



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

**La Termodinámica en la Disolución y
Precipitación Mineral del Carbonato de
Calcio (Calcita-Aragonita)**

MATERIAL DIDÁCTICO

Que para obtener el título de

Ingeniera Geóloga

P R E S E N T A

Luz Ailinne Miranda Abad

ASESOR DE MATERIAL DIDÁCTICO

M. en C. Noé Santillán Piña



Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2023

Este trabajo se realizó con el apoyo de la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA), dentro de las actividades para la elaboración del libro: “Termodinámica para Ciencias de la Tierra: Fundamentos y Aplicaciones” para el proyecto PAPIIME No. PE101920

DEDICATORIA

A mi mamá y mi papá, cuyo amor, apoyo y educación me han guiado durante mi corta vida. ¡Gracias!

A mi hermana, por aguantarme cuando algo no me sale bien, por hacerme reír a carcajadas y por acompañarme todos estos años.

A la familia Díaz Méndez, quienes estuvieron incondicionalmente a mi lado desde que era una foránea media perdida en CDMX.

A mis amigas y amigos con quienes tengo tantos buenos recuerdos de la Universidad, y sin los que no habría llegado hasta donde estoy ahora.

A todas las profesoras y profesores que me han enseñado a lo largo de mi vida.

A la pequeña Ailinne que aún es una niña y que sigue soñando alto.

¡Lo logramos!

AGRADECIMIENTOS ESPECIALES

“Somos como enanos sentados sobre los hombros de gigantes para ver más cosas que ellos y ver más lejos, no porque nuestra visión sea más aguda o nuestra estatura mayor, sino porque podemos elevarnos más alto gracias a su estatura de gigantes”

Bernardo de Chartres

Quiero agradecer a las y los gigantes que me han prestado sus hombros para poder ver más lejos.

Mamá, gracias por tus consejos y tu guía, por tus sacrificios, por tus oraciones pidiendo a Jehová que me cuidara, por tu comida que extraño, por tu amor incondicional, por tus lágrimas cuando me extrañabas en casa.

Papá, gracias por luchar por darme lo mejor, por enseñarme lo que es el trabajo duro y satisfactorio, por pagar mis estudios todo este tiempo y apoyarme en cada cosa que he querido.

Sami, gracias por escucharme cada que no entiendo algo de la vida, por abrazarme cuando me estreso demasiado y solo puedo llorar. Que este logro no marque la cúspide de lo que puedes lograr sino las bases de tu camino. Espero siempre darte el mejor ejemplo de vida.

Sé que no ha sido sencillo, hemos hecho muchos sacrificios y esto es solo una parte de nuestras recompensas. ¡Los amo!

A mi amor, Demian, por abrazarme y darme ánimo cuando sentía que no podría pasar mis materias o cuando me sentía triste por estar lejos de mi familia; por tomar mi mano y darme

impulso mientras aprendía a patinar por la vida y ayudar a levantarme una y otra vez cada que me caía. Por aconsejarme y mantener la calma cuando quiero comerme el mundo de un bocado, y por hacer de mi vida un lugar con colores tornasol. Te amo.

A mis amigas Valery y Andy que me recordaban que había tarea, que compartieron conmigo la tristeza de reprobar un examen del Maestro Vera o la alegría de “panzarlo” pese a todos nuestros esfuerzos. Siempre las llevo presentes en mis recuerdos. En especial a mi amigo Johan, gracias por poner tu alarma y marcarme en las madrugadas para que me despertara y pudiéramos seguir estudiando para los exámenes. Gracias por tus chistes y tu risa extraña y contagiosa que hicieron de mis días de estrés una verdadera comedia. Gracias por no dejarme atrás nunca, por preocuparte por mí y quererme tanto. No lo habría logrado sin ti, amigo.

A mis profesoras y profesores, cuyas enseñanzas profesionales y de vida llevo presentes. Gracias por tener la paciencia para dar respuestas a mis dudas, que eran muchas, y cuyas respuestas me llevaban a más preguntas; así como por permitirme compartir un espacio en sus aulas de clases. Ha sido un privilegio aprender de ustedes. Espero hacerles sentir orgullo por haberme tenido de alumna.

