



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

**Proceso de Dolomitización en
Sistemas Sedimentarios y sus
Implicaciones Termodinámicas**

MATERIAL DIDÁCTICO

Que para obtener el título de

Ingeniero Geofísico

P R E S E N T A

Rey Arturo Pedraza Aviles

ASESOR DE MATERIAL DIDÁCTICO

M. C. Noé Santillán Piña



Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2022

ÍNDICE

RESUMEN	1
JUSTIFICACIÓN	5
INTRODUCCIÓN.....	7
PROCESO DE DOLOMITIZACIÓN	9
MINERALOGÍA PRESENTE DURANTE LA DOLOMITIZACIÓN	12
CONDICIONES TERMODINÁMICAS (PRESIÓN Y TEMPERATURA) QUE CONTROLAN EL PROCESO DE DOLOMITIZACIÓN	18
Consideraciones generales	18
Dolomitización por reemplazamiento como sistema.....	23
Dolomitización por reemplazamiento y la relación volumétrica	25
Equilibrio termodinámico.....	26
REACCIONES TERMODINÁMICAS DURANTE EL PROCESO DE DOLOMITIZACIÓN.	33
Dolomitización por precipitación (Reacción).....	34
Dolomitización por reemplazamiento (Reacción).	36
TEXTURAS GENERADAS DURANTE LA DOLOMITIZACIÓN, RELACIÓN CON LOS MODELOS DE DOLOMITIZACION	40
Nucleación.....	41
Efectos de crecimiento	42
Tamaño del Cristal	43
Texturas.....	43
POROSIDAD EN EL PROCESO DE DOLOMITIZACIÓN	46
Reemplazamiento mol a mol	46
Reemplazamiento volumen por volumen	48
CONCLUSIONES	49
AUTOEVALUACIÓN	51
BIBLIOGRAFÍA	59

RESUMEN

El presente trabajo corresponde al Capítulo 35, "Proceso de dolomitización en sistemas sedimentarios y sus implicaciones termodinámicas", del libro de texto digital titulado "Termodinámica para Ciencias de la Tierra: Fundamentos y Aplicaciones.", el cual será publicado como parte del proyecto PAPIME PE101920. El propósito de este material es proporcionar a los estudiantes un material de fácil acceso, con información objetiva y de alto nivel; aumentando el entendimiento o comprensión de la termodinámica y su relación con Ciencias de la Tierra.

Este trabajo se concentra en la dolomitización y la forma en que la termodinámica se involucra en el proceso, por ende; la dolomitización se entiende como el proceso diagenético de dos pasos simultáneos disolución-precipitación y ocurre cuando la calcita o aragonito (disolución) es reemplazado por dolomita (precipitación). La calcita, cristalográficamente es un mineral formado por capa alternas de carbonatos y calcio; cuando la mitad de los átomos de calcio son reemplazados por átomo de magnesio se presentará la dolomitización, de aquí la existencia de la dolomita ideal, conformada por 54.26 % de carbonatos de calcio y 45.74% de carbonatos de magnesio.

Se aborda el hecho que las rocas que afloran en la superficie de la Tierra se encuentran a temperaturas y presiones distintas en comparación a las condiciones de cuando cristalizaron, sin embargo, se podrán inferir las condiciones físicas durante la cristalización ya que quedan registradas en los minerales; de esta forma se determina que cuando la presión aumenta se experimenta un aumento de volumen en los cristales, mientras que incrementos de temperatura coinciden con el aumento de la simetría cristalográfica.

El proceso de dolomitización se rige bajo 3 criterios: 1) termodinámico: que establece las condiciones de saturación; 2) cinético: que explica cómo se lleva a cabo el proceso, y 3) hidrológico: que determina el aporte de agua necesaria en el proceso. Esto se podrá comprobar, ya que se desarrolla profundamente el análisis de la reacción química que describe al proceso, la cual además de cumplir los criterios mencionados, nos indicará que es un proceso irreversible, espontáneo y que evoluciona a un estado de mínima energía (equilibrio termodinámico).

De acuerdo con lo anterior, la dolomitización ocurre por disolución simultánea de calcita y precipitación de dolomita a partir de soluciones acuosas que pasan a través de la roca, para lo cual se requiere un suministro suficiente de dolomita, transporte eficiente a través de la roca caliza, además se debe contar con un ambiente químico favorable, donde la mitad de átomos de calcio puedan ser reemplazados por átomos de magnesio y se deberá remover el calcio desplazado (criterios termodinámicos, cinéticos e hidrológicos).

ABSTRACT

I Developed this educational material through demanding collection, analysis and synthesis of information from reliable sources and high academic level; the subject corresponds to chapter 35 of the text book entitled "Thermodynamics for Earth Sciences; fundamentals and applications", which will be published by the Faculty of Engineering. The aim is provide to students a material accessible, objective and high-level information; increasing their understanding of thermodynamics and its relationship to earth sciences.

This work focuses on dolomitization and how thermodynamics is involved in the process; therefore, dolomitization is understood as the diagenetic process of two simultaneous steps dissolution-precipitation and occurs when calcite or aragonite (dissolution) is replaced by dolomite (precipitation). Crystallographically calcite is a mineral formed by alternating layer of carbonates and calcium; when half of the atoms of calcium are replaced by atoms of magnesium, dolomitization will occur; hence the existence of the ideal dolomite formed by 54.26% calcium carbonates and 45.74% magnesium carbonates.

I consider the fact that the rock outcrop on the Earth's surface are a different temperatures and pressures compared to the initially conditions when they crystallized; however, the physical conditions may be inferred since they are recorded in the minerals; in this way determines that when the pressure increases there is an increase in volume in the crystals, while the increase in temperature coincide with the increase in crystallographic symmetry.

I explain that the dolomitization process is governed by 3 criteria: 1) Thermodynamic: which establishes conditions of saturation; 2) Kinetic: which explains how the process is carried out and

3) Hydrological: which determines the amount of water needed in the process. This can be verified, since the analysis of the chemical reaction of the process which is describing in depth, in addition to satisfy the above criteria, this will indicate that it's an irreversible, spontaneous process and that evolves to a state of minimum energy (thermodynamic balance).

According to the above, dolomitization occurs by simultaneous dissolution of calcite and dolomite precipitation from aqueous solutions that pass through the rock, for which a sufficient supply of dolomite is required, efficient transport through limestone, plus a favorable chemical environment where half of the calcium atoms can be replaced by magnesium atoms and the displaced calcium must be removed (thermodynamic, kinetic and hydrological criteria).

OBJETIVOS

Proveer a estudiantes y académicos de material didáctico de fácil consulta y de alto nivel académico, que permita una mejor comprensión del proceso de dolomitización en los sistemas sedimentarios y sus implicaciones termodinámicas.

JUSTIFICACIÓN

La asignatura de Termodinámica impartida en los primeros semestres en la Facultad de Ingeniería de la UNAM se da de una forma general, y comúnmente no se menciona la relación de ésta con las Ciencias de la Tierra o en su defecto se menciona muy poco; otros programas de estudio ni siquiera la contemplan.

La Tierra es un sistema donde se involucra la propagación de energía, desplazamiento de materia, presiones, fuerzas, trabajo etc., por lo tanto, la termodinámica y su total entendimiento es necesario; sin embargo, hoy día los Ingenieros Geofísicos desconocen algunos procesos relevantes donde se involucra a la termodinámica.

De acuerdo con el perfil del ingeniero Geofísico, éste debe contar con los conocimientos necesarios para dominar conceptos fundamentales de geología, física y matemáticas; la termodinámica es parte de la física y ante el limitado estudio de este tópico, queda un vacío en el perfil. Otra característica del perfil del ingeniero Geofísico es la disposición para el aprendizaje de conocimientos nuevos, tanto en disciplinas propias como en complementarias, pero cuando no se estudian temas relevantes se pierde la oportunidad de una posible especialización en el resto de

la vida profesional. Además, los Ingenieros Geofísicos son geocientíficos y tienen la obligación de profundizar y desarrollar su potencial al más alto nivel, por lo que este material podrá ser de utilidad.

Por todo lo descrito anteriormente se busca revertir las diversas situaciones, mostrando las leyes principios y conceptos termodinámicos involucrados en las Ciencias de la Tierra y de esta forma tener la capacidad de vínculo con otros colegas para el beneficio de la comunidad, además de poder compartir con conocimiento, habilidades y desarrollar competencias profesionales.

INTRODUCCIÓN

La asignatura de Termodinámica impartida a los alumnos en los primeros semestres de su carrera, se da de una forma profunda y general, pero nunca se menciona la relación de ésta con Ciencias de la Tierra o en su defecto se menciona muy poco. La desmotivación, es una de las causantes del alto índice de reprobación o deserción en la asignatura, que se presenta cuando los alumnos se ven obligados a acreditar un curso con ejemplos enfocados a una disciplina ajena a las Ciencias de la Tierra, llegando incluso a poner en juicio a la asignatura.

En la búsqueda de información para este trabajo, el resultado fue diverso, el proceso de dolomitización y su relación con la Termodinámica es un campo muy amplio, pero a la vez excesivamente disperso, por lo que el hecho de realizar esta recopilación será de gran beneficio para los interesados en el estudio de las Ciencias de la Tierra.

Para muchos geofísicos la dolomitización es solo el proceso que da origen a la roca dolomita, la cual es de interés por sus propiedades de porosidad, pero desconocen cómo es el proceso o en qué condiciones sucede.

Con esto no se busca desacreditar la asignatura, sino que sea más integral; cabe mencionar que gracias a la preparación obtenida en las asignaturas de Ciencias Básicas que se ofrecen en el anexo de ingeniería, incluyendo a la asignatura de Termodinámica, se logran aprendizajes significativos que permiten entender temas del más alto nivel y profundidad.

Por todo lo descrito anteriormente, se busca revertir las diversas situaciones de desánimo o apatía, mediante el estudio de teorías y las aplicaciones de las leyes principios y conceptos termodinámicos involucrados en las Ciencias de la Tierra, para este caso lo relacionado al proceso

de dolomitización en sistemas sedimentarios, y de esta forma lograr una mejor formación profesional, con egresados que respondan y resuelvan adecuadamente los retos en su desarrollo profesional.

PROCESO DE DOLOMITIZACIÓN

El término diagénesis fue acuñado por J. Walther en 1893 (Wolf y Chilingarian, 1976; citado por Aguayo, 1988), al referirse a todos los procesos fisicoquímicos que afectan a los sedimentos tras su depósito y que concluyen al inicio del metamorfismo a temperaturas y presiones elevadas (Tucker y Wright, 1990). Dichos procesos modifican las condiciones de oxidación-reducción y acidez-alcalinidad del ambiente de depósito pues hacen variar la salinidad, temperatura y presión del mismo, provocando redistribución de espacios entre poros; afectando la porosidad, permeabilidad y las características capilares de los sedimentos, contribuyendo así a la consolidación de la roca sedimentaria (Lucia, 2007). Los procesos diagenéticos tienen por lo tanto su importancia al momento de identificar las fases sucesivas de alteración fisicoquímica que sufrieron los sedimentos, pues de esta manera es posible reconstruir conjuntamente con otros parámetros (estructurales y estratigráficos) la historia tectónica evolutiva de las provincias geológicas y así poder predecir los estratos con diferentes permeabilidades en el subsuelo. Los procesos diagenéticos se caracterizan por sus mecanismos de acción y se definen principalmente en seis tipos: cementación, micritización, recristalización, disolución, compactación y dolomitización (Lucia 2007).

La dolomitización es el proceso donde un mineral preexistente (calcita o aragonito, CaCO_3), es reemplazado por un mineral secundario (dolomita, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), o bien donde iones de magnesio provenientes de alguna fuente como el agua de mar, reemplazan a los iones de calcio de la calcita; cabe mencionar que si el remplazamiento es total se perderán las características texturales y

mineralógicas primarias, mientras que si el remplazamiento es parcial existe posibilidad de conservar parte de dichas características (Dockal, 1988).

El término reemplazamiento se refiere al proceso químico donde la dolomita precipita ocupando el espacio de la calcita existente en estado de disolución; si durante este proceso ocurre un incremento de volumen del sistema, pero el volumen de calcita no cambia, se hablará de dolomitización de desplazamiento; de forma contraria si existe aumento de volumen del sistema y el volumen de calcita disminuye debido al remplazamiento, se hablará de dolomitización por desplazamiento-reemplazamiento; en términos generales al referirse a la dolomitización se involucra a los tres términos, no obstante en la literatura se acostumbra usar solo el término “dolomitización por reemplazamiento” o “dolomitización” (Dockal, 1988).

