra para asegurarse de que todos los carbonatos reaccionen; y luego, el exceso de ácido no reaccionado se titula con una base, generalmente hidróxido de sodio (NaOH).

2.5. Lavado ácido

Se realizaron diez (10) repeticiones independientes de la muestra y dos (2) del estándar. Se pesó 1 g de la muestra para cada repetición, y se añadieron 50 mL de HCl 1 M. A continuación, la muestra se filtró utilizando un sistema de filtración al vacío, con la ayuda de un filtro previamente pesado. Posteriormente, los filtros se lavaron con agua para eliminar los residuos de los materiales solubles. Los filtros se secaron a 110 °C durante dos (2) horas y se determinó su peso final.

$$CO_3(\%) = \frac{M_1 + M_2 - M_3 - M_4}{M_5} \times 100 \quad (4)$$

Donde M₁ es el peso de la muestra, M₂ es el peso del filtro seco, M₃ es el peso de la muestra con el filtro lavado, M₄ es el peso del desgaste del filtro por el ácido y M₅ es el peso de la muestra.

La ecuación (4) representa el modelo matemático utilizado para calcular la cantidad de carbonato por el ensayo de lavado ácido. Este modelo toma en cuenta la masa inicial de la muestra, la cantidad de ácido clorhídrico utilizada, y la masa final después de la filtración y secado. El cálculo se basa en la pérdida de masa tras la disolución de los carbonatos por el ácido, lo que permite estimar la cantidad de carbonato presente en la muestra.

2.6. Absorción Atómica (AA)

Se realizaron diez (10) repeticiones independientes de la muestra. Se realizó una digestión ácida con cuatro ácidos; y, posterior lectura en un Espectrofotómetro de Absorción Atómica Perkin Elmer Aanalyst 400, usando el software WinLab32 para el manejo y cuantificación.

$$CO_3(\%) = \frac{Cc \times Vaf}{Ws} \times fc \quad (5)$$

Donde Cc es la concentración en la curva de calibración, Ws el peso seco de la muestra, Vaf es el volumen de aforo y fc son los factores de dilución aplicados.

La ecuación (5) representa el modelo matemático usado para calcular la cantidad de carbonato por el ensayo por Absorción atómica.

2.7. Espectroscopía de Emisión Óptica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES)

Se realizaron diez (10) repeticiones independientes de la muestra. Se realizó una digestión ácida con cuatro ácidos; y, posterior lectura en un Espectrofotómetro óptico de emisión con plasma inductivamente acoplado ICP-OES Perkin Elmer 8 300.

$$CO_3(\%) = \frac{Cc \times Vaf}{Ws} \times fc \quad (6)$$

Donde Cc es la concentración en la curva de calibración, Ws el peso seco de la muestra, Vaf es el volumen de aforo y fc son los factores de dilución aplicados.

La ecuación (6) representa el modelo matemático usado para calcular la cantidad de carbonato por el ensayo por ICP-OES.

2.8. Fluorescencia de rayos X (XRF)

Se prepararon cuatro (4) repeticiones independientes y una estándar. Se aplicó la fusión por perlado. La lectura se realizó mediante el espectrómetro de fluorescencia de rayos X WD-XRF S8 Tiger, y el software Spectra Plus.

$$CaCO_3(\%) = \frac{\%CaO}{56} \times 100 \quad (7)$$

La ecuación (7) representa el modelo matemático usado para calcular la cantidad de carbonato por el ensayo por fluorescencia de rayos X.

2.9. Difracción de rayos X (DRX)

Se procedió a determinar las fases cristalinas presentes de la muestra de un estándar de calcita, de una muestra de calcita y la muestra con un pre-tratamiento ácido.

El difractograma se adquirió con tubo de cobre (Cu K α) operado a 40 kV y 40 mA. El barrido se efectuó entre 4 y 75 °2 θ , utilizando un paso de 0,011 °2 θ y un tiempo de conteo de 77,5 s por paso. La identificación cualitativa de las fases minerales se realizó con el software EVA®, mientras que la estimación semi-cuantitativa se obtuvo en TOPAS®, aplicando un límite de cuantificación del 1 % y sin corrección para fases amorfas.

2.10. Tratamiento de datos

Se verificó la distribución de cada conjunto de resultados mediante la prueba de normalidad de Shapiro–Wilk ($\alpha = 0,05$). Todos los grupos mostraron ajuste a una distribución normal. Confirmada la homogeneidad de varianzas y la pertenencia de los datos a una misma población, se aplicó un análisis de varianza (ANOVA de una vía). Además, se estimó la incertidumbre de medición, obteniendo el intervalo dentro del cual se encuentra el valor verdadero con un nivel de confianza del 95 %.

La incertidumbre se estimó siguiendo la Guía Eurachem/CITAC CG-4 Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. Para cada técnica se definió un modelo matemático específico y, mediante un diagrama de Ishikawa, se identificaron todas las fuentes que contribuyen a la incertidumbre. Se calculó la contribución individual de cada fuente, u_x , también denominada incertidumbre estándar, como paso previo a la combinación y expansión de la incertidumbre global del método.

Se consideraron los siguientes aportantes por técnica: Calcinación: Equipo, pesaje y precisión del método;

Titulación indirecta: Pesaje, alícuotas y precisión del método; Titulación directa: Pesaje, titulación y precisión del método; Lavado ácido: Pesaje, alícuotas, equipo y precisión del método; Fluorescencia de rayos X: Equipo, pesaje, fundición, y precisión del método; Absorción Atómica: Equipo, volumen, pesaje, diluciones y precisión del método.

Conforme a la guía Eurachem/CITAC CG-4, se evaluaron de forma independiente los componentes de incertidumbre Tipo A (derivadas de la varianza experimental: repetibilidad y reproducibilidad) y Tipo B (asociadas a patrones, certificados, especificaciones del fabricante y factores de corrección). Para los métodos instrumentales se incluyó, además, la incertidumbre de la función de respuesta. Todas las contribuciones se expresaron como incertidumbres estándar y se propagaron, mediante el modelo de sensibilidad apropiado, para obtener la incertidumbre estándar combinada. Finalmente, se calculó la incertidumbre expandida U aplicando un factor de cobertura k de 2,0 correspondiente a un nivel de confianza del 95,5 %.

3. RESULTADOS

3.1. Comparación de los métodos

Los datos de la Tabla 1 muestran que, en la muestra, el contenido estimado de CaCO₃ aumenta de manera sistemática al incrementar la temperatura y, en menor medida, al prolongar el tiempo de residencia. En contraste, la Fig. 1 revela que en el patrón estándar, libre de efecto matriz, el incremento depende, sobre todo, del tiempo y no tanto de la temperatura.