A mi director de tesis, M.C. Noé Santillán Piña; así como a mis sinodales, la Dra. Ana Laura Pérez Martínez, el Dr. Rogelio Soto Ayala, el Ing. Javier Arellano Gil y el Ing. José Luis Arcos Hernández muchas gracias por guiarme en la elaboración y revisión de este trabajo. Son ejemplos a seguir para mí y me siento muy honrada de que formen parte de mi comité de titulación.

A mi Universidad, a mi Facultad. Estudiar en la Universidad Nacional Autónoma de México ha sido mi sueño hecho realidad y una de las experiencias más bonitas que me ha pasado en la vida: me ha abierto las puertas del conocimiento, y me ha mostrado un poquito de lo mucho que hay por conocer y explorar de nuestro universo. Gracias, UNAM, por haberme permitido conocer a personas maravillosas que sé que me acompañarán por el resto de mi vida.

¡México, Pumas, Universidad!

Contenido

DEDICATORIA.....	3
AGRADECIMIENTOS ESPECIALES.....	4
RESUMEN.....	7
ABSTRACT	7
OBJETIVO	8
JUSTIFICACIÓN	8
INTRODUCCIÓN.....	9
LA DISOLUCIÓN Y LA PRECIPITACIÓN DEL CaCO_3.....	11
CONDICIONES TERMODINÁMICAS (PRESIÓN Y TEMPERATURA) FAVORABLES PARA LA DISOLUCIÓN Y PRECIPITACIÓN DEL CaCO_3.....	18
REACCIONES TERMODINÁMICAS DURANTE LA DISOLUCIÓN Y PRECIPITACIÓN DE LA CALCITA-ARAGONITA.	29
LA POROSIDAD DE LOS YACIMIENTOS PETROLEROS	36
POROSIDAD, CLASIFICACIÓN Y TIPOS	36
POROSIDAD EN CALIZAS.....	37
POROSIDAD EN YACIMIENTOS CARBONATADOS	39
PROCESOS DIAGENÉTICOS QUE AFECTAN A LOS YACIMIENTOS CARBONATADOS	39
<i>Cementación.....</i>	<i>39</i>
<i>Compactación.....</i>	<i>40</i>
CONCLUSIONES	44
AUTOEVALUACIÓN	45
<i>Preguntas de opción múltiple.....</i>	<i>45</i>
<i>Preguntas abiertas</i>	<i>50</i>
<i>Ejercicios propuestos.....</i>	<i>51</i>
RESPUESTAS.....	52
<i>A preguntas de opción múltiple</i>	<i>52</i>
<i>A preguntas abiertas.....</i>	<i>53</i>
BIBLIOGRAFÍA	56

Resumen

La precipitación del carbonato de calcio ocurre solamente entre las latitudes 40° N y 40° S que brindan condiciones de temperatura, presión y concentración de iones ideales para la formación de minerales como la calcita y el aragonito, los cuales pueden precipitar de manera biótica y abiótica en nuestro planeta. Sin embargo, entre estas latitudes no solamente precipita el carbonato de calcio dependiendo de las condiciones de presión y temperatura, sino que también se puede desencadenar la alteración del potencial de hidrógeno en el agua o, incluso, el rompimiento de cadenas alimenticias de organismos calcáreos, generando así la disolución del compuesto químico.

Este capítulo corresponde al capítulo 18 del libro digital Termodinámica para Ciencias de la Tierra del proyecto PAPIME PE101920 de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional Autónoma de México, y desarrolla conceptos fundamentales para comprender la precipitación y la disolución del carbonato de calcio en nuestro planeta, desde el punto de vista termodinámico.

Abstract

Calcium carbonate precipitation occurs only between latitudes 40° N and 40°, which provides ideal temperature-pressure conditions and ion concentrations, for minerals like calcite and aragonite may precipitate either biotically or abiotically on our planet. Nevertheless, within these latitudes, calcium carbonate not only precipitates depending on the temperature and pressure conditions of the geological environment but also may trigger alterations in the hydrogen potential or even the breach of calcareous organisms' food chains, causing the dissolution of this chemical compound.