De acuerdo con Machel (2004) la dolomitización tiene que cumplir con tres criterios básicos: (1) Termodinámico: donde deberá existir sobresaturación de dolomita en conjunto con una saturación baja de calcita, (2) Cinético: donde la tasa de formación de la dolomita deberá ser igual o mayor a la tasa de calcita en disolución, y (3) Hidrológico: donde existe flujo de agua de larga duración con alto contenido de magnesio (Boggs, 2009).

En pocas palabras la dolomitización desde el punto de vista termodinámico establece las condiciones tales que el proceso suceda y en el sentido cinético nos explica cómo se lleva a cabo el proceso (Dockal, 1988).

Considerando los criterios termodinámicos y cinéticos antes mencionados, se asume que la dolomitización es un proceso de dos pasos (disolución-precipitación); para que exista y además se

mantengan rasgos de la fábrica primaria, la tasa volumétrica de precipitación de dolomita deberá ser igual a la tasa volumétrica de disolución de la calcita, además de que el proceso de disolución debe suceder junto con la cristalización de la dolomita. En caso de que la tasa volumétrica de dolomita sea menor que la tasa volumétrica de la calcita, se desarrollan vacíos que no conservará los rasgos primarios (Dockal, 1988).

La precipitación de dolomita y la disolución de calcita, están regidas por el comportamiento del magnesio, calcio y los iones carbonatos asociados a la solución y al equilibrio constante de ambos minerales; por lo tanto, la precipitación sucede cuando la solución es sobresaturada con respecto a la dolomita y el producto de las actividades iónicas de la solución excede al del equilibrio constante del mineral, mientras que la disolución ocurre cuando la solución es subsaturada con respecto a la calcita y el producto de las actividades iónicas de la solución es menor que el del equilibrio del propio mineral, entonces el potencial tanto de la precipitación y la disolución depende del equilibrio de la actividad iónica entre ambos procesos. El equilibrio entre ambos procesos está en función de sus condiciones de presión y temperatura, la solubilidad de la calcita se incrementa con el aumento de la presión; esta fuerza será proporcionada por un aumento en la cristalización de dolomita (Dockal, 1988).

En función de las condiciones o criterios mencionados, muchos modelos han sido propuestos para dar explicación a los diferentes mecanismos de dolomitización, siendo los más aceptados los modelos de Reflujo (Reflux), Zona de mezcla (Mixing zone), Agua de Mar (Seawater), Sepultamiento (Burial) y Sabkha.

MINERALOGÍA PRESENTE DURANTE LA DOLOMITIZACIÓN

La unidad estructural básica de todos los minerales carbonatados es el grupo CO_3 , éste se construye de átomos de tres oxígenos que forman las esquinas de un imaginario triángulo equilátero que está centrado por un átomo de carbono, los enlaces C-O son cortos, dando un acercamiento entre los átomos de oxígeno por lo que se produce una unidad estructural fuerte (Tucker y Wright,1990). La estructura de los minerales del grupo de la dolomita parte de la estructura de la calcita, $CaCO_3$, el cual es un mineral trigonal que presenta capas alternas de CO_3 , y Ca^{2+} ; los grupos triangulares CO_3 están rotados 180° en cada capa sucesiva. En el caso de la dolomita la mitad de los átomos de calcio Ca^{2+} son sustituidos por átomos de magnesio Mg^{2+} , produciendo capas alternas de calcio y magnesio (Pimentel, 2017); esta situación implica un cambio en longitud y fuerza de los enlaces, provocando desplazamiento de átomos de oxígeno y afectando la simetría (Tucker y Wright,1990).

La dolomita es un mineral de carbonatos, con sistema cristalográfico trigonal (rombohedral), su fórmula química ideal o estequiométrica es $CaMg (CO_3)_2$, donde calcio y magnesio tienen proporciones molares iguales (Land 1982; Tucker y Wright,1990), con una relación en peso de 54.26% de $CaCO_3$ y 45.74% de $MgCO_3$ (Martín, 1980). La relación molecular se obtiene dividiendo los porcentajes en peso de ambos componentes por sus respectivas masas molares (Cuningham, 1935; citado por Martín, 1980); de acuerdo con Martín (1980), estos son 100 para $CaCO_3$ y 84.3 para $MgCO_3$, por lo tanto, la relación molecular es:

$$\frac{54.26}{100} : \frac{45.75}{84.3} \approx \frac{1}{1} = 1$$

El porcentaje en peso de óxidos en la dolomita es el siguiente: 21.9% de MgO, 30.4% de CaO y 47.7% de CO₂ (Martín, 1980).

La dolomita ideal o estequiométrica consiste en una estructura cristalina de capas de aniones de CO₃, que se alternan sucesivamente con capas de cationes de calcio y magnesio (Mg-CO₃-Ca-CO₃-Mg-Ca), los aniones son de forma triangular con su eje central orientado perpendicularmente al apilamiento de las capas aniones-cationes, y se invierte en cada capa subsecuente (Tucker y Wright,1990) (Figura 1).

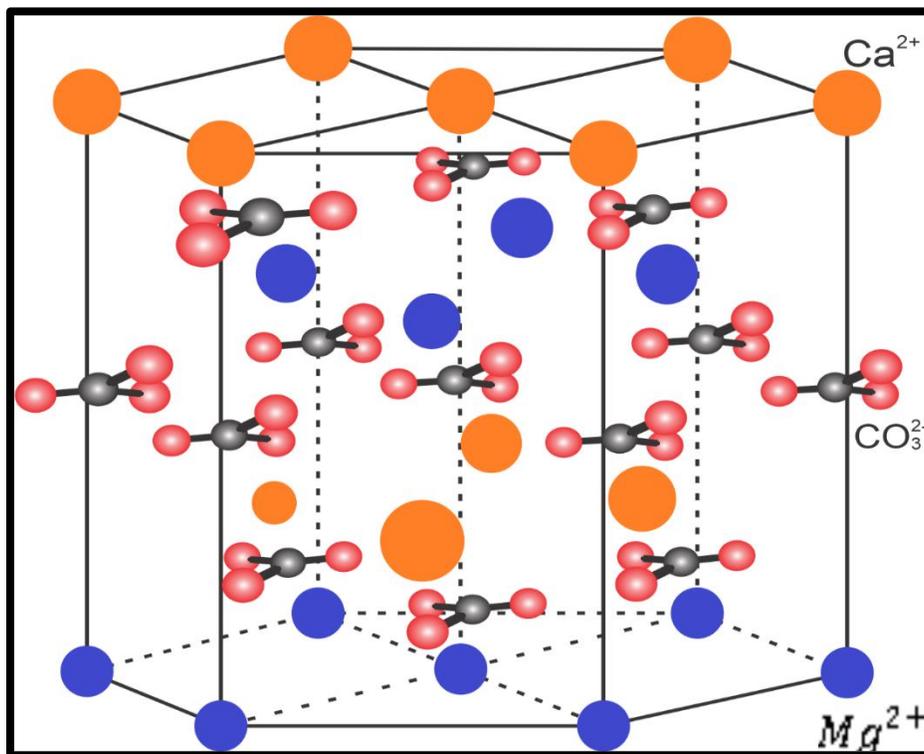


Figura 1. Representación gráfica de un cristal de dolomita (modificada de Land, 1982).

Cabe mencionar que este arreglo cristalográfico no es propio de la dolomita, existen minerales con estructuras similares, pero estos generalmente ~~este~~ ocupan más volumen en comparación con la estructura de la dolomita ideal, y por lo tanto serán minerales inestables (Land, 1982). Land en 1985 (citado por Boggs, 2009) describe a la dolomita como el mineral más estable, donde los CaCO_3 y MgCO_3 pueden combinarse bajo ciertas condiciones.

La dolomita ideal contiene carbonatos de magnesio y calcio a razón 1 a 1, pero esta es rara en los registros geológicos, se encuentra muy poco en rocas antiguas y no hay presencia en rocas modernas (Land, 1982), generalmente la dolomita es rica en Ca con un 56% molar y Mg en un 44% molar, es decir no es estequiométrica (Martín, 1980). Reportes de dolomita en la naturaleza se encuentran en el rango de $\text{Ca}_{1.16}\text{Mn}_{0.84}(\text{CO}_3)_2$ a $\text{Ca}_{0.96}\text{Mn}_{1.04}(\text{CO}_3)_2$ (Land, 1985; citado por Boggs, 2009). Con respecto a la dolomita ideal, la dolomita generalmente se encuentra en fase de metaestabilidad (Land, 1982).

Land (1985) señaló que la dolomita más reciente encontrada (Holoceno) es pobremente ordenada, contiene un orden parcial con cristales micrométricos, con agregados más pequeños y todos con la orientación similar; encontró numerosos defectos estructurales y grandes variaciones en el contenido de calcio, debido a todo esto la estructura es forzada a la no homogeneidad (citado por Boggs, 2009).

Desde el punto de vista termodinámico el mineral de dolomita ideal tiene la energía libre (cantidad de trabajo que un sistema termodinámico puede realizar) más baja posible para cualquier combinación de CaCO_3 y MgCO_3 , por lo tanto es la menos soluble de todas las combinaciones.

Cualquier cambio en la estructura o composición elevará la energía libre y por lo tanto la solubilidad (Boggs, 2009).

La fase metaestable de la dolomita es más soluble en comparación con la dolomita ideal; no obstante, esta fase tiene el potencial de alcanzar la estabilidad con cambios en su estructura o composición como puede ser el crecimiento de sus cristales, esto es debido principalmente a que los iones de calcio son más grandes que los iones de magnesio y al ser remplazados proporcionan más espacio para dicho crecimiento. Se entiende ahora por qué la dolomita del Precámbrico es mucho más estable a diferencia de la dolomita del Holoceno (Boggs, 2009).

De acuerdo con Land (1985), las dolomitas del Paleozoico son más ricas en calcio, presentan una fase más estable que el mineral de dolomita del Holoceno, pero aún siguen siendo metaestables, y por lo tanto se disuelven más rápido que la dolomita ideal; sin embargo, la estabilidad llegará a través del tiempo por disolución-precipitación y alcanzará un estado más ordenado (citado por Boggs, 2009).

Dentro de los diagramas de equilibrio para la obtención de dolomita resaltan dos de Uzdowsky (1967); Figura 2: el primero indica el papel de la relación molar $\frac{Mg}{Ca}$ y la temperatura de la solución y muestra que la elevación de ambos factores favorecerá la estabilidad. El segundo indica el desplazamiento del dominio de la estabilidad de dolomita hacia las relaciones molales $\frac{Mg}{Ca}$ bajas y aumento en la concentración de sulfatos (citado por Martín, 1980) Figura 2.

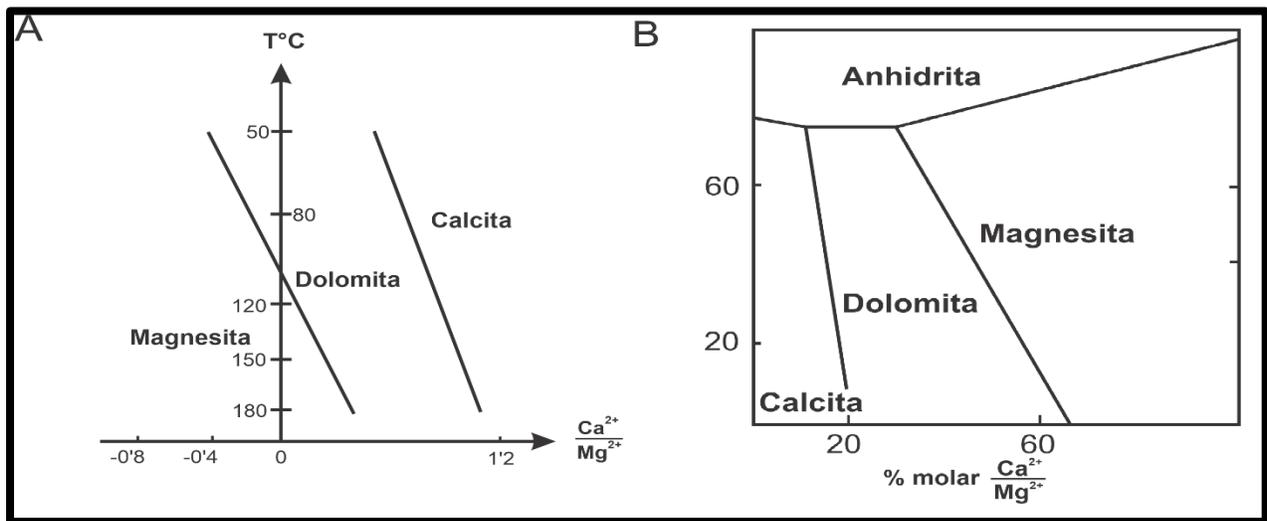


Figura 2. Diagramas de equilibrio de la dolomita. Izquierda: equilibrio calcita-dolomita-magnesita en función de la temperatura, y relación molar $\frac{Mg}{Ca}$ de la solución. Derecha: equilibrio anhidrita-calcita-dolomita-magnesita en función de relación molar $\frac{Mg}{Ca}$ y contenido de sulfatos (modificada de Martín, 1980).