Tabla 1: Resultados del ensayo de calcinación variando Temperatura y tiempo. Para repeticiones independientes de muestra.

	Contenido CaCO ₃ (%)		
	T= 800 °C / t=2 h	T= 1 000 °C / t=2 h	T= 1 000 °C / t=3 h
Promedio	85,39	89,22	90,15
RSD	0,82	0,86	0,14

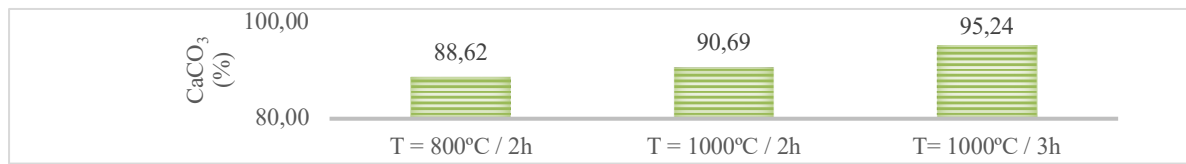


Figura 1: Resultados promedio del ensayo de calcinación variando Temperatura y tiempo. Para repeticiones independientes de una estándar.

Los resultados de la Tabla 2 permiten perfilar el desempeño de cada técnica del siguiente modo: calcinación, ofrece una precisión sobresaliente gracias a la estabilidad del horno y presenta una óptima relación costo, tiempo, exactitud. La titulación indirecta muestra un ligero sesgo negativo y una precisión moderada, afectada por los pasos manuales que elevan la incertidumbre. La titulación directa produce valores comparables, pero con menor incertidumbre expandida, debido a un control volumétrico más sencillo. El lavado ácido arroja la mayor media de CaCO₃ y buena precisión, aunque su

incertidumbre se amplía por la filtración y la posible pérdida de finos. La WD-XRF destaca por la menor incertidumbre expandida y por ser un método rápido y no destructivo. La absorción atómica (AA) presenta la incertidumbre más alta, atribuible a las diluciones y a interferencias espectrales; finalmente, el ICP-OES brinda una media que coincide con la del lavado ácido, si bien aún requiere cuantificar su incertidumbre expandida. Todos los datos primarios de los análisis cuantitativos se encuentran en el Anexo N° 3 (Tablas 5–13).

Tabla 2: Resultados cuantitativos de las distintas técnicas de ensayo a muestras.

	Calcinación (%)	Titulación Indirecta (%)	Titulación directa (%)	Lavado ácido (%)	Fluorescencia de rayos X (%)	Absorción Atómica (%)	ICP-OES (%)
Promedio	90,15	88,05	88,61	91,49	89,32	88,34	91,49
RSD	0,14	1,45	1,75	0,42	0,63	1,58	0,99
Incertidumbre expandida	0,95	1,89	1,15	3,67	0,63	5,84	ND
Ajuste de los datos	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal

3.2. DRX

De la lectura por DRX en la muestra de calcita, aplicando refinamiento Rietveld (TOPAS), se determina que esta estaba construida (considerando únicamente las fases minerales cristalinas) por una estimación semi-cuantitativa de ~96 % calcita y ~4 % cuarzo en la muestra sin tratamiento; fases menores (<1 %) de moscovita y clinocloro estuvieron por debajo del

límite de cuantificación declarado (1 %), como se muestra en la Tabla 3.

Es probable que existan otras fases minerales cristalinas en proporciones inferiores al límite de detección. Para favorecer su identificación, la muestra se sometió a un ataque selectivo con HCl 1 N, que disolvió la calcita y preservó únicamente las fases resistentes al ácido.

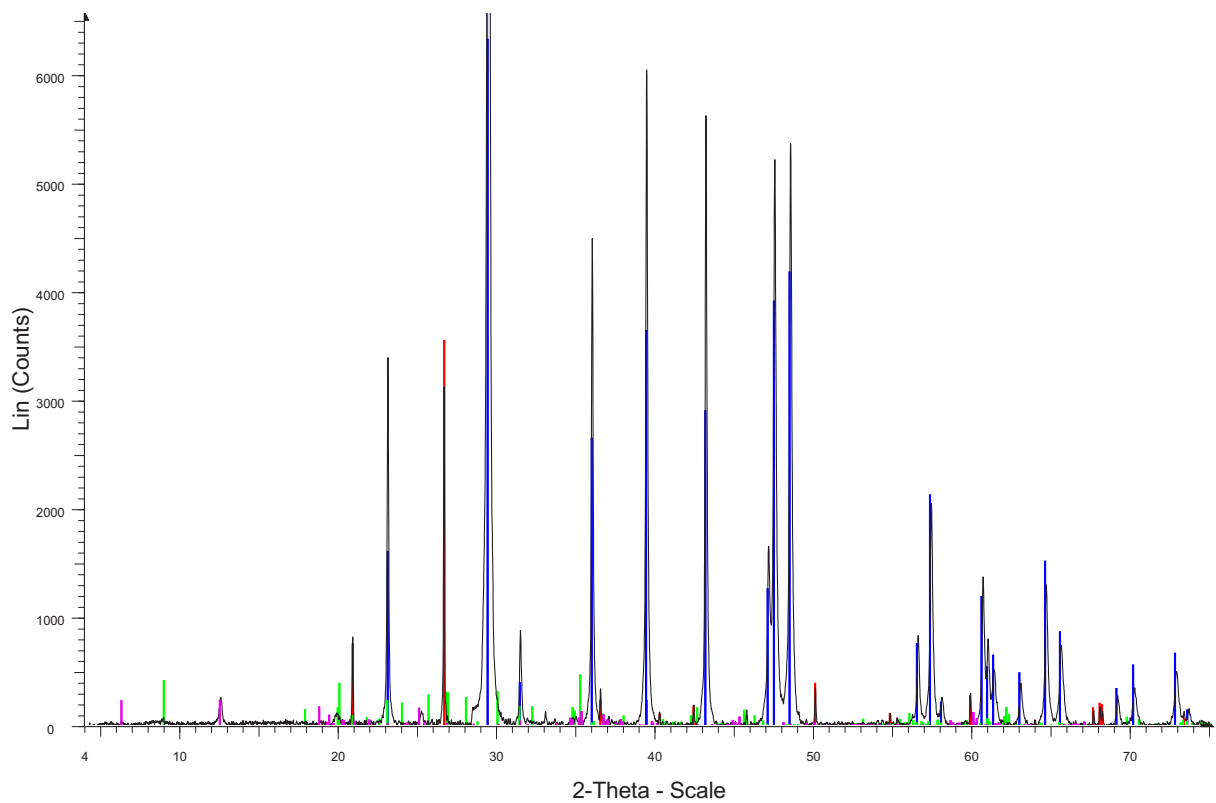


Figura 2: Difractograma de rayos X en polvo de la muestra 035-20230506-S5. Se muestran el patrón observado (línea negra) y las posiciones de Bragg de las fases identificadas: Cuarzo (Rojo), Calcita (Azul), Moscovita (Verde) y Clinoclolor (Fucsia). Condiciones instrumentales: Cu $K\alpha$, 40 kV, 40 mA, 4–75° 2 θ , paso 0.011°, 77.5 s/paso.