This chapter corresponds with chapter eighteen of the digital-book Thermodynamics for Earth Sciences from the PAPIME PE101920 project of the National Autonomous University of Mexico's School of Engineering, and it develops fundamental concepts for

understanding the precipitation and dissolution of calcium carbonate on our planet, all from a thermodynamic point of view.

Objetivo

Proveer al lector conceptos de Termodinámica que le permitan una mejor comprensión sobre el proceso de disolución y precipitación del carbonato de calcio (calcita-aragonita) así como los factores involucrados en el mismo.

Justificación

La Termodinámica tiene mucha importancia en la disolución y precipitación del sistema Calcita-Aragonita. Sin embargo, debido a que la materia no está incluida en el plan de estudios de Ingeniería Geológica, suele ser complicado para los alumnos entender a cabalidad el contexto termodinámico y la interpretación del comportamiento de estos minerales en la naturaleza.

Este capítulo pretende ofrecer un punto de partida en la generación de una perspectiva termodinámica sobre los procesos que se llevan a cabo para precipitar o disolver compuestos carbonatados de calcio, en específico la calcita y la aragonita, con el fin de llevar de la mano al lector en su autoaprendizaje.

La Termodinámica en la Disolución y Precipitación Mineral del Carbonato de Calcio (Calcita-Aragonita)

Introducción

El fenómeno de disolución se lleva a cabo cuando se rompe la red cristalina de un sólido, venciendo así las fuerzas de atracción que mantienen unidos a los iones. Esto se consigue por medio de la hidratación, es decir, a través de la atracción entre los iones y las moléculas de agua.

La solubilidad es la capacidad que tiene una sustancia de disolverse. Esto depende de múltiples factores ambientales, los cuales serán analizados en el siguiente subtema. Por lo general, la solubilidad aumenta cuando la temperatura incrementa, aunque hay algunas excepciones como los compuestos de calcio (Barreto, 2011).

Los minerales carbonatados están conformados por la combinación de dos cationes divalentes (2^+), como el calcio o magnesio, con un anión carbonato (CO_3^{2-}). Se sabe que existen aproximadamente 60 minerales carbonatados, sin embargo, solamente tres son abundantes en nuestro planeta: la calcita, la aragonita y la dolomita (Prothero y Schwab, 2014).

El carbonato de calcio (CaCO_3) es un compuesto químico común en nuestro planeta. Lo podemos encontrar en los arrecifes de coral, en forma de estalactitas y estalagmitas dentro de cuevas, y también es el principal componente de rocas calcáreas, como las que encontramos en las cuencas sedimentarias de la zona sureste de México.

Este compuesto puede presentarse en dos fases mineralógicas diferentes: calcita o aragonito, los cuales son considerados minerales polimorfos, ya que a pesar de tener la misma composición química poseen propiedades físicas diferentes. Estas se deben al ordenamiento interno de sus moléculas, es decir, a su red cristalina.

La calcita presenta sistema cristalino trigonal, su forma (hábito cristalino) varía mucho dependiendo de las condiciones de crecimiento; sin embargo, es muy conocida por parecer un romboedro, como suele presentarse en la calcita variedad espato de Islandia. En cambio, el aragonito, polimorfo de la calcita, pertenece al sistema cristalino ortorrómbico. La estructura ortorrómbica del aragonito es mucho más abierta que la de la calcita, por lo que sus cationes pueden ser sustituidos más fácilmente que en la estructura de la calcita (Prothero y Schwab, 2014).

Desde el punto de vista químico, la aragonita es estable a 25 °C con una presión superior a 4 Kb. De acuerdo con Vera y Torres (1987), la aragonita es inestable cuando es sometida a presiones más bajas, y puede ser invertida a calcita cuando es calentada.

Las constantes termodinámicas para el producto de solubilidad se estiman a partir del producto de la actividad iónica, el cual se puede expresar de la siguiente manera:

$$[a Ca^{2+}] \cdot [a CO_3^{2-}] = K$$

Las constantes fueron estimadas como $K_{aragonita} = 6.9 \times 10^{-9}$ y $K_{calcita} = 4.7 \times 10^{-9}$, lo cual significa que la aragonita es más soluble que la calcita. Esto debido a que es el polimorfo con menor simetría (Vera y Torres, 1987).