Folk y Land (1975) establecieron que el dominio de estabilidad se desplaza hacia valores de $\frac{Mg}{Ca}$ más altos conforme aumenta la salinidad (citado por Martín, 1980) (Figura 3).

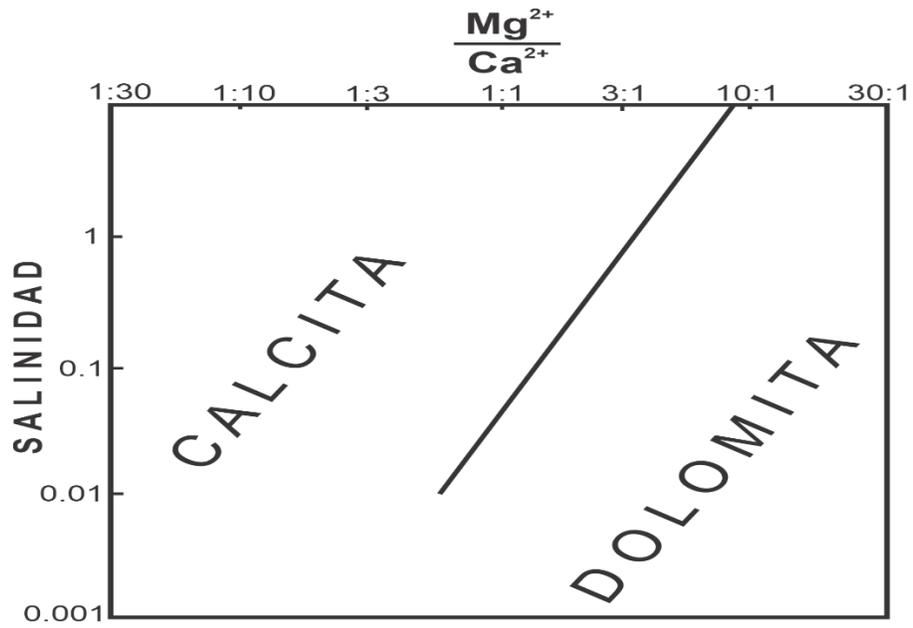


Figura 3. Diagrama de equilibrio calcita-dolomita: a valores bajos de salinidad se requieren relaciones molales $\frac{Mg}{Ca}$ de 1; para valores altos de salinidad la relación molal deberá ser mayor (modificada de Martín, 1980).

CONDICIONES TERMODINÁMICAS (PRESIÓN Y TEMPERATURA) QUE CONTROLAN EL PROCESO DE DOLOMITIZACIÓN

Consideraciones generales

La energía es la medida del potencial de un sistema para realizar trabajo y/o intercambiar calor; el trabajo es el proceso donde un sistema sufre un desplazamiento de masa con su entorno, después de aplicar una fuerza; si se proporciona energía a un sistema, y este a su vez, libera una cantidad de energía menor a la absorbida, la diferencia se manifiesta como un incremento de energía interna del sistema. Esto da pie a la primera ley de la termodinámica o ley de la conservación de la energía: “La diferencia entre la cantidad de energía suministrada a un sistema en forma de calor y la energía obtenida del sistema en forma de trabajo, es el cambio producido en la energía interna del sistema” (García, Montes y Querol, 2007).

De acuerdo a Tolson (2002), la primera ley de la termodinámica se puede expresar de las siguientes maneras: La energía del universo es constante, la energía no se crea ni se destruye solo cambia de forma, $\Delta E = q + w$, nada es gratis.

El orden de un sistema depende de si sus átomos se encuentran en posiciones fijas en su estructura; por ejemplo, los enlaces de un cristal están formados por mallas cristalográficas con posiciones definidas; si este cristal es calentado hasta fundirse, sus átomos no tendrán posiciones fijas y se podrán mover libremente con respecto a los átomos vecinos, en fase gaseosa los átomos se moverán más caóticamente y con mayor libertad (Tolson, 2002). Esta medida del grado de desorden de un sistema está relacionada con la entropía (S), sirve para medir la degradación de la

energía y desempeña un papel importante en el estudio de los procesos, el análisis de su viabilidad y la investigación del equilibrio; de hecho, la segunda ley de la termodinámica establece lo siguiente en términos de la entropía; “La entropía puede crearse, pero nunca destruirse” (García, Montes y Querol, 2007).

La entropía cuenta con las siguientes propiedades: La entropía solo puede variar por intercambio de calor con el ambiente o por producción interna del sistema, si el sistema recibe calor aumentará su entropía; la producción interna de entropía no puede ser negativa, la entropía producida por el sistema será nula solo cuando el proceso sea reversible (García, Montes y Querol, 2007).

De acuerdo a Tolson (2002), la segunda ley de la termodinámica puede ser expresada de diferentes formas: Todo sistema tiende a un estado de equilibrio; la entropía es la flecha del tiempo, el estado de máxima entropía es el más estable para un sistema aislado; la energía del universo es constante y la entropía del universo tiende a maximizarse.

Los conceptos de reversibilidad e irreversibilidad son de suma importancia en el análisis energético de los sistemas. La evaluación de estos es fundamental para separar un proceso real de uno ideal perfecto, un criterio para definir esto se basa en la creación de entropía.

Supongamos que ocurre una transformación en un sistema aislado, esto implica que $\Delta s \geq 0$, si el proceso directo se verifica que $\Delta s = 0$, el inverso de igual forma será $\Delta s = 0$, de esta forma no se viola la segunda ley de la termodinámica y será posible la doble dirección por lo que se trata de un proceso reversible; Es decir, para un proceso directo e inverso se verifica que en el ciclo la variación de la entropía es nula, esto es indicativo de que ocurrieron procesos reversibles; es decir,

una vez que se realiza el proceso, éste puede invertirse sin que haya cambios en el sistema o el ambiente, exigiendo que el proceso reversible sea una sucesión continua de equilibrio termodinámico sin efectos disipativos; la reversibilidad es una idealización, nunca sucede en la realidad, pero es posible aproximarse a ella.

De forma contraria si el proceso fuera irreversible se tendría que $\Delta s > 0$, el proceso inverso ocurre cuando $\Delta s < 0$, lo cual contradice la segunda ley de termodinámica y en consecuencia la doble dirección de este proceso es imposible, por ello se trata de un proceso irreversible; la irreversibilidad se asocia a todo desequilibrio y a todo proceso espontáneo (García, Montes y Querol, 2007).

Un proceso espontáneo es aquel que sucede sin la ayuda de una fuerza externa, son procesos en los cuales se incrementa la entropía.

Las bases termodinámicas de los sistemas químicos fueron descritas por J. Willard Gibbs en la segunda mitad del siglo XIX, éstas fueron aplicadas en la geología a partir de los años 50 del siglo pasado por universidades de los EUA, principalmente en Nueva Inglaterra (Tolson, 2002).

La naturaleza sigue trayectorias de mínima energía en busca del equilibrio, un ejemplo de esto es el sistema H_2O el cual a presión ambiente y temperatura de $10\text{ }^{\circ}C$, la fase estable es la líquida, mientras que para una temperatura de $-10\text{ }^{\circ}C$, la fase estable es la sólida, esto significa que bajo estas condiciones tanto el agua como el hielo tienen la mínima energía libre de Gibbs (energía para alcanzar el equilibrio a presión y temperatura constante), a $0\text{ }^{\circ}C$; la energía libre será la misma para

ambas fases y coexisten en equilibrio. Los cambios en la presión y temperatura modificarán el valor de la energía libre de las distintas fases (Tolson, 2002).

Las rocas que afloran en la superficie de la Tierra se encuentran a temperaturas y presiones distintas en comparación a las condiciones de cuando cristalizaron, sin embargo, se pueden inferir las condiciones físicas durante la cristalización ya que quedan registradas en los minerales formadores de las rocas (Tolson, 2002).

Las rocas son sistemas complejos que poseen variabilidad química, esto se observa mediante distintas paragénesis minerales durante la formación de la roca a las mismas condiciones de presión y temperatura; con esto lo que se pretende es encontrar en la roca estas distintas fases (minerales presentes), para así poder definir sus condiciones bajo las cuales se formaron (Tolson, 2002).

Esto se hace a través de la regla de fases de Gibbs, que permite determinar los grados de libertad de un sistema en equilibrio; el cual nos da información del máximo número de fases que pueden coexistir en equilibrio en cualquier sistema (White, 1997), tal cual se expresa en la siguiente ecuación:

$$f = c - \phi + 2$$

Donde (f) son los grados de libertad, (c) el número de componentes y (ϕ) el número de fases.

Como ejemplo citaremos un sistema donde solo exista H_2O , si existen dos fases (líquido y vapor), será un sistema univariante, si existen tres fases (punto triple del agua) es un sistema invariante,

para ambos casos se tiene el valor de la temperatura o de la presión para que esto suceda; si tuviéramos solo una fase se necesitaría de dos variables para describir el sistema completamente, ya sea volumen, presión o temperatura. Los grados de libertad no pueden ser menos de cero, con lo que; para un invariante, un sistema de un componente puede coexistir un máximo de tres fases, mientras que para un sistema univariante de un componente solo dos fases pueden coexistir (White, 1997).

Los efectos de los aumentos de presión en fases cristalinas van acompañados de un cambio en los arreglos de los cristales debido al aumento en la densidad de las mallas atómicas y por ende un aumento en el volumen. Los cambios de fase causados por aumento de temperatura coinciden con el aumento de la simetría, ya que hay mayor desorden (Tolson, 2002).

Los procesos de dolomitización se describen en sentido termodinámico y cinético; la termodinámica establece las condiciones bajo las cuales la dolomitización tiene la posibilidad de suceder; la cinética la forma en cómo se realiza la dolomitización (Dockal, 1988).

La dolomitización es un proceso de dos pasos, disolución de calcita y precipitación de dolomita, ambos sucediendo al mismo tiempo; el remplazamiento se presenta cuando la disolución de calcita es acompañada del crecimiento de cristales de dolomita; estos procesos son controlados por las actividades del calcio, magnesio y los iones de los carbonatos en las soluciones asociadas, además del equilibrio constante de ambos minerales (Dockal, 1988).

La disolución de la calcita ocurre cuando existe baja saturación en la solución respecto al mineral y la actividad iónica en la solución con respecto al mineral es menor que el equilibrio del propio

mineral (Berner, 1971 y Drever, 1988; citados por Dockal, 1988;). La precipitación ocurre cuando la solución es sobresaturada respecto al mineral y la actividad iónica de la solución respecto al mineral es mayor al equilibrio del propio mineral (Dockal, 1988). Por lo tanto, el potencial para que exista disolución o precipitación, es la medida de la actividad iónica a partir del equilibrio constante de cada mineral, las tasas de precipitación y disolución definidas en función de ese potencial (Morse, 1983; citado por Dockal, 1988).

De ahí que, el potencial para que exista precipitación o disolución depende del equilibrio constante de la reacción, la cual está en función de la presión y temperatura; la solubilidad de la calcita y dolomita aumenta con el aumento de la presión, en donde el crecimiento de cristales provoca una fuerza que incrementa la presión (Dockal, 1988).

Dolomitización por reemplazamiento como sistema

De acuerdo con Dockal (1988), si se considera la situación donde los minerales de calcita y dolomita se encuentran separados entre ellos por un espacio llamado “zona de reemplazamiento” (Replacement Front Zone), el cual está lleno de una solución acuosa y está conectado al sistema principal de poros (Figura 4); si la solución está sobresaturada con respecto a la dolomita y presenta baja saturación respecto a la calcita, la tasa volumétrica de precipitación de dolomita es mayor a la tasa volumétrica de disolución de la calcita, entonces los cristales de dolomita crecerán provocando la retracción de los cristales de la calcita, por lo que el tamaño de la zona de reemplazamiento (RFZ) disminuirá. Esta disminución requiere una expulsión de agua de la zona de reemplazamiento (RFZ) por lo que necesitará un gradiente de presión; el cual será proporcionado

por el crecimiento de cristales de dolomita que ejerce fuerzas lineales de cristalización; esto aumenta la presión que se encuentra en la zona de reemplazamiento (RFZ), disminuyendo la tasa de precipitación de la dolomita y aumentando la tasa de disolución de calcita.