Se puede apreciar que en la Fig. 2 la muestra de caliza se identifica fases cristalinas de cuarzo, calcita, moscovita y clinoclolor. Siendo la de calcita y cuarzo las más representativas.

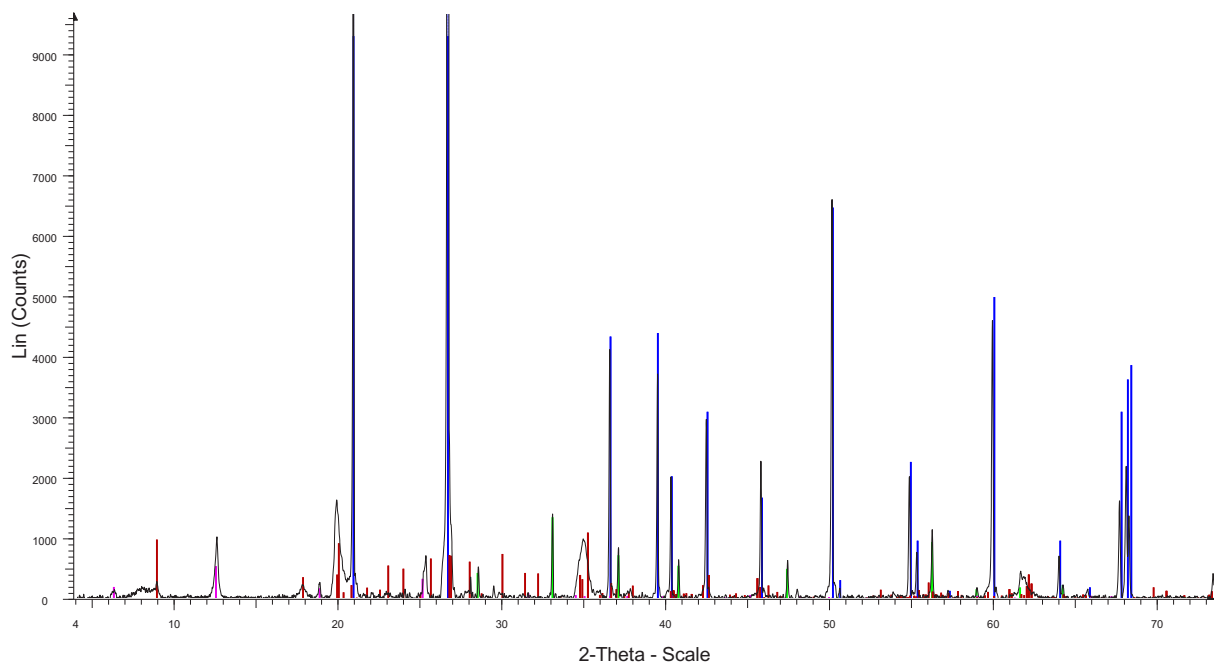


Figura 3: Difractograma de rayos X en polvo de la muestra 035-20230506-S5 tratada con ácido clorhídrico. Se muestran el patrón observado (línea negra) y las posiciones de Bragg de las fases identificadas: Cuarzo (Azul), Pirita (Verde), Moscovita (Café) y Clinoclolor (Fucsia). Condiciones instrumentales: Cu $K\alpha$, 40 kV, 40 mA, 4–75° 2 θ , paso 0.011°, 77.5 s/paso.

Se puede apreciar en la Fig. 3 que la muestra de caliza tratada con ácido clorhídrico 1 N, donde se identifican fases cristalinas de cuarzo, pirita, moscovita y clinocloro; por lo que, se confirma que no existen otras fases minerales de carbonato de calcio estables bajo las condiciones del tratamiento (HCl 1N).

De la misma manera al eliminar la fase mineral de calcita, que era por mucho de más alta concentración, permite que se identifique con menor interferencia la presencia de fases cristalinas de cuarzo, pirita, moscovita y clinocloro.

Tabla 3: Resultados del ensayo de DRX

Muestra	Calcita (%)	Cuarzo (%)	Moscovita (%)	Pirita (%)	Clinocloro (%)	Rwp
Estándar	100,0	(No detectado) < 1	(No detectado) < 1	(No detectado) < 1%	(No detectado); < 1	21,0
Muestra de calcita	95,7	4,3	(Detectado) < 1%	(No detectado) < 1%	(Detectado); < 1	18,4
Muestra de calcita tratada con ácido clorhídrico 1N	(No detectado) < 1	78,6	14,8	6,5	(Detectado); < 1	20,0