La termodinámica juega un papel importante en la disolución y precipitación del carbonato de calcio. Como se verá en los siguientes subtemas, las Leyes de la Termodinámica sientan las bases para comprender con mayor detalle en qué momentos y bajo qué circunstancias de presión y temperatura se pueden llevar a cabo estos procesos.

La disolución y la precipitación del CaCO_3

No en todas las regiones del mundo puede darse la formación de carbonatos o rocas carbonatadas; y eso sucede debido a que existen factores ambientales, físicos y químicos que controlan su precipitación y disolución. Las condiciones ideales para su formación se dan entre las latitudes 40° N y 40° S (Wilson, 1975).

De acuerdo con Schlager (2005), la precipitación de carbonatos en ambientes marinos se lleva a cabo de tres maneras diferentes:

1. Abiótica.

Los organismos y la materia orgánica influyen de tantas formas en la precipitación de los carbonatos que es casi imposible demostrar que algún carbonato haya sido precipitado de manera inorgánica o de forma abiótica. Sin embargo, hay materiales carbonatados cuya influencia orgánica es tan pequeña que puede ser omitida. De hecho, algunos experimentos hechos en el laboratorio reproducen tanto la mineralogía como la textura de forma abiótica.

Un carbonato precipitado de esta manera es el cementante que se forma en el espacio de poro durante las etapas tempranas de la diagénesis, cuando el material depositado aún está *in situ* en el ambiente de depósito.

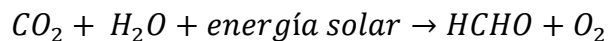
2. Controlado bióticamente.

Actualmente, la mayor parte de la precipitación de los carbonatos es controlado por organismos. En primera instancia, lo controla la bioquímica de algunas algas, foraminíferos o corales, los cuales son influenciados por las condiciones ambientales donde viven, tales como la cantidad de luz que reciben, la temperatura del agua, así como la saturación del agua en cuanto a iones carbonato.

Aquí surgen dos tipos de organismos: 1) aquellos que generan su propio alimento mediante la fotosíntesis; son llamados organismos autótrofos y, por ende, dependen de la

cantidad de luz para vivir. Algunos de estos organismos son las cianobacterias, las algas coccolitofóridas, las algas verdes y rojas, así como ciertos bivalvos como los rudistas, y corales hermatípicos; estos dos últimos son considerados organismos autotróficos simbióticos. 2) El otro grupo de organismos no puede crear su alimento, al contrario, depende de la materia orgánica para alimentarse, son llamados organismos heterotróficos, y destacan los foraminíferos, esponjas, corales ahermatípicos, muchos bivalvos, gasterópodos, braquiópodos, entre otros.

En la precipitación de carbonatos esqueléticos es muy importante la luz debido a que dominan los organismos autotróficos en la producción de carbonatos. La reacción de fotosíntesis se puede resumir de la siguiente manera:



La fotosíntesis extrae el CO_2 del agua de mar, y esto incrementa la concentración de carbonatos y facilita su precipitación. Con la precipitación de los carbonatos, los organismos pueden crear esqueletos como un sistema de protección.

3. Bióticamente inducido.

Una gran cantidad de carbonatos no-esqueléticos han sido precipitados bajo la influencia de organismos, por esta razón no pueden ser clasificados como abióticos. En su mayoría, estos materiales son depositados por microorganismos como bacterias y cianobacterias, y tienen la cualidad de ser casi independientes a la concentración de luz que hay en el ambiente. Es decir, los precipitados a partir de microorganismos pueden estar en la zona fótica o por debajo de ella hasta unos 400 m.

La micrita es el material carbonatado que comúnmente es depositado bajo estas condiciones biológicas, y puede ser encontrado en los intersticios de corales y carbonatos esqueléticos.