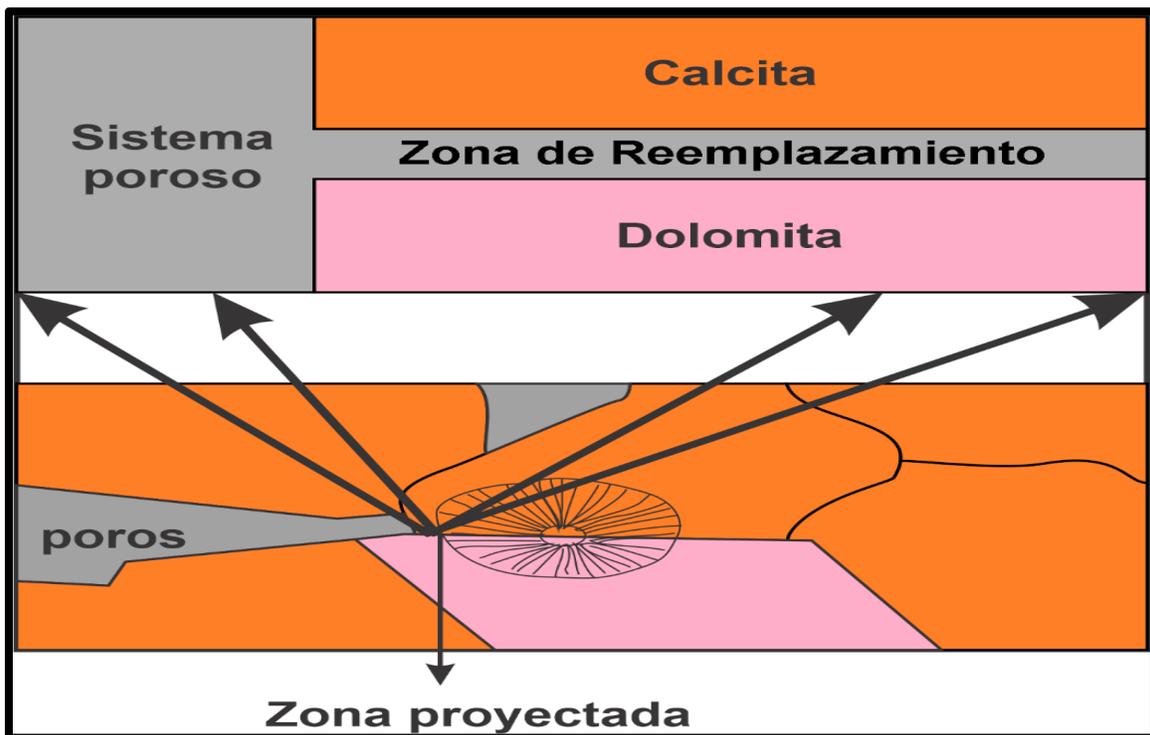


Figura 4. Zona de Reemplazamiento (RFZ) y su asociación con la roca (modificada de Dockal, 1988).

El tamaño de la zona RFZ continuará disminuyendo y la presión aumentando hasta que la tasa volumétrica de precipitación de dolomita sea igual a la tasa volumétrica de disolución de la calcita. La presión alcanzada será aquella en la que ambas tasas volumétricas sean iguales. Las sustancias no carbonatadas contenidas en la calcita no participan el proceso, por lo que son transferidas a

través de la zona de reemplazamiento (RFZ) e incorporadas a los cristales de dolomita. Entonces la dolomitización por reemplazamiento sucede con el traslado de la zona RFZ a través de la red cristalina de la calcita.

Dolomitización por reemplazamiento y la relación volumétrica

La presencia de señales características de la fábrica primaria, son indicadores de que hubo reemplazamiento de dolomita por calcita, esto implica que existió un cambio de volumen de dolomita, al mismo tiempo que había cambio de volumen de calcita, pero en sentido opuesto (Dockal, 1988).

$$\Delta V_{\text{dolomita}} = -\Delta V_{\text{calcita}}$$

La ecuación anterior expresa el primer requerimiento para el reemplazamiento de un mineral por otro, es decir, si durante el intervalo de tiempo, el volumen de calcita perdido por la disolución excede el volumen de dolomita ganado por la precipitación, entonces se desarrollan poros moldeados en la calcita preexistente. Mientras que, si el volumen de calcita perdida por disolución es menor que la dolomita ganada por la precipitación, ésta se abrirá camino a través de los cristales de calcita por desplazamiento mecánico, causando una distorsión en las características de la fábrica (Dockal, 1988).

El cambio en el volumen de los cristales es igual al cambio de volumen molar (v_0), siendo éste una constante efectiva para los rangos de temperatura y presión encontradas en los ambientes de formación de las rocas (Dockal, 1988).

Equilibrio termodinámico

Un sistema está en equilibrio termodinámico cuando sus propiedades termodinámicas (calor, trabajo, energía interna) permaneces constantes con el tiempo y no existe intercambio de calor, trabajo, ni materia con el ambiente. El equilibrio termodinámico es un concepto que implica equilibrios mecánicos, térmicos y químicos (García, Montes y Querol, 2007).

El mineral dolomita ha sido estudiado al menos durante 100 años, aun así; el origen de este mineral es controversial, los científicos no han podido tener éxito en obtener la precipitación de dicho mineral; no se presenta bien ordenado, con estequiometria perfecta a condiciones ambientes actuales (25 °C y 1 atm). Sin embargo; en los registros geológicos, existen casos donde la dolomita es casi estable; esto ha llevado a numerosas teorías que explican su ocurrencia de estas (Boggs, 2009).

El proceso de dolomitización es identificado en algunas ocasiones por las señales fósiles que quedan registradas por el remplazamiento de calcita, siendo éste a través del aporte de agua con alto contenido en magnesio que se va abriendo camino a través de los sedimentos de carbonatos, posiblemente por periodos de entre 10 a 100 millones de años. En contraste existe dolomita que no contiene estos registros, dejando su origen a la especulación (Boggs, 2009).

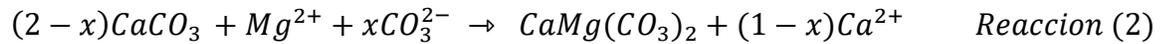
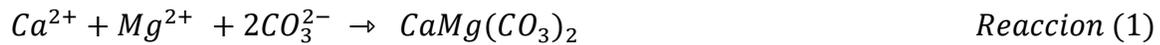
La dolomitización por reemplazamiento es un proceso que se realiza a través de varios pasos donde se ven involucradas la precipitación de dolomita y la disolución de calcita (Land; 1985; citado por Machel y Mountjoy, 1986), pero esto puede suceder de distintas formas (Boggs, 2009).

La precipitación de muchos minerales también ocurre de diferentes formas o procesos y por lo tanto existirán diferentes reacciones, las cuales describirán el mismo proceso, pero con tasas diferentes (Reddy et al., 1981; citado por Machel y Mountjoy, 1986).

En cada uno de estos procesos existe transferencia de masa a tasas distintas, por este motivo existirá ganancia, pérdida o preservación de volumen, por lo tanto, las condiciones cinéticas en dados casos pueden restar valor a las condiciones termodinámicas, pero seguirán siendo un buen indicativo de los ambientes favorables para que la dolomitización se presente (Machel y Mountjoy, 1986).

La dolomitización sucede de muchas formas posibles, todas con sus pros y contras. Chilngar et al. (1979) llevó a cabo un análisis con múltiples reacciones, la mayoría representando el mecanismo de reacción de la dolomitización bajo consideraciones termodinámicas, en donde solo se considera la transferencia de masa entre el reactante inicial y el producto final (citado por Machel y Mountjoy, 1986).

A continuación, se presentan las reacciones químicas propuestas por Bissel y Chilngar (1958) que corresponde a la reacción (1) y por Morrow (1982), correspondiente a la reacción (2), las cuales son las más aceptadas para explicar el proceso de dolomitización (citas por Machel y Mountjoy, 1986).



Los requerimientos para la formación de dolomita, junto con los mecanismos posibles, han sido revisados en muchos trabajos: Machel y Mountjoy (1986), Usdowski (1994), Land (1998), Arvidson and Mackenzie (1999) y Machel (2004), (citados por Boggs, 2009). por lo que se sabe que la formación de dolomita tiene que ser considerada en forma termodinámica y cinética. Algunos de estos investigadores han propuesto que ciertas dolomitas modernas son producto de precipitaciones primarias, la reacción (1) describe la dolomitización por precipitación primaria, sin embargo; se han reportaron dolomitas de entre 10 000 a 3000 años de antigüedad, las cuales obtuvieron un porcentaje molar entre 30 a 50% de $MgCO_3$, y por lo tanto se determinó que eran protodolomitas. Experimentos con isótopos de oxígeno que coexisten con la dolomita y la caliza se han llevado a cabo para comprobar el origen primario de la dolomita; estos datos han sido extrapolados a altas y bajas temperaturas, pero los experimentos han fallado. La importancia de la dolomita primaria está lejos de estar fija (Boggs, 2009).

De acuerdo con Morrow (1982), en la reacción (2) para valores de x entre $0 < x < 1$; corresponderan a pérdida o ganancia de volumen; si la reacción (2) involucra la no pérdida ni ganancia de volumen y además no hay ganancia o pérdida de porosidad, entonces $x = 0$; el caso ideal que describe el proceso de dolomitización por remplazamiento (citado por Machel y Mountjoy, 1986).

Desde el punto de vista termodinámico se consideran las proporciones de la relación calcio-magnesio $\left(\frac{\text{Ca}^{2+}}{\text{Mg}^{2+}}\right)$, y calcio-carbonatos $\left(\frac{\text{Ca}^{2+}}{\text{CO}_3}\right)$, junto con la temperatura, los cuales definen el campo de estabilidad entre los carbonatos de calcio, CaCO_3 y la dolomita, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, en un sistema calcita-dolomita-agua. En función de esto, la formación de dolomita termodinámicamente es favorecida por baja proporción de la relación calcio-magnesio $\left(\frac{\text{Ca}^{2+}}{\text{Mg}^{2+}}\right)$, baja proporción de la relación calcio-carbonatos $\left(\frac{\text{Ca}^{2+}}{\text{CO}_3}\right)$, altas temperaturas, y alta salinidad donde exista liberación de CO_2 en los fluidos (Machel, 2004; citado por Boggs, 2009) (Figura 5A).

Las fallas de una dolomita bien ordenada estequiométricamente al precipitar del agua de mar son atribuidas a factores cinéticos como: las tasas de cambio en la concentración de reactantes, proporciones $\left(\frac{\text{Ca}^{2+}}{\text{Mg}^{2+}}\right)$, proporciones $\left(\frac{\text{Ca}^{2+}}{\text{CO}_3}\right)$, o salinidad (Machel y Mountjoy, 1986) (Figura 5B).

La figura 5B nos proporciona información que indica que la formación de dolomita por remplazamiento es favorecida cinéticamente, por proporciones bajas de $\left(\frac{\text{Ca}^{2+}}{\text{Mg}^{2+}}\right)$, proporciones bajas de $\left(\frac{\text{Ca}^{2+}}{\text{CO}_3}\right)$, y baja salinidad. Además, puede ser favorecido por altas temperaturas, debido a que los límites entre la calcita-dolomita se mueven en función del incremento de la proporción $\left(\frac{\text{Ca}^{2+}}{\text{Mg}^{2+}}\right)$ con incremento de temperatura. A temperaturas mayores a $100\text{ }^\circ\text{C}$ los inhibidores cinéticos se vuelven inefectivos (Machel and Mountjoy, 1986).