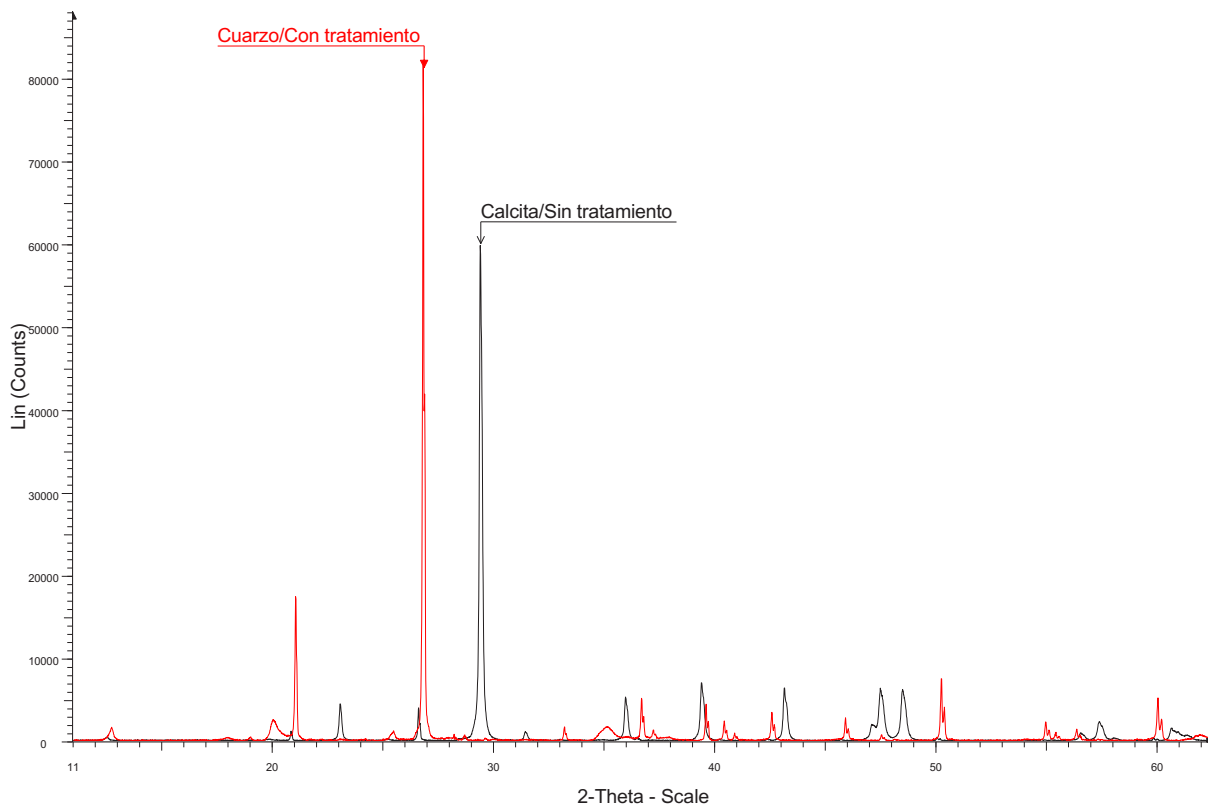


Figura 4: Difractograma de la muestra calcita antes y después del tratamiento con ácido clorhídrico.

En la Fig. 4 se muestran superpuestas la muestra de calcita antes y después del tratamiento ácido. Se observa que la intensidad de los picos de cuarzo aumenta y se hacen más fáciles de identificar en comparación a la muestra sin tratamiento. De igual forma con el resto de fases confirmando su presencia en la muestra original.

4. DISCUSIÓN

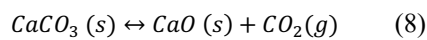
La figura 1 muestra la relación entre el tiempo y temperatura de calcinación de la muestra de caliza estudiada. Existe un ligero aumento en la

concentración de carbonato de calcio, cuando se incrementa la temperatura de 800°C a 1 000 °C (ensayos realizados a un tiempo de 2 h); y es considerable cuando se incrementa el tiempo de calcinación de 2 h a 3 h (ensayos realizados a 1 000 °C). La descomposición del carbonato de calcio empieza a temperaturas superiores a 800 °C y se obtiene la máxima descomposición a 1 000 °C [25]. Se observó variaciones constantes menores a 1 % para los dos primeros tratamientos por lo que no se aplicó al tercero; particularmente, porque el segundo y tercero mantenían las mismas condiciones a 500 °C.

La presencia de humedad y materia orgánica son dos componentes que interfieren en el análisis de carbonato de calcio en muestras geológicas. Generalmente, la humedad se elimina mediante secado a temperaturas 105 °C - 110 °C y la materia orgánica a temperaturas cercanas a 550 °C [26], [27].

En este estudio, las muestras tomadas de campo fueron secadas previo a la preparación mecánica, por lo que el factor humedad no interfirió en el análisis. Además, mediante ensayos a 500 °C, se determinó que la posible presencia de materia orgánica fue menor al 1 %.

Para realizar el cálculo de la cuantificación de carbonato de calcio, se considera la descomposición térmica en óxido de calcio y dióxido de carbono (27):



La reacción sólido-gas se considera reversible, por lo que es recomendable que la cámara de calcinación se encuentre libre de CO₂ ambiental o logre expulsar el CO₂ producto de la reacción para evitar que se forme nuevamente el carbonato.

El cálculo considera la masa de CO₂ formado y mediante estequiometría se estima el porcentaje de CaCO₃ en la muestra.

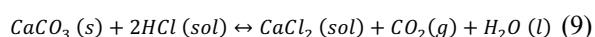
Se determinó las mejores condiciones para la cuantificación de carbonato de calcio por calcinación: temperatura de 1 000°C y tiempo de permanencia en la mufla de 3 h.

Según la tabla 2, en todos los casos, se observa que en los resultados de la cuantificación de carbonato de calcio por las siete (7) técnicas analíticas, los datos se ajustan a una distribución normal según los cálculos del método de Shapiro-Wilk.

El método con el cuál se obtiene el menor porcentaje de carbonato es la titulación indirecta. Este método por depender de la pureza y estandarización de las soluciones de titulación, pudo haber afectado al resultado final.

Tanto la titulación directa como indirecta dependen fundamentalmente de los reactivos usados y de la precisión de los analistas.

Para el caso del método de lavado ácido, se considera que todo el carbonato de calcio reacciona con ácido clorhídrico, formando un cloruro de calcio soluble:



El material remanente que se retiene en el papel filtro corresponde a los minerales que no fueron atacados por el ácido. El cloruro de calcio formado, al ser soluble en agua, fue eliminado en la filtración y lavado, con esto se garantiza que únicamente el material retenido en el papel corresponde al mineral no soluble.

En el caso de los tres métodos espectrométricos: WD-XRF, AA e ICP-OES, lo que se pretende es determinar el elemento calcio (Ca) presente en la muestra. Los métodos dependen de la construcción de una curva de calibración para determinar el analito de interés.

En el caso de la espectrometría de absorción atómica, la determinación de calcio con lámpara de cátodo hueco se ve afectada por interferencias químicas, cuando se utiliza la mezcla aire-acetileno, mismas que deprimen la absorbancia del calcio. Para reducir o eliminar dichas interferencias es necesario añadir un agente liberador, como es el caso del estroncio o lantano. Además, la adición de analitos como el sodio o potasio ayudan a la supresión de la ionización, lo que permite mejorar la señal [28].

La presencia de silicio, aluminio y fosfato, reducen la señal de absorción del calcio en la llama de aire-acetileno debido a la formación de compuestos estables. Para reducir este efecto, se añade a las muestras digestadas y estándares, analitos como lantano o vanadio [28].