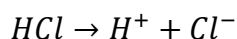
De acuerdo con Wilson (1975), cualquier proceso que remueva el CO_2 del agua tiende a cambiar los iones bicarbonatos a iones carbonatos, lo cual favorece la precipitación de

estos últimos. Se conocen por lo menos seis factores que juegan un papel fundamental en la precipitación de los carbonatos:

- pH: los carbonatos precipitan en ambientes básicos.
- Temperatura: a mayor temperatura habrá menor concentración de CO_2 , lo que significa que habrá más carbonatos en aguas cálidas.
- Presión: a menor presión habrá menos cantidad de CO_2 y, por lo tanto, mayor precipitación de carbonatos en aguas someras.
- Grado de turbidez: cuando el agua tiene partículas de arcilla suspendidas, estas impiden la producción del carbonato de calcio debido a que el agua turbia impide que los rayos del sol penetren en el agua, y la fotosíntesis no se puede llevar a cabo en su totalidad. Esto perjudica principalmente a las algas calcáreas y a los invertebrados bentónicos, ambas grandes fuentes de carbonatos.
- Salinidad: a baja salinidad, aumenta la disolución de $CaCO_3$.
- Evaporación intensa: genera la concentración de los iones carbonato y su precipitación.

Para Vera y Torres (1987) el pH se define como el “logaritmo decimal de la concentración del ion hidrógeno, con signo negativo”.

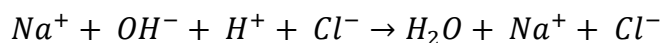
Cuando disolvemos en agua el HCl , obtenemos la siguiente reacción, en la cual la solución consiste en iones de H^+ y Cl^- :



¿Qué pasa si disolvemos una base fuerte en agua? Veámoslo con el $NaOH$:



En ambos casos, tanto la disolución del ácido como la de la base fuerte en agua nos da como resultado la ionización de sus partes. Por lo tanto, al poner en contacto un ácido y una base fuerte se produce una reacción de neutralización (Vera y Torres, 1987). Esto lo podemos observar al mezclar los compuestos anteriores:



Es decir, nuestra reacción neta al mezclar HCl y $NaOH$ es H_2O . Se ha observado que esta neutralización se logra cuando las concentraciones del ácido y de la base son de 10^{-7} M, y de aquí parte una constante universal, la constante de ionización del agua:

$$K_w = (H^+)(OH^-) = (10^{-7}[mol]) (10^{-7}[mol]) = 10^{-14}[mol]$$

De tal forma que si añadimos más H^+ la solución se volverá más ácida. Así que la acidez o la alcalinidad de una solución puede expresarse por medio de la concentración de H^+ u OH^- . Y así surge el potencial de Hidrógeno (pH), el cual es la concentración de H^+ en una disolución.

$$pH = -\log(H^+)$$

Al aumentar la cantidad de iones H^+ , el pH va a disminuir convirtiendo a la solución en una solución ácida. Entonces, si tenemos una solución con $pH = 3$, esta tiene 10^{-3} moles de H^+ en un litro de disolución. Lo que la hace una solución moderadamente ácida, de acuerdo con la figura 1.

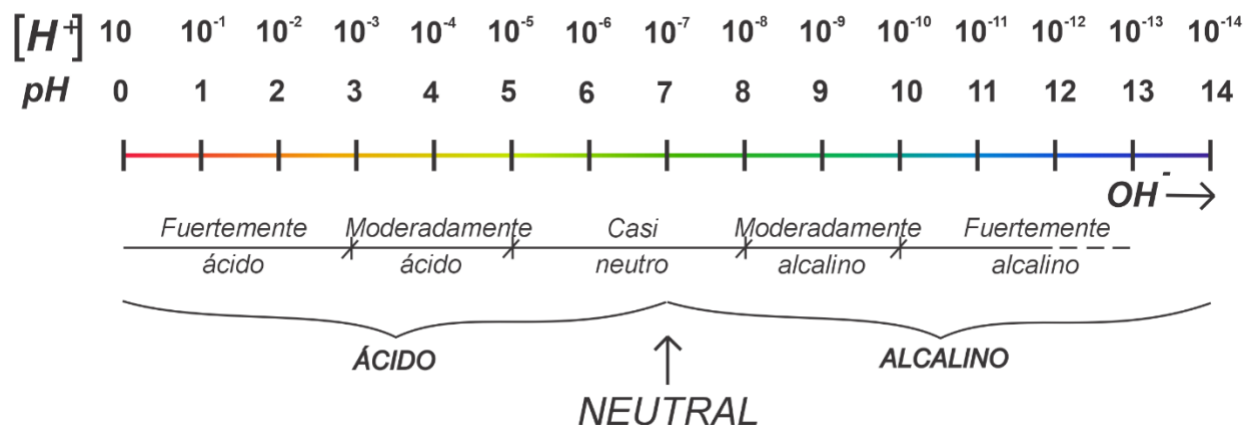
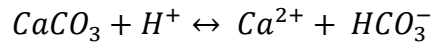