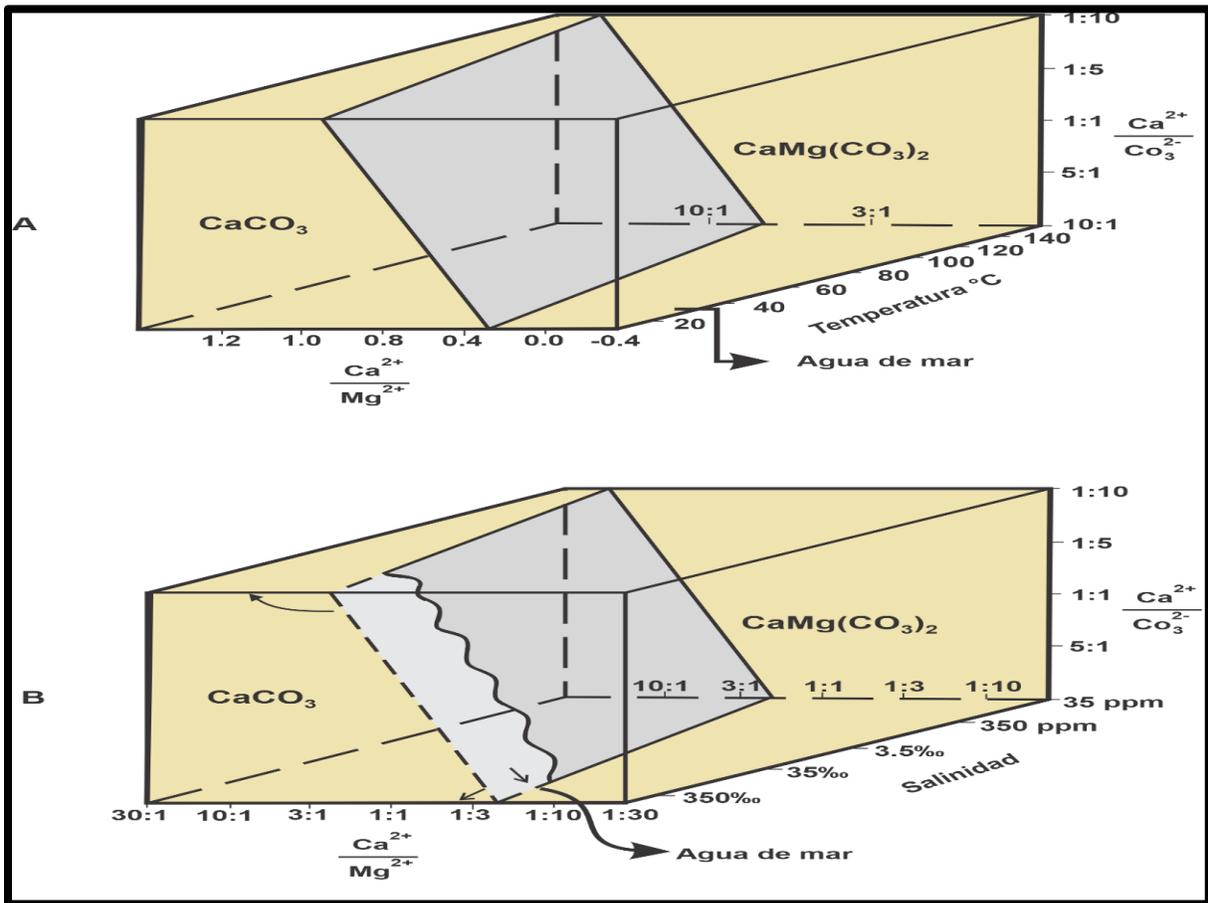


Figura 5. Diagramas de estabilidad: A) termodinámicos, B) cinéticos (modificada de Machel and Mountjoy, 1986)

Otros diagramas de equilibrio que son convenientes mencionar, son los propuestos por Uzdowsky en 1967 (citado por Martín, 1980), los cuales indican el papel que juegan en la estabilidad para la formación de dolomita, la relación $\left(\frac{Ca^{2+}}{Mg^{2+}}\right)$ y la temperatura de la solución; la elevación de ambos parámetros favorece la estabilidad (Figura 6).

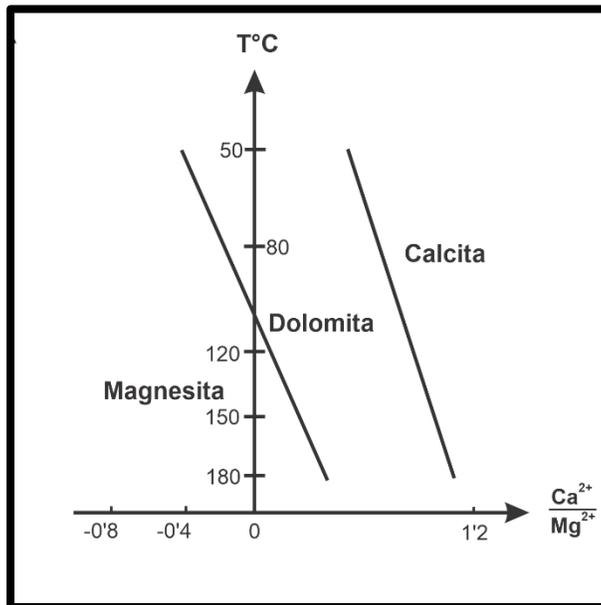


Figura 6. Diagrama de estabilidad calcita-dolomita-magnesita; Temperatura vs Relación $\left(\frac{Ca^{2+}}{Mg^{2+}}\right)$ (modificada de Martin, 1980).

El segundo, indica el desplazamiento del dominio de estabilidad hacia las relaciones bajas de $\left(\frac{Ca^{2+}}{Mg^{2+}}\right)$, al aumentar la concentración de sulfatos, a conclusiones similares llegaron Rosemberg et al, (1967) (citado por Martín, 1980), quienes mencionan que el aumento de la concentración iónica total permite a la dolomita ser estable para relaciones bajas de $\left(\frac{Ca^{2+}}{Mg^{2+}}\right)$, (Figura 7).

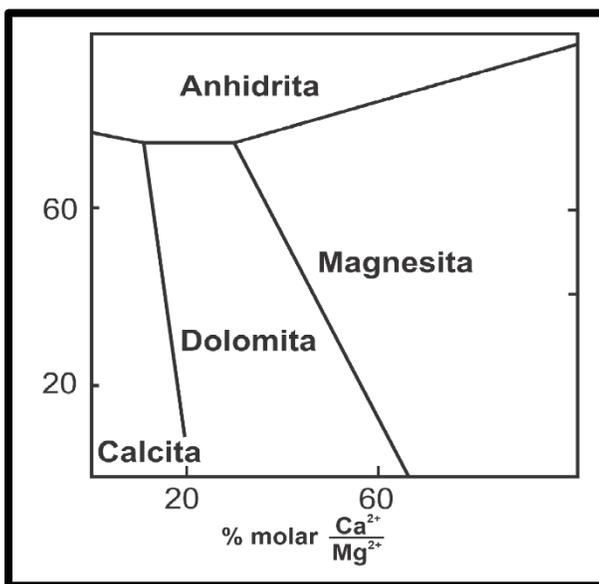


Figura 7. Diagrama de estabilidad anhidrita-calcita-dolomita-magnesita (modificada de Martín, 1980).

Para Folk y Land (1975), el dominio de estabilidad de la dolomita se desplaza hacia valores altos de $\left(\frac{\text{Ca}^{2+}}{\text{Mg}^{2+}}\right)$, conforme va aumentando la salinidad (citado por Martín, 1980) (Figura 8).

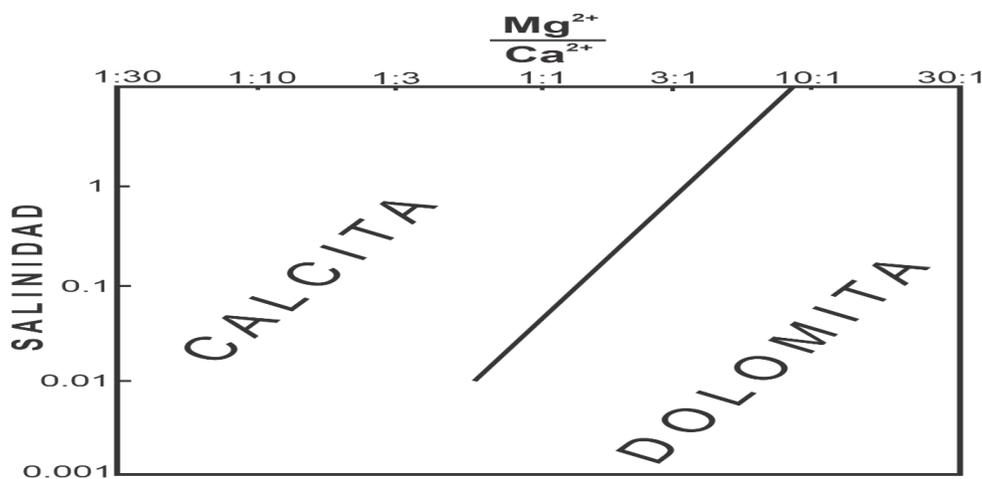


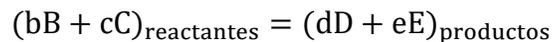
Figura 8. Diagrama de estabilidad calcita-dolomita (modificada de Martín, 1980).

REACCIONES TERMODINÁMICAS DURANTE EL PROCESO DE DOLOMITIZACIÓN.

Para un sistema que evolucione a un estado energético más estable, sin la ayuda de fuerzas externas y en dirección al incremento de la entropía (proceso espontáneo), solo serán posibles las transformaciones que no aumenten su energía libre (energía disponible para realizar trabajo químico, no expansión ni compresión), por lo tanto, el sistema se encontrará en equilibrio termodinámico cuando su energía libre sea mínima (García, Montes y Querol, 2007).

Una reacción química de transferencia de masa es el proceso donde una cantidad de sustancia llamada “reactante”, sufre cambios en sus propiedades (reacción), dando origen a otra sustancia llamada “producto”.

Machel y Mountjoy, (1986), describen este proceso comparando los reactantes con los productos:



Donde:

(B, C, D y E) → Corresponde a las fases de la reacción química (sólida o líquida)

(b, c, d, y e) → Corresponde a los números de moles (cantidad de sustancia) de cada fase.

Durante el proceso de dolomitización se lleva a cabo una reacción química de transferencia de masa, donde la sustancia reactante “CaCO₃”, sufre cambios en sus propiedades debido a un reemplazamiento por “MgCO₃”, dando origen a una sustancia producto CaMg(CO₃)₂; cabe mencionar que en esta reacción deberá existir además un equilibrio termodinámico, el cual

depende del número de fases y componentes del sistema; este equilibrio se obtiene del cálculo de la variación de la energía libre (Machel y Mountjoy ,1986).

$$\Delta G_{reaccion} = RT \ln \frac{Q}{K} = 0$$

Donde:

R → Constante de gas ideal.

T → Temperatura.

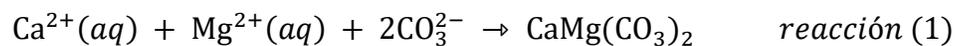
K → Constante de equilibrio.

Q → Coeficientes de reacción; $Q = \frac{(a_D^d \times a_E^e)}{(a_B^b \times a_C^c)}$

a → Actividad obtenida de la concentración: $\frac{\text{fase (soluto)}}{\text{componentes en el sistema (disolución)}}$

Dolomitización por precipitación (Reacción)

La precipitación de dolomita a partir de agua del mar o lagos se puede representar con la ecuación vista en el capítulo anterior, reacción (1); ésta corresponde a la reacción química de transferencia de masa de este proceso (Boggs, 2009).



De acuerdo con Tucker y Wright (1990), el equilibrio constante se caracteriza por una constante K :

$$K = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{Mg}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]^2}{[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]}$$

Donde los paréntesis indican actividades iónicas de las especies disueltas; el valor de K a temperaturas bajas no se conoce, debido a que no se ha podido sintetizar la dolomita en estas condiciones; no obstante, algunas líneas de investigación sugieren un valor de K del orden de 1×10^{-17} (Tucker y Wright, 1990).

Para determinar si el agua de mar es saturada con respecto a la dolomita, que es la principal condición para que ésta precipite, es necesario conocer el valor de la concentración molal de cada una de las tres especies iónicas (Ca^{2+} , Mg^{2+} , CO_3^{2-}), sus coeficientes de actividad y el porcentaje de cada especie que se encuentra como ion libre, es decir; incorporada a la solución. Sabiendo estas cantidades se determina el estado de saturación de dolomita en el agua de mar (Blatt et al., 1972; citado por Martín, 1980).

A partir de varios estudios (de estas cantidades) se muestra que el agua de mar es sobresaturada con respecto a la dolomita, favoreciendo así la precipitación de dicho mineral (Tucker y Wright, 1990).