Los análisis preliminares por espectrometría de absorción atómica (AA), realizados sobre las disoluciones sin el supresor de interferencias de lantano, arrojaron recuperaciones de calcio inferiores al 80 %. La composición mineralógica de la muestra, rica en cuarzo y aluminosilicatos, confirmó que los altos contenidos de silicio y aluminio generan interferencias espectrales y químicas que reducen drásticamente la señal analítica del calcio.

Por otra parte, la espectrometría de absorción atómica requiere realizar diluciones considerables de las disoluciones para mantener la señal dentro del intervalo lineal de calibración. En consecuencia, la exactitud de los resultados depende en gran medida de la precisión volumétrica del material aforado y de la destreza del analista durante el pipeteo de las alícuotas.

En el caso del ICP-OES, la presencia de calcio en muestras inorgánicas produce las más graves interferencias químicas, produciendo reducciones de señal significativas (hasta 40 % o más) [29].

En este estudio, al ser calcio el analito de interés y el que se encontraba en mayor proporción, no se vio afectada la cuantificación de calcio. Los aportes de incertidumbre en este método más considerables se derivan del uso de diluciones de la muestra, para que la concentración de esta pueda entrar en la curva de calibración.

En cambio, en el caso del análisis por fluorescencia de rayos X (WD-XRF), es una técnica muy robusta ya que al realizarse una dilución total de la muestra mediante fusión (uso de fundente de tetraborato de litio) para obtener una perla fundida, se garantiza una cuantificación total de los analitos de interés.

La presencia de algunos interferentes como el carbono en muestras geológicas puede afectar la cuantificación por WD-XRF. Se ha determinado que el carbono, incrementa la señal de los elementos mayoritarios (Si, Al, Ti, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K y P) [30].

En este estudio, al tener porcentajes de materia orgánica (fuente de carbono) inferior al 0,8 %, no hubo un gran aporte de este tipo de interferentes en el análisis por WD-XRF.

La difracción de rayos X (DRX) permite identificar y estimar de manera semi-cuantitativa la fracción de carbonato de calcio, a diferencia de los métodos puramente químicos descritos anteriormente. Su principal ventaja es que cada fase mineral exhibe un patrón de difracción único, lo que facilita discriminar entre distintos tipos de carbonatos. No obstante, la fiabilidad de la estimación depende de que el analista reconozca todas las fases cristalinas presentes y de que el modelo de refinamiento considere apropiadamente las fracciones amorfas, por lo que no se trata de una técnica plenamente cuantitativa.

En resumen, de las siete (7) técnicas presentadas en la tabla 2, en todos los casos son métodos indirectos para cuantificar carbonato de calcio en muestras geológicas.

En cada técnica, existen ventajas y desventajas mismas que deben ser evaluadas por las personas que realizan el ensayo y también, por las personas interesadas en los resultados.

De los resultados obtenidos de esta investigación, se ha observado que el uso de varias técnicas analíticas permite realizar una contrastación de resultados [31], [32], [33].

Se procedió a realizar un análisis por Shapiro-wilk determinando que los datos están distribuidos de forma Normal (P-value = 0,11), simétrica y mesocrática. Conociendo esto, se realizó un análisis de varianza como se muestra en la Tabla 4. Además, cada técnica tiene asociada un nivel de incertidumbre expandida que se encuentra entre alrededor del 6 a 1 por ciento.

Tabla 4: Resultados de ANOVA

ANOVA (ENTRE TODOS LOS ENSAYOS)	
F CALCULADA	17,2
F CRÍTICA	2,3
PROMEDIO (%)	89,7
DESVIACIÓN ESTÁNDAR (%)	1,8

5. CONCLUSIONES

Se concluye que existe una equivalencia estadística entre métodos. Las siete técnicas evaluadas arrojaron resultados que se distribuyen normalmente. Esto confirma que, dentro de sus respectivas variabilidades y particularidades, todas son aptas para estimar el contenido de CaCO₃ en calizas de provenientes del Río

Mensanguime, Morona Santiago, Ecuador, (Formación Napo).

Para matrices similares, conociendo la ausencia de interferencias, la calcinación puede considerarse como método de referencia. La calcinación a 1 000 °C durante 3 h proporcionó la mayor precisión y la menor incertidumbre expandida.

La titulación Directa ofrece buena exactitud con incertidumbre moderada, siempre que se controlen rigurosamente volúmenes y estándares.

La titulación Indirecta mostró un sesgo negativo ligero y mayor dispersión debido a la retro-titulación y al mayor número de pasos manuales.

El lavado ácido exhibe una incertidumbre más amplia por la filtración y pérdida de finos.

La fluorescencia de rayos X por dispersión de longitud de onda combinó la incertidumbre expandida más baja con la capacidad de automatizar el ensayo, siendo lo negativo que se requiere de equipos costosos.

La AA presentó la mayor incertidumbre por el gran número de diluciones tanto de la muestra como de los estándares para la calibración del equipo, así como posibles interferencias espectrales. El ICP-OES, es una técnica similar pero que tiene la ventaja de ser multi-elemental.

La difracción de rayos X confirmó que la mayor parte del Ca está en forma de calcita y descartó carbonatos secundarios tras el ataque ácido. Aunque solo semi-cuantitativa, resulta esencial para interpretar los métodos elementales y detectar fases silicatadas que podrían sesgar la conversión de Ca a CaCO₃.

La combinación estratégica de métodos analíticos puede mejorar la precisión y la fiabilidad de los resultados. En la práctica, un enfoque útil consiste en aplicar primero la fluorescencia de rayos X (XRF) para estimar de forma rápida la concentración total de calcio y, posteriormente, confirmar cuantitativamente el contenido de carbonatos mediante titulación ácido-base. Como complemento, la difracción de rayos X (DRX) permite identificar las fases mineralógicas presentes, diferenciando la calcita de otros carbonatos como aragonita o dolomita y corroborando la interpretación química.

Al elegir el método de ensayo conviene analizar las fuentes de incertidumbre particulares de cada procedimiento y ponderar su viabilidad técnico-económica, incluidos costos operativos, tiempo de análisis y disponibilidad de instrumental, para asegurar la mejor relación entre precisión, rapidez y recursos.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] N. Zaini, F. Van der Meer y H. Van der Werff, "Determination of carbonate rock chemistry using laboratory-based hyperspectral imagery," *Remote Sensing*, vol. 6, no. 5, pp. 4149–4172, May 2014, doi: 10.3390/rs6054149.
- [2] X. Liu, S. M. Colman, E. T. Brown y otros, "Estimation of carbonate, total organic carbon, and biogenic silica content by FTIR and XRF techniques in lacustrine sediments," *Journal of Paleolimnology*, vol. 50, no. 3, pp. 387–398, Sept. 2013, doi: 10.1007/s10933-013-9733-7.
- [3] C. W. Romero-Cóndor *et al.*, "Análisis de procedencia de la Formación Tena en el río Anzu, Puyo – Ecuador," *Boletín de Ciencias de la Tierra*, vol. 55, pp. 56–73, ene. 2024, doi: 10.15446/rbct.n55.112656.
- [4] V. J. Bruckman y K. Wriessnig, "Improved soil carbonate determination by FT-IR and X-ray analysis," *Environmental Chemistry Letters*, vol. 11, no. 1, pp. 65–70, Mar. 2013, doi: 10.1007/s10311-012-0380-4.
- [5] T. S. Febriatna, P. S. Darmanto y F. B. Juangsa, "Experimental analysis on calcination and carbonation process in calcium looping for CO₂ capture: Study case of cement plants in Indonesia," *Clean Energy*, vol. 7, no. 2, pp. 313–329, Mar. 2023, doi: 10.1093/ce/zkac072.
- [6] N. Báez, R. Loachamin, R. Tirado y R. Nuñez, *Rocas y Minerales Industriales en el Ecuador*, Quito, Ecuador: INIGEMM, 2009, p. 97.
- [7] R. T. So, N. E. Blair y A. L. Masterson, "Carbonate mineral identification and quantification in sediment matrices using diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy," *Environmental Chemistry Letters*, vol. 18, no. 6, pp. 1725–1730, Dec. 2020, doi: 10.1007/s10311-020-01027-4.
- [8] J. Estupiñán, R. Marfil y A. Permanyer, "Diagénesis y estratigrafía secuencial de la arenisca 'U' de la Fm Napo del Oriente, Ecuador," *Geogaceta*, vol. 40, pp. 283–288, 2006.
- [9] J. J. Suárez Arteaga, *Estudio geológico de la "Arenisca U Inferior" (Formación Napo) para un proyecto de inyección de agua en un campo al norte de la Cuenca Oriente, Ecuador*, Tesis de Ingeniería, Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador, 2016.
- [10] S. J. Kemp, A. L. Lewis y J. C. Rushton, "Detection and quantification of low levels of carbonate mineral species using thermogravimetric-mass spectrometry to validate CO₂ drawdown via enhanced rock weathering," *Applied Geochemistry*, vol. 146, p. 105465, 2022, doi: 10.1016/j.apgeochem.2022.105465.
- [11] W. Cao, Q. Liu, Z. Jiang, Y. Zhong, C. Gai, H. Wang y D. Wang, "Semi-quantification of the calcium carbonate in marine sediments by visible and near-infrared diffuse reflectance spectroscopy," *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, vol. 25, no. 4, e2023GC011370, 2024, doi: 10.1029/2023GC011370.
- [12] H. Fu, X. Jian, W. Zhang y F. Shang, "A comparative study of methods for determining carbonate content in marine and terrestrial sediments," *Marine and Petroleum Geology*, vol. 116, p. 104337, 2020, doi: 10.1016/j.marpetgeo.2020.104337.
- [13] J. I. Santisteban *et al.*, "Loss on ignition: a qualitative or quantitative method for organic matter and carbonate mineral content in sediments?" *Journal of Paleolimnology*, vol. 32, pp. 287–299, 2004, doi: 10.1023/B:JOPL.0000042999.30131.5b.
- [14] M. Bensharada, R. Telford, B. Stern y V. Gaffney, "Loss on ignition versus thermogravimetric analysis: a comparative study to determine organic matter and carbonate content in sediments," *Journal of Paleolimnology*, vol. 67, pp. 191–197, 2022, doi: 10.1007/s10933-021-00209-6.
- [15] S.-G. Choi, S.-S. Park, S. Wu y J. Chu, "Methods for Calcium Carbonate Content Measurement of Biocemented Soils," *Journal of Materials in Civil Engineering*, vol. 29, no. 11, p. 06017015, 2017, doi: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0002064.
- [16] Y. P. Yang, X. Y. Ma, L. Wang, X. Fu, Y. Z. Zhang y J. W. Zhang, "Evaluation of three methods used in carbonate content determination for lacustrine sediments," *Journal of Lake Science*, vol. 28, no. 4, pp. 917–924, 2016, doi: 10.18307/2016.0426.
- [17] M. Marzi, K. Shahbazi, S. Glasshoff, R. Ferguson y M. Beheshti, "The Optimization and Comparison of Calcimetry and Back Titration Methods for Determination of Calcium Carbonate Equivalent in Calcareous Soils," *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, vol. 55, no. 13, pp. 1942–1955, 2024, doi: 10.1080/00103624.2024.2334257.
- [18] D. Buitrón, D. Barona, F. Iturra y J. León, "Validación del método para la determinación de oro por ensayo al fuego combinado con espectrometría de absorción atómica en muestras geológicas, mineras y metalúrgicas," *InfoANALÍTICA*, vol. 9, no. 1, pp. 119–136, 2021, doi: 10.26807/ia.v9i1.188.