La ausencia de precipitación de dolomita en agua de mar se debe a factores cinéticos, es decir, la nucleación (cristalización a partir de un líquido) de estructuras altamente ordenadas como la dolomita, es un proceso muy lento a temperaturas bajas, y si existe competencia de Ca^{2+} y CO_3^{2-} ,

la precipitación de dolomita no tiene lugar. Los iones de Ca^{2+} y Mg^{2+} tienen comportamiento similar en soluciones acuosas, por lo que es difícil separarse en diferentes capas en la estructura cristalina como lo requiere la dolomita, de aquí que la nucleación de dolomita sea lenta. A altas temperaturas, la energía de los iones de Ca^{2+} y Mg^{2+} es lo suficientemente grande para que migren a posiciones ordenadas, por lo tanto, la dolomita precipita fácilmente en laboratorio a temperaturas de varios cientos de grados centígrados (Martín, 1980).

Dolomitización por reemplazamiento (Reacción).

Tucker y Wright (1990), establecen que la dolomita raramente precipita fuera del agua marina; en estos casos la mayoría se forma por reemplazamiento de CaCO_3 , la ecuación que representa este proceso es la reacción (2) vista en el capítulo anterior; haciendo $x = 0$, tenemos:



La constante de equilibrio K para este proceso se reduce a:

$$K = \frac{[\text{Mg}^{2+}]}{[\text{Ca}^{2+}]}$$

Hsu (1967) (citado por Tucker, 1990) obtuvo un valor para K de 0.67, lo que significa que la reacción irá a la derecha y el CaCO_3 será dolomitizado en soluciones donde $\frac{(\text{Mg}^{2+})}{(\text{Ca}^{2+})}$ es mayor a ese valor (0.67); el agua de mar contiene una proporción $\frac{(\text{Mg}^{2+})}{(\text{Ca}^{2+})}$ de 5.2, mostrando que la dolomitización por reemplazamiento se presenta favorablemente en agua de mar (Tucker y Wright, 1990).

De acuerdo con Blatt et al. (1972) (citado por Martín, 1980), el cálculo de la energía libre de la reacción (3) se expresa como:

$$\Delta G^\circ = \text{productos} - \text{reaccionante}$$

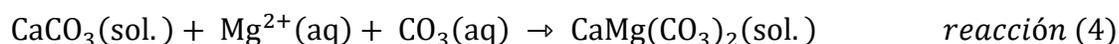
$$\Delta G^\circ = [(-518.7 \text{ Kcal}) + (-132.2 \text{ Kcal})] - [(2)(-269.9 \text{ Kcal}) + (-108.9 \text{ Kcal})]$$

$$\Delta G^\circ = -650.9 \text{ Kcal} - (-648.7 \text{ Kcal}) = -2.2 \text{ Kcal}$$

$$\Delta G^\circ = -2.2 \text{ Kcal}$$

Ajustando el valor de la energía libre con la actividad $\frac{(Mg^{2+})}{(Ca^{2+})}$ en agua de mar, el cambio de energía libre se incrementa a -3.6 Kcal, debido a que la actividad de los iones de Mg^{2+} es mucho más grande que la actividad de iones de Ca^{2+} , por lo tanto la dolomitización parece estar favorecida termodinámicamente por el agua de mar, viéndose inhibido el proceso por factores cinéticos (Blatt et al, 1972, citado por Martín 1980).

Para Lippmann (1973) (citado por Tucker, 1990), “La reacción que implica un camino mayor a la dolomitización es donde ambos iones de Mg^{2+} y CO_3^{2-} son proporcionados por el fluido dolomitizante y los iones de Ca^{2+} precursores de la calcita, están incorporados en la dolomita”, por lo que propone una reacción alternativa:



(citado por Tucker y Wright, 1990).

Por consiguiente, para que la dolomitización sea completa, aparte del ambiente químico apropiado, deberá existir una cantidad inmensa de Mg^{2+} y un eficaz sistema de transporte; este potencial se obtiene principalmente de las fuentes de aguas marinas, fluidos del subsuelo, agua meteórica o calcitas ricas en Mg (Tucker y Wright, 1990).

“Land (1985), calculó que las condiciones de aporte suficiente de iones de Mg^{2+} para que la dolomitización exista, provienen exclusivamente del agua de mar, ya que la proporción molar de $\frac{(Mg^{2+})}{(Ca^{2+})}$ es 5.2; mientras que para otras proporciones de $\frac{(Mg^{2+})}{(Ca^{2+})}$, por ejemplo, agua meteórica, es de 0.44, no cumpliendo con las condiciones cinéticas para una dolomitización completa” (citado por Tucker y Wright, 1990).

Para los diferentes ambientes de formación de dolomita bajo el proceso de dolomitización, la fuente principal de aporte de iones Mg^{2+} es el agua de mar, teniendo varias modificaciones para que esto suceda (Tucker y Wright, 1990).

En soluciones donde existe baja salinidad y la relación $\frac{(Mg^{2+})}{(Ca^{2+})}$ es 1, existen pocos iones en competencia con los iones de Mg^{2+} , por lo tanto, las velocidades de cristalización son lentas, contando así con el tiempo suficiente para que suceda dolomitización por remplazamiento, obteniéndose una dolomita bien ordenada o estequiométrica. En caso contrario al aumentar la salinidad, aumentará la competencia de iones de Mg^{2+} con otros iones presentes en la solución, dificultando la formación de dolomita ordenada, requiriendo valores más altos de la proporción $\frac{(Mg^{2+})}{(Ca^{2+})}$ (Folk y Land 1975, citado por Martín 1980).

Para condiciones de supersalinidad el mineral formado es pobremente ordenado no cumpliendo con las condiciones estequiometrias necesarias para considerarse dolomita (Boggs, 2009).

“El precipitado original de CaCO_3 puede ser convertido en dolomita por reemplazamiento parcial de parte del Ca^{2+} por Mg^{2+} . La difusión de iones a bajas temperaturas es un proceso extremadamente lento, incluso a escalas geológicas. La dolomitización no es pues una reacción en estado sólido, si no que ocurre más bien por disolución simultanea de CaCO_3 y precipitación de dolomita a partir de soluciones acuosas que pasan a través de la roca (Blatt et al, 1972, citado por Martín, 1980).

Martín (1980) concluye que para que exista dolomitización se requieren los siguientes pasos.

- 1- Suministro suficiente de Mg^{2+}
- 2- Transporte eficiente de Mg^{2+} a través de la roca caliza.
- 3- Proporcionar un ambiente químico favorable en el cual aproximadamente la mitad de Ca^{2+} pueda ser reemplazado por Mg^{2+}
- 4- Remover el Ca^{2+} desplazado.
- 5- El factor tiempo

TEXTURAS GENERADAS DURANTE LA DOLOMITIZACIÓN, RELACIÓN CON LOS MODELOS DE DOLOMITIZACION

El origen de la dolomita es un tema ampliamente discutido en la sedimentología de carbonatos; la petrografía junto con la geoquímica ha sido de ayuda para entender la fuente de iones de Mg, el mecanismo de suministro de fluidos y los ambientes propicios para que exista el proceso de dolomitización, al mismo tiempo se han desarrollado múltiples modelos que explican la distribución de dolomitas sobre la Tierra (Warren, 2000; Hao, 2010, citados por Huang et al 2014).

Todo esto desde un punto de vista macroscópico, en donde generalmente se usa una clasificación de acuerdo con el tamaño de los cristales (fino o grueso), sin considerar morfologías y bordes entre los diferentes tipos de cristales. De ahí que el estudio de la textura a nivel microscópico toma relevancia.

El mecanismo de crecimiento de los cristales de dolomita (morfología y bordes), es controlados por la nucleación y los efectos de crecimiento (Lewis, 1980, citado por Huang et al. 2014).

La textura se refiere a la interrelación de las propiedades fundamentales de una roca, es decir, la forma, tamaño y orientación de los cristales que la conforman, además de su empaquetamiento (Blatt, 1980, citado por Sibley y Greeg, 1987).

Nucleación

Tolson (2002) explicó que la nucleación “Es el proceso de formación de centros de cristalización, debido a colisiones de átomos, cuando estos núcleos son pequeños, hay un número de átomos en la superficie del núcleo similar al número de átomos en el centro del núcleo. Los átomos en las porciones centrales del núcleo están rodeados de átomos y son afectados por esfuerzos más o menos balanceados. En cambio, los átomos de la superficie del núcleo cristalino se encuentran con esfuerzos desbalanceados, causados por enlaces químicos desbalanceados por la interfaz entre las dos fases (sólida y líquida). Existe entonces cierta competencia entre estos dos estados en las fases tempranas de la nucleación. Sin embargo, al crecer el cristal, el número de átomos centrales y aislados de los efectos de interfaz aumenta como el radio del cristal al cubo, mientras que el número de átomos que quedan en la superficie aumenta como el radio al cuadrado. Esto significa que hay un cierto radio crítico para un núcleo que tiene que ser excedido para que los átomos centrales con esfuerzos balanceados predominen y que el crecimiento del cristal sea espontáneo”.

Existen dos tipos de nucleación, homogénea y heterogénea; la nucleación homogénea sucede cuando la colisión de átomos se presenta en una solución, mientras que la nucleación heterogénea sucede cuando la colisión de átomos se lleva a cabo sobre un sustrato. Durante el proceso de dolomitización, al presentarse sustratos adecuados de carbonato de calcio, se favorece la nucleación heterogénea (Sibley y Gregg, 1987).

Efectos de crecimiento

La tasa de crecimiento y morfología de un cristal se determina por los factores cinéticos involucrados en la adherencia sobre su superficie de átomos o moléculas. Factores como la rugosidad del cristal en la superficie, se relacionan con la energía libre en dicha superficie (entalpía de formación), así como el grado de saturación y temperatura (Jackson 1958, citado por Sibley y Gregg, 1987).

En un sistema con baja saturación y/o baja temperatura, el crecimiento del cristal será por vía de la nucleación, con migraciones laterales tal que el crecimiento será en espiral dando origen a cristales con interfaces planares; de otra manera si el sistema presenta alta saturación y/o alta temperatura (temperatura crítica donde la superficie se vuelve rugosa), el crecimiento será en función de la adherencia aleatoria de átomos o moléculas, formando interfaces no planares. La temperatura crítica ha sido estimada entre 50 y 100 °C (Sibley y Gregg, 1987).

Cuando los cristales son muy pequeños de orden menor a un micrómetro, pueden tener apariencias curvas, debido a que la energía libre en la superficie es mayor a la energía libre interna de dicho cristal, de esta forma la estructura interna afecta la morfología de los cristales (Dowty 1976, citado por Sibley y Gregg, 1987). A medida que un cristal crece, la energía libre de la superficie decrece desarrollando su apariencia.

Tamaño del Cristal

La nucleación y la tasa de crecimiento se incrementan con la temperatura, por lo tanto, la temperatura determina el tamaño del cristal (Genck y Larson, 1972; citados por Sibley y Gregg, 1987).

La tasa de crecimiento del cristal de dolomita se incrementa por encima de la temperatura crítica; bajo estas condiciones la dolomitización a altas temperaturas puede producir cristales más gruesos en comparación a los cristales con bajas temperaturas, no obstante, no se ha podido cuantificar la relación directa del tamaño del cristal con la temperatura. Una distribución unimodal representa el hecho de existir un solo evento de nucleación combinado con un crecimiento de cristales uniforme, mientras que una distribución polimodal consiste en múltiples eventos de nucleación y variaciones en la tasa de crecimiento de cristales (Sibley y Gregg, 1987).

Texturas

En este contexto, los factores de importancia son la mineralogía de la roca precursora, tamaño de cristales, tiempo del proceso de dolomitización y la composición de los fluidos dolomitizantes. Desde este punto de vista los cristales de la dolomita por reemplazamiento (dolomitización) presentan texturas anhedrales o euhedrales-subhedrales, con los términos xenotópico e idiotópico respectivamente haciendo referencia al tipo de mosaico Tucker y Wright, 1990) (Figura 9).