- [19] A. Khare, H. P. Hughes, K. H. Kilbourne y J. Schijf, "An ICP-AES method for routine high-precision measurement of seawater Sr/Ca ratios to validate coral paleothermometry calibrations," *Limnology and Oceanography: Methods*, vol. 19, pp. 416–430, 2021, doi: 10.1002/lom3.10434.
- [20] F. L. Velecele y C. Feijoo, "Caracterización físico-química y mineralógica de zeolitas naturales del Ecuador," *Revista Científica GeoLatitud*, vol. 2, no. 2, pp. 22–28, 2019.
- [21] N. Moreira, J. Pedro, J. F. Santos, A. Araújo, R. Dias y S. Ribeiro, "Aplicación del $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para la discriminación de la edad de los carbonatos paleozoicos de la zona Ossa-Morena (Variscides del suroeste de Iberia)," *International Journal of Earth Sciences*, vol. 108, no. 3, pp. 963–987, 2019, doi: 10.1007/s00531-019-01688-9.
- [22] M. Tamer, "Quantitative Phase Analysis Based on Rietveld Structure Refinement for Carbonate Rocks," *Journal of Modern Physics*, vol. 4, pp. 1149–1157, 2013, doi: 10.4236/jmp.2013.48154.
- [23] C. Velásquez, D. Juiña, F. Iturra, B. Silva y D. Barona, "Methodology for Declaration of Conformity Under ISO/IEC 17025 Associating Confidence Levels and Risk Analysis," in *Innovation and Research – Smart Technologies & Systems*, M. Z. Vizueté *et al.*, Eds., vol. 1041, *Lecture Notes in Networks and Systems*, Cham: Springer, 2024, doi: 10.1007/978-3-031-63437-6_3.
- [24] C. Velásquez, F. Espín, F. Iturra y C. Chasi, "Optimized Calibration Plan based on Gray Model GM(1,1) applied in Physical-Photometric and Chemical Laboratories Accredited by ISO/IEC 17025," *International Journal of Technology*, vol. 15, no. 5, pp. 1438–1448, 2024, doi: 10.14716/ijtech.v15i5.5938.
- [25] O. K. Galle y R. T. Runnels, "Determination of CO_2 in carbonate rocks by controlled loss on ignition," *Journal of Sedimentary Research*, vol. 30, no. 4, pp. 613–618, 1960.
- [26] O. Heiri, A. F. Lotter y G. Lemcke, "Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results," *Journal of Paleolimnology*, vol. 25, pp. 101–110, 2001.
- [27] M. J. J. Hoogsteen *et al.*, "An evaluation of the loss-on-ignition method for determining the soil organic matter content of calcareous soils," *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, vol. 49, no. 13, pp. 1541–1552, 2018.
- [28] Z. Arslan y J. F. Tyson, "Determination of calcium, magnesium and strontium in soils by flow injection flame atomic absorption spectrometry," *Talanta*, vol. 50, no. 5, pp. 929–937, 1999.
- [29] A. Szymczycha-Madeja *et al.*, "Development and validation of an analytical method for determination of Al, Ca, Cd, Fe, Mg and P in calcium-rich materials by ICP OES," *Molecules*, vol. 26, no. 20, p. 6269, 2021.
- [30] S. Singhal *et al.*, "Effect of carbon on major element analysis of carbonaceous silicate rocks by WD-XRF: An evaluation of error and its correction," *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, vol. 19, no. 1, pp. 31–38, 2019.
- [31] M. Burbank, T. Weaver, R. Lewis, T. Williams, B. Williams y R. Crawford, "Geotechnical tests of sands following bioinduced calcite precipitation catalyzed by indigenous bacteria," *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, vol. 139, no. 6, pp. 928–936, 2013, doi: 10.1061/(ASCE)GT.1943-5606.0000781.
- [32] S. Du, B. Li, R. Xiang, D. Niu y Y. Si, "Carbonate formation mechanism in paleosol sediments of the Bohai Sea coastal zone, China," *Arabian Journal of Geosciences*, vol. 11, no. 19, p. 584, 2018, doi: 10.1007/s12517-018-3922-7.
- [33] J. Scheplitz, S. Koopmann, H. Fröllje *et al.*, "Optimización y evaluación de un procedimiento de extracción secuencial para rocas de carbonato de calcio," *Environmental Monitoring and Assessment*, vol. 193, p. 577, 2021, doi: 10.1007/s10661-021-09300-x.

ANEXOS

ANEXO N° 1

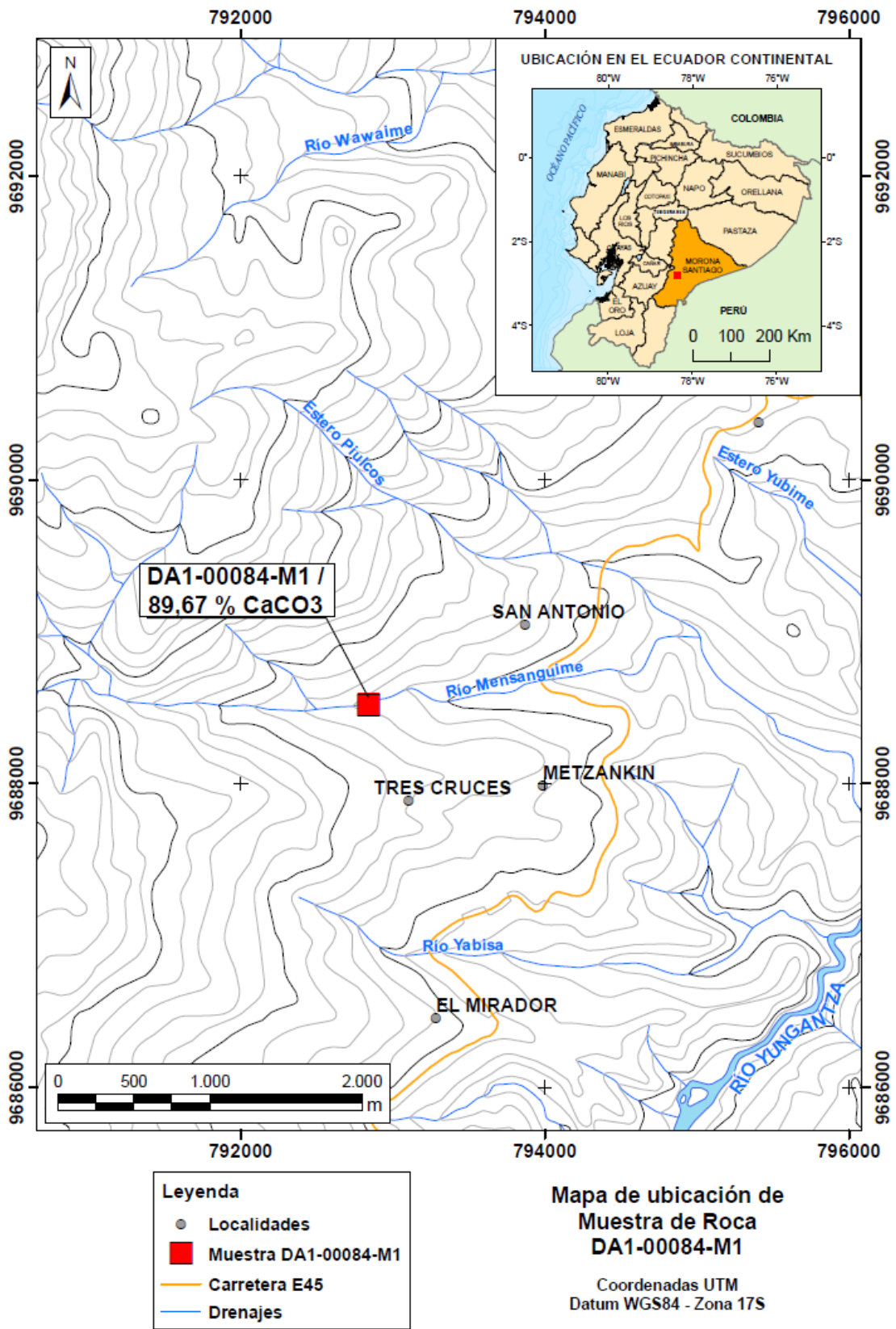


Figura 5. Ubicación de la muestra de roca carbonatada DA1-00084-M1

ANEXO N° 2



Figura 6. Afloramiento de capas de calizas y lutitas calcáreas interestratificadas. Muestra de roca DA1-00084-M1