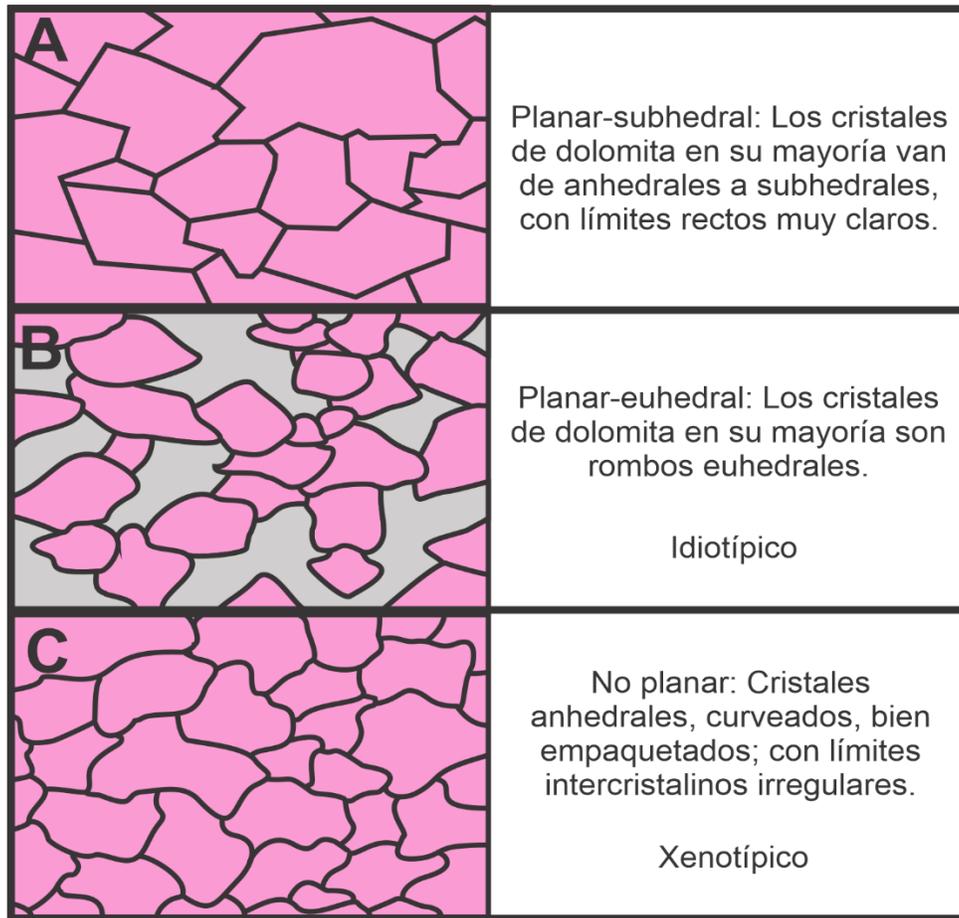


Figura 9. A) Textura planar subhedral, B) Textura planar euhedral, C) Textura no planar (modificada de Sibley y Gregg, 1987).

Sibley y Gregg (1984) (citado por Tucker y Wright, 1990) sugirieron que la temperatura a la que los cristales crecían era un factor importante, observaron que las texturas xenotópicas eran propias de las dolomitas de pre cenozoico, mientras que las texturas idiotópicas eran comunes en todas las edades.

A partir de la teoría de los efectos de crecimiento cristalino, a temperaturas bajas los cristales presentaran una superficie lisa; con los que los mosaicos de cristal serán euhedrales o subhedrales, mientras que por encima de una temperatura critica los cristales presentaran una superficie áspera; presentando un mosaico de cristales anhedrales. La temperatura critica para la dolomita esta entre los 50° y 100 °C, por lo que las dolomitas xenotópicas deberán ser el resultado de dolomitización por enterramiento de caliza o de la recristalización del enterramiento de dolomita cercana a la superficie (Sibley y Gregg, 1984; citado por Tucker y Wright, 1990).

Sibley y Gregg (1984, 1987) (citados por Huang, 2014) sugirieron que la forma de los cristales era controlada por crecimiento cinético, el cual era afectado por la temperatura; es decir, la frontera de la temperatura de formación de dolomita planar y no planar, el cual está en un rango de 50 – 60 °C.

Por lo tanto, en algunos casos la textura será un buen indicador de la temperatura diagenética, y nos proporciona una idea de las condiciones de la dolomitización o en la que la dolomita precipito y de esta forma poder entender los mecanismos de formación de dolomitas.

Además de la temperatura que afecta la textura de la dolomita, el estado de saturación de fluidos es también importantes; donde la saturación de Mg es alta, la dolomitización será penetrativa y todos los componentes de la roca preexistente serán reemplazados; de forma contraria si la saturación de Mg es baja, los componentes más susceptibles (aragonito, calcita cristalina pobre en Mg) de la roca preexistente serán dolomitizados. Así para describir completamente las texturas de la dolomita, deberá prestarse atención a la matriz, huecos y estado de preservación de

aloquímicos, en términos de si están no reemplazados, reemplazados parcial o completamente o en moldes y si el reemplazamiento es mimético o no (Sibley y Gregg, 1987).

POROSIDAD EN EL PROCESO DE DOLOMITIZACIÓN

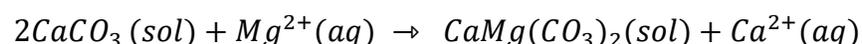
El reemplazamiento de caliza por dolomita fue propuesto por Eli de Beaumont en 1837, el origen de la porosidad en las dolomitas ha recibido considerables atenciones y muchas teorías han sido establecidas (Landes, 1946; Weyl, 1960; Morrow, 1882; Sun, 1995; Lucia, 2004; Zhang et. al., 2010; citados por Guangwei et. al., 2015).

A partir de esto la porosidad se determina de origen diagenético y se divide en dos tipos: sindolomitización (porosidad desarrollada durante la dolomitización) y posdolomitización (porosidad desarrollada después de la dolomitización) (Guangwei et. al., 2015).

Los mecanismos de porosidad sindeposicional incluyen el reemplazamiento mol a mol, volumen por volumen y disolución de calcita microcristalina.

Reemplazamiento mol a mol

Cuando el $CaCO_3$ es reemplazado por dolomita, los iones de magnesio se incorporan a la red cristalina y los iones de calcio son expulsados. Esto se observa en la siguiente reacción (Tucker y Wright, 1990).



Los iones de magnesio son más pequeños en comparación con los iones de calcio, por lo que existe pérdida de volumen en el mineral, provocando un incremento en la porosidad.

Sin embargo, el reemplazamiento molecular ha sido debatido ya que en el sistema solo se considera al magnesio y la presencia de los carbonatos se ignora en el sistema (Lucia, 2004; citado por Guangwei et. al., 2015). los iones de calcio liberados de $CaCO_3$ son sacados de algún sitio de la reacción para adecuar un ambiente propicio para la precipitación de dolomita (Tucker y Wright, 1990).

Los modelos de dolomitización son generalmente sistemas abiertos o semiabiertos (Land, 1980; Warren, 2000; citados por Guangwei et. al., 2015), y la fuente de iones de CO_3 transportados junto con los iones magnesio en el fluido dolomitizante es inevitables (Lucia, 2004; citado por Guangwei et. al., 2015). Sugiriendo con esto que los iones de CO_3 deben ser adheridos diageneticamente al sistema durante el proceso de dolomitización (Lucia y Major, 1994; citados por Guangwei et. al., 2015).

Por lo que la ecuación correcta es descrita a continuación (Lippman, 1973; citado por Guangwei et. al., 2015).



Donde el volumen del mineral incrementa 75 %, implicando un decrecimiento de la porosidad; Resultando que el incremento o decremento de la porosidad durante la dolomitización depende

de la composición del fluido dolomitizantes (Saller y Henderson, 1998; citado por Guangwei et. al., 2015).

Reemplazamiento volumen por volumen

El reemplazamiento de caliza por dolomita no genera cambios de volumen (Dockal, 1988); en este caso la porosidad de la dolomita será inherente a partir de la caliza precursora.

Disolución de calcita microcristalina

La dolomitización es un proceso donde la dolomita precipita simultáneamente a la calcita o aragonito en disolución. Por lo tanto la porosidad es controlada por las diferentes tasas de precipitación y disolución (Landes, 1946; citado por Guangwei et. al., 2015). En un escenario tardío de dolomitización, la porosidad es el resultado del exceso de solución sobre precipitación (Landes, 1946; Sun, 1992; Purser et. al., 1994; Machel, 2004; Wendte, 2006; citados por Guangwei et. al., 2015), debido a que la precipitación de dolomita a partir del fluido será poco saturada con respecto a la caliza precursora (Land, 1991; Machel, 2004).

CONCLUSIONES

El reemplazamiento de calcita por dolomita, donde simultáneamente ocurre la disolución de calcita y precipitación de dolomita; esto sucede en una zona llamada “zona frontal de reemplazamiento”, la cual es parte del sistema poroso de la roca precursora, esta contiene una solución acuosa saturada de dolomita. La tasa volumétrica de solución de calcita deberá ser igual a la traza volumétrica de precipitación de dolomita. La precipitación ocurre cuando la actividad iónica de la solución sobresaturada es mayor a la actividad iónica de la propia dolomita y la disolución ocurre cuando la actividad iónica de la solución subsaturada de calcita es menor a la actividad propia de la calcita. La precipitación de dolomita propicia un aumento sucesivo en la presión en la zona frontal de reemplazamiento, incrementando la tasa de disolución de calcita y provocando un decremento en la precipitación de dolomita, hasta que ambas tasas sean iguales.

Todo este proceso ocurre bajo ciertas condiciones, sin las cuales dicho proceso no ocurrirá: las condiciones son desde un punto de vista termodinámico, cinético e hidrológico. Las condiciones termodinámicas indican las condiciones de saturación para que el proceso suceda, las condiciones cinéticas establecen la forma en cómo se lleva el proceso y las condiciones hidrológicas indican la cantidad de flujo de agua necesario para que el proceso suceda.

La dolomita ideal o estequiométrica deberá tener una proporción de calcio y magnesio uno a uno, cualquier otra combinación dará origen a un mineral inestable; aunque con el tiempo alcanzara el equilibrio, es decir; un estado de mínima energía. Esto indica que la dolomitización es un proceso espontáneo (incremento de la entropía del sistema) e irreversible.

De forma general para que la dolomitización suceda debe existir: suministro suficiente de Mg^{2+} , transporte eficiente de Mg^{2+} a través de la roca caliza, el ambiente químico ideal para que la mitad de Ca^{2+} sea reemplazado por Mg^{2+} , la remoción de Ca^{2+} desplazado y el factor tiempo.

La textura de la dolomita nos dará una idea de las condiciones bajo las cuales se formaron y de esta forma interpretar su ambiente de depósito, dichas texturas son influenciadas principalmente por la temperatura; de esta forma se pueden entender los mecanismos de formación de dolomitas.

La porosidad de la dolomita tendrá que ver con su forma en la cual ocurrió el reemplazamiento, ya sea mol por mol donde se incrementa un 75% la porosidad en relación a la roca precursora; reemplazamiento volumen por volumen donde la porosidad será similar a la porosidad de la roca precursora y por último cuando existe tasas diferentes de precipitación y disolución, esta se presenta generalmente en escenarios tardío de dolomitización, donde existe un aumento de porosidad debido a un exceso de disolución sobre la precipitación.

AUTOEVALUACIÓN

Selecciona la respuesta correcta de los siguientes tópicos, al final de este test podrá encontrar las respuestas correctas.

1. Procesos fisicoquímicos que afectan a los sedimentos tras su depósito y que concluyen al inicio del metamorfismo a temperaturas y presiones elevadas.

- a) Diagénesis
- b) Reducción
- c) Oxidación
- d) Disolución

2. ¿Cuáles son los criterios que deberá cumplir la dolomitización para que suceda?

- a) Termodinámico, cinético e hidrológico
- b) Físico, químico, hidrológico
- c) Suficiente agua, presión y temperatura
- d) Presión, temperatura, calor

3. La dolomitización ocurre en base a dos procesos, los cuales son:

- a) Disolución-Precipitación
- b) Oxidación-Reducción
- c) Presión-Temperatura
- d) Porosidad-Volumen

4. Minerales involucrados en el proceso de dolomitización:

- a) Dolomita y carbonatos
- b) Calcita y dolomía
- c) Dolomita y calcita
- d) Calcita y carbonatos

5. Sistema cristalográfico de la dolomita:

- a) Trigonal rombohedral
- b) Ortorrómico
- c) Tetragonal
- d) Cubico

6. Sistema cristalográfico de calcita

- a) Trigonal
- b) Ortorrómico
- c) Tetragonal
- d) Cubico

7. La dolomita estequiométrica o ideal posee la energía libre más baja posible, cualquier cambio elevara su energía y elevara su:

- a) Solubilidad
- b) Disolubilidad
- c) Presión
- d) Temperatura

8. La dolomitización es un proceso en dirección al incremento de la entropía, por lo tanto, ¿es un Proceso?

- a) Reversible, espontáneo
- b) Irreversible, espontáneo
- c) Expansión, compresión
- d) Presión, Temperatura

9. Las rocas son sistemas complejos que exhiben variabilidad química, esto se expresa mediante distintas paragénesis formadas bajo las mismas condiciones de presión y temperatura; al buscar las mayores cantidades de fases (minerales presentes) en una roca ¿Qué es lo que se pretende?