DA1-00084 – M1
MORONA SANTIAGO – RÍO MENSANGUIME

Figura 7. Muestra de mano código DA1-00084-M1

ANEXO N° 3

Tabla 5: Determinación de contenido de CaCO₃ por calcinación por 2 horas a 800 °C, variando material cámara.

Muestra	Pérdida por calcinación 500 °C (%)	Contenido por calcinación 800 °C / 2 h de CaCO ₃ (%)	CV (%)	Promedio (%)
Estándar 1	-0,1	89,75	1,80	88,62
Estándar 1D	-0,3	87,50		
Muestra cámara tungsteno 1	-0,7	86,39	0,82	86,11
Muestra cámara tungsteno 1D	-0,8	85,84		
Muestra cámara acero 1	-0,9	85,59		
Muestra cámara acero 1D	-1,0	84,77		
Muestra cámara zirconio 1	-0,9	84,50		
Muestra cámara zirconio 1D	-0,8	85,25		84,88

Tabla 6: Determinación de contenido de CaCO₃ por calcinación por 2 horas a 1 000 °C, variando material cámara.

Muestra	Pérdida por calcinación 500 °C (%)	Contenido por calcinación 1 000 °C/2 h de CaCO ₃ (%)	CV (%)	Promedio (%)
Estándar 1	-0,2	90,93	0,37	90,69
Estándar 1D	-0,2	90,45		
Muestra cámara tungsteno 1	-0,7	89,64	0,86	89,90
Muestra cámara tungsteno 1D	-0,6	90,16		
Muestra cámara acero 1	-0,8	88,25		
Muestra cámara acero 1D	-0,7	88,75		
Muestra cámara zirconio 1	-0,7	88,68		
Muestra cámara zirconio 1D	-0,6	89,86		89,27

Tabla 7: Determinación de contenido de CaCO₃ por calcinación por 3 horas a 1 000 °C

Muestra	Contenido por calcinación 1 000 °C / 3 h CaCO ₃ (%)	CV (%)	Promedio (%)
Estándar 1	95,23	0,01	95,24
Estándar 1D	95,25		
Muestra R1	90,24	0,14	90,15
Muestra R2	89,86		
Muestra R3	90,15		
Muestra R4	90,14		
Muestra R5	90,13		
Muestra R6	90,11		
Muestra R7	90,22		
Muestra R8	90,11		
Muestra R9	90,17		
Muestra R10	90,37		

Tabla 8: Determinación de contenido de CaCO₃ por titulación indirecta

Muestra	CaCO ₃ (%)	CV (%)	Promedio (%)
Estándar 1	99,76	0,06	99,72
Estándar 1D	99,68		
Muestra R1	87,89	1,45	88,05
Muestra R2	87,34		
Muestra R3	85,68		
Muestra R4	86,71		
Muestra R5	87,85		
Muestra R6	88,81		
Muestra R7	88,01		
Muestra R8	89,50		
Muestra R9	88,92		
Muestra R10	89,85		

Tabla 9: Determinación de contenido de CaCO₃ por titulación directa

Muestra	CaCO ₃ (%)	CV (%)	Promedio (%)
Estándar 1	99,71	0,11	99,78
Estándar 1D	99,86		
Muestra R1	87,58	1,75	88,61
Muestra R2	86,54		
Muestra R3	89,30		
Muestra R4	89,94		
Muestra R5	88,76		
Muestra R6	87,93		
Muestra R7	90,53		
Muestra R8	90,71		
Muestra R9	86,29		
Muestra R10	88,50		

Tabla 10: Determinación de contenido de CaCO₃ por Lavado ácido.

Muestra	CaCO ₃ (%)	CV (%)	Promedio (%)
Estándar 1	100,19	0,08	100,14
Estándar 1D	100,08		
Muestra R1	91,47	0,42	91,49
Muestra R2	91,39		
Muestra R3	91,39		
Muestra R4	91,61		

Muestra	CaCO ₃ (%)	CV (%)	Promedio (%)
Muestra R5	92,49		
Muestra R6	91,46		
Muestra R7	91,48		
Muestra R8	91,34		
Muestra R9	91,21		
Muestra R10	91,05		

Tabla 11: Determinación de contenido de CaCO₃ por XRF

Muestra	CaCO ₃ (%)	CV (%)	Promedio (%)
Estándar 1	97,13	NA	NA
Muestra cámara tungsteno	89,94	0,56	89,32
Muestra cámara tungsteno D	89,63		
Muestra cámara acero	88,74		
Muestra cámara zirconio	88,98		

Tabla 12: Determinación de contenido de CaCO₃ por AA

Muestra	CaCO ₃ (%)	CV (%)	Promedio (%)
MRC1	99,08	0,77	99,13
MRC1 D	100,15		
MRC2	99,03		
MRC2 D	98,28		
Muestra R1	88,85	1,58	88,34
Muestra R2	90,78		
Muestra R3	88,43		
Muestra R4	88,83		
Muestra R5	90,33		
Muestra R6	88,90		
Muestra R7	87,63		
Muestra R8	87,68		
Muestra R9	85,98		
Muestra R10	86,05		

Tabla 13: Determinación de contenido de CaCO₃ por ICP-OES

Muestra	CaCO ₃ (%)	CV (%)	Promedio (%)
MRC1	99,08	0,41	99,19
MRC1 D	100,15		

Muestra	CaCO₃ (%)	CV (%)	Promedio (%)
Muestra R1	91,00	0,99	91,49
Muestra R2	93,18		
Muestra R3	92,30		
Muestra R4	91,93		
Muestra R5	91,93		
Muestra R6	91,20		
Muestra R7	91,85		
Muestra R8	90,85		
Muestra R9	90,38		
Muestra R10	90,33		