- a) Obtener la reacción química del proceso
- b) Obtener la edad del afloramiento
- c) Determinar el Equilibrio químico
- d) Obtener las condiciones de formación

10. Los aumentos de presión en las fases cristalinas, producen cambio en los arreglos de los cristales; ocasionando:

- a) Aumento de volumen
- b) Disminución de volumen
- c) Aumento de simetría
- d) Disminución de simetría

11. Durante el proceso de dolomitización por reemplazamiento se lleva a cabo una reacción química de transferencia de masa, donde la sustancia reactante “CaCO₃”, sufre cambios en sus propiedades debido a un reemplazamiento por “MgCO₃”, dando origen a una sustancia producto CaMg(CO₃)₂; cabe mencionar que en esta reacción deberá existir además un equilibrio termodinámico, por lo tanto, la variación de la energía libre aproximada será:

- a) 2 [Kcal]
- b) -3[Kcal]
- c) -1[Kcal]
- d) -2[Kcal]

12. La relación entre la forma, tamaño y orientación de los cristales de una roca, se refiere a:

- a) Tipo de roca
- b) Morfología
- c) Empaquetamiento
- d) Textura

13. En un sistema con baja saturación y/o baja temperatura, el crecimiento del cristal será por vía de la nucleación, con migraciones laterales tal que el crecimiento será en espiral dando origen a cristales con interfaces:

- a) Planares
- b) No planares
- c) Curvas
- d) Rugosas

14. Si el sistema presenta alta saturación y/o alta temperatura (temperatura crítica donde la superficie se vuelve rugosa), el crecimiento será en función de la adherencia aleatoria de átomos o moléculas, formando interfaces:

- a) Planares
- b) No planares
- c) Curvas
- d) Rugosas

15. ¿Factores que intervienen en la textura de la dolomita?

- a) Temperatura, saturación de Mg, energía interna
- b) Presión, temperatura y volumen
- c) Alquímicos, fósiles
- d) Fabrica, fluidos dolomitizantes

16. A temperaturas bajas los cristales presentan superficies:

- a) Rugosas
- b) Curvas
- c) Lisas
- d) Ásperas

17. A temperaturas altas los cristales presentan superficies:

- a) Rugosas
- b) Curvas
- c) Lisas
- d) Ásperas

18. A partir de la porosidad se puede determinar:

- a) Edad de la roca
- b) Tipo de minerales
- c) Diagénesis
- d) Faces

19. Cuando existe remplazamiento de iones de dolomita, sobre los iones de calcio que son expulsados, este proceso es llamado:

- a) Reemplazamiento mol a mol
- b) Reemplazamiento volumen a volumen
- c) Reemplazamiento desplazamiento
- d) Remplazamiento secundario

20. La porosidad es controlada por las diferentes tasas de precipitación y disolución: En un escenario tardío de dolomitización, ¿cómo se comporta dichas tasas?

- a) Exceso de disolución sobre precipitación
- b) Exceso de precipitación sobre disolución
- c) Tasas iguales de disolución y precipitación
- d) Tasas desiguales de disolución y precipitación

21. En un escenario tardío de dolomitización, ¿cómo se comporta la porosidad?

- a) Aumenta debido al exceso de disolución sobre la precipitación
- b) Disminuye debido al exceso de disolución sobre la precipitación
- c) Aumenta debido al exceso de precipitación sobre la disolución
- d) Disminuye debido al exceso de precipitación sobre la disolución

Respuestas

1- a)

2- a)

3- a)

4- c)

5- a)

6- a)

7- a)

8- b)

9- d)

10- a)

11- b)

12- d)

13- a)

14- b)

- 15- a)
- 16- c)
- 17- d)
- 18- d)
- 19- a)
- 20- a)
- 21- a)

Responde las siguientes preguntas:

1. Explica en que consiste el proceso de la dolomitización.
2. Menciona la diferencia entre dolomitización por reemplazamiento y dolomitización por desplazamiento-reemplazamiento
3. ¿Qué es la dolomita ideal o estequiométrica y cuál es su relación con la energía libre?
4. Describe la estructura cristalina de la dolomita ideal
5. ¿Qué establecen los criterios involucrados en el proceso de dolomitización?
6. ¿Cómo es el proceso de la dolomitización?
7. Describe el proceso de dolomitización como una reacción química.
8. ¿Cuál es la fuente ideal que proporciona el suficiente magnesio para que suceda la dolomitización?
9. Enlista los requerimientos para que exista la dolomitización:
10. ¿Cuál es la relación entre la textura presente en la dolomita y la dolomitización?
11. Explica el origen de la porosidad en las dolomitas debido al proceso de dolomitización.

Respuestas

- 1- Es el proceso donde un mineral preexistente (calcita o aragonito, CaCO_3), es reemplazado por un mineral secundario (dolomita, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, o bien donde iones de magnesio provenientes de alguna fuente como el agua de mar reemplazan a los iones de calcio de la calcita.
- 2- La dolomita precipita ocupando el espacio de la calcita existente en estado de disolución; si durante este proceso ocurre un incremento de volumen del sistema, pero el volumen de calcita no cambia, se hablará de dolomitización de desplazamiento, de forma contraria si existe aumento de volumen del sistema y el volumen de calcita disminuye debido al reemplazamiento, se hablará de dolomitización por desplazamiento-reemplazamiento
- 3- La dolomita ideal es un mineral de carbonatos, con sistema cristalográfico trigonal (rombohedral), su fórmula química es $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, donde calcio y magnesio tienen proporciones molares iguales

(1:1), con una relación en peso de 54.26% de CaCO_3 y 45.74% de MgCO_3 . La dolomita ideal tiene la energía libre más baja posible para cualquier combinación de CaCO_3 y MgCO_3 , por lo tanto, es la menos soluble de todas las combinaciones. Cualquier cambio en la estructura o composición elevará la energía libre y por lo tanto la solubilidad

- 4- Estructura cristalina de capas de aniones de CO_3 , que se alternan sucesivamente con capas de cationes de calcio y magnesio ($\text{Mg-CO}_3\text{-Ca-CO}_3\text{-Mg-Ca}$), los aniones son de forma triangular con su eje central orientado perpendicularmente al apilamiento de las capas aniones-cationes, y se invierte en cada capa subsecuente.
- 5- Desde el punto de vista termodinámico establece las condiciones tales que el proceso suceda y en el sentido cinético nos explica cómo se lleva a cabo el proceso
- 6- La dolomitización es un proceso de dos pasos, disolución de calcita y precipitación de dolomita, ambos sucediendo al mismo tiempo; el remplazamiento se presenta cuando la disolución de calcita es acompañada del crecimiento de cristales de dolomita; la disolución de la calcita ocurre cuando existe baja saturación en la solución respecto al mineral y la actividad iónica en la solución con respecto al mineral es menor que el equilibrio del propio mineral, la precipitación ocurre cuando la solución es sobresaturada respecto al mineral y la actividad iónica de la solución respecto al mineral es mayor al equilibrio del propio mineral. De ahí que, el potencial para que exista precipitación o disolución depende de la constante de equilibrio de la reacción, la cual está en función de la presión y temperatura; la solubilidad de la calcita y dolomita aumenta con el aumento de la presión, en donde el crecimiento de cristales provoca una fuerza que incrementa la presión.
- 7- Durante el proceso de dolomitización se lleva a cabo una reacción química de transferencia de masa, donde la sustancia reactante " CaCO_3 ", sufre cambios en sus propiedades debido a un remplazamiento por " MgCO_3 ", dando origen a una sustancia producto $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$; cabe mencionar que en esta reacción deberá existir además un equilibrio termodinámico.
- 8- Para que la dolomitización sea completa, aparte del ambiente químico apropiado, deberá existir una cantidad inmensa de Mg^{2+} y un eficaz sistema de transporte; este potencial se obtiene principalmente de las fuentes de aguas marinas, fluidos del subsuelo, agua meteórica o calcitas ricas en Mg^{2+}
- 9- Suministro suficiente de Mg^{2+}
Transporte eficiente de Mg^{2+} a través de la roca caliza.
Proporcionar un ambiente químico favorable en el cual aproximadamente la mitad de Ca^{2+} pueda ser reemplazado por Mg^{2+}
Remover el Ca^{2+} desplazado.
El factor tiempo
- 10- A partir de la teoría de los efectos de crecimiento cristalino, a temperaturas bajas los cristales presentaran una superficie lisa; con los que los mosaicos de cristal serán euhedrales o subhedrales,

mientras que por encima de una temperatura crítica los cristales presentarían una superficie áspera; presentando un mosaico de cristales anhedrales. Por lo tanto, en algunos casos la textura será un buen indicador de la temperatura diagenética, y nos proporciona una idea de las condiciones de la dolomitización o en la que la dolomita precipitó y de esta forma poder entender los mecanismos de formación de dolomitas.

- 11- La porosidad se determina de origen diagenético desarrollada durante la dolomitización; en el reemplazamiento, los iones de magnesio son más pequeños que los iones de calcio; por lo que existe pérdida de volumen de calcita provocando un incremento en la porosidad, de otra forma un exceso de disolución sobre la precipitación genera un incremento de porosidad, en menor caso la porosidad es inherente a la roca precursora.

BIBLIOGRAFÍA

Aguayo Camargo, Joaquín Eduardo (1988). Procesos sedimentarios y diagenéticos recientes y su importancia como factores de interpretación de sus análogos antiguos. Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, Tomo 49, N° 1-2, pp 19-44.

Boggs, Sam Jr. (2009). Dolomites in petrology of sedimentary rocks (pp. 382-407). Cambridge: Cambridge University Press. doi:10.1017/CBO9780511626487.011

Dockal, James A. (1988). Thermodynamic and kinetic description of dolomitization of calcite and calcitization of dolomite (Dedolomitization). Carbonates and evaporites, vol. 3, pp 125-141.

García, Carmona Jonás; Correa, López María de Jesús; Rojas, Figueroa Romeo Antonio; Martínez, Ibarra Ricardo (2016). Porosidad asociada a dolomitización en yacimiento del Kimmeridgiano del activo de producción Ku Maloob Zaap. Ingeniería Petrolera, vol. 56, N° 3, pp 141-152.

García T. Javier; Querol A. Enrique; Montes V. J. María (2007). Termodinámica aplicada a los recursos minerales. Madrid. Red DESIR. ISBN 84-95063-40-9

Guangwei Wang; Pingping Li; Fang Hao; Huayao Zou; Xinya Yu (2015). Dolomitization process and implications for porosity development in dolostone: A case study from the lower Triassic Feixianguan Formation, Jiannan area, Eastern Sichuan Basin, China. Journal of Petroleum Science and Engineering, vol 131, pp 184–199. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2015.04.011>

Huang Sijing; Huang Keke; Lü Jie; Lan Yefang (2014). The relationship between dolomite textures and their formation temperature: a case study from the Permian-Triassic of the Sichuan Basin and

the Lower Paleozoic of the Tarim Basin. *Petroleum Science*, vol 11, pp 39–51.

<https://doi.org/10.1007/s12182-014-0316-7>

Land, Lynton S. (1982). Dolomitization. American association of petroleum geologist. Ed. Course Series. 24

Lucia, F. Jerry (2007). Carbonate Reservoir Characterization an integrated approach. Springer Berlín Heidelberg New York. 2da edition. Pag. 217-230.

Machel, Hans G.; Mountjoy, Eric W. (1986). Chemistry and environments of dolomitization. *Earth Science Reviews*, 23, 175-222. Marzo 2020, De Elsevier Science Publishers Base de datos.

Martín, Martín José Manuel. (1980). Las Dolomías De Las Cordilleras Béticas. Tesis doctoral. Granada-España: Universidad de Granada.

Ordoñez, Juan J. (2011). Aguas subterráneas-Acuíferos. Cartilla técnica. Lima-Perú. Sociedad Geográfica de Lima.

Pimentel, Guerra Carlos. (2017). Síntesis y reactividad de minerales del grupo de la dolomita y fases análogas. Tesis doctoral. Madrid-España: Universidad Complutense de Madrid.

Sibley, Duncan F.; Gregg, Jay M. (1987). Classification of dolomite rock textures. *Sedimentary petrology*, vol. 57 núm. 6, pp. 967-975

Tolson, Gustavo (2002). La termodinámica y su relación con la composición química y mineralógica de rocas cristalinas. *GEOS, Unión Geofísica Mexicana*, Vol. 22, 18-36.

Tucker, Maurice E.; Wright, V. Paul. (1990). Carbonate Sedimentology (pp. 365-400). Oxford: UK: Blackwell Science Ltd.

White, M. William. (1997). Geochemistry. Cornell University. John Hopkins University Press.