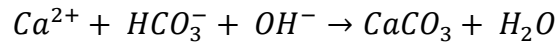
Figura 1. Escala de valores de pH (Modificado de Vera y Torres, 1987).

Ahora bien, el 90 % de los carbonatos que se encuentran en la Tierra son precipitados en aguas marinas someras, en las cuales el pH tiende a presentar valores entre 7.8 y 8.4, y esto se debe a las reacciones que se llevan a cabo entre el $CaCO_3$ y el HCO_3^- . Los océanos contienen una gran cantidad de partículas de carbonato de calcio suspendidas en la superficie del agua, y el exceso de iones H^+ es consumido durante la disolución de este mismo (Misra, 2012). Esto se puede explicar con la siguiente reacción:



En otras palabras, el ion H^+ vuelve ácida el agua de mar, y esta provoca que el $CaCO_3$ se disocie formando iones Ca^{2+} y iones bicarbonato (HCO_3^-).

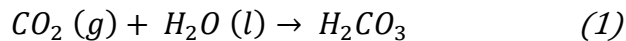
Sin embargo, ocurre lo contrario si se agrega el ion OH^- al producto de la reacción anterior:



En este caso, el ion OH^- neutraliza a los iones H^+ , lo que aumenta el pH, y el Ca^{2+} puede unirse al ion CO_3 para formar $CaCO_3$ en algunas de sus formas más comunes como la calcita y el aragonito.

A partir de las reacciones anteriores, podemos concluir que la disolución de los carbonatos se lleva a cabo en ambientes ácidos; mientras que la precipitación de estos sucede en ambientes principalmente alcalinos.

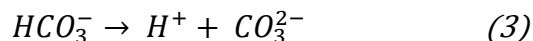
De acuerdo con Prothero & Schwab (2014), para que se pueda llevar a cabo la precipitación de carbonatos en aguas marinas ocurren simultáneamente cuatro reacciones:



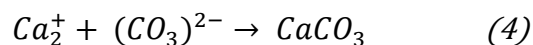
En la primera reacción, el dióxido de carbono de la atmósfera se combina con el agua marina para formar ácido carbónico (H_2CO_3).



Durante la reacción dos, el ácido carbónico que fue generado durante la reacción uno se disocia en cationes hidrógeno (H^+) y aniones bicarbonato (HCO_3^-).



En la reacción tres el bicarbonato producido en la segunda reacción se disocia en más cationes hidrógeno y aniones carbonato.



Finalmente, en la reacción cuatro el anión bicarbonato se une a los cationes de Ca^{2+} para formar el carbonato de calcio.

Es importante destacar que la solubilidad de los gases disminuye si se aumenta la temperatura y la salinidad del ambiente, y aumenta con el aumento de la presión, la cual está estrechamente relacionada con la profundidad. Por lo tanto, el bicarbonato al ser consumido por fotosíntesis o emitido a la atmósfera, ocasiona que la concentración de H^+ disminuya, por lo que aumenta el pH. Este proceso sucede principalmente en la zona fótica, es decir, en la zona donde penetra la luz del sol.

Generalmente, en aguas superficiales el aumento de pH por acción del CO_2 no supera 8.4, es decir, que las condiciones de pH son favorables para que haya precipitación de carbonatos. Sin embargo, por debajo de la zona fótica el CO_2 aumenta en respuesta a la respiración y por la disolución de exoesqueletos de carbonato de calcio. Entonces, al haber mayor concentración de CO_2 la reacción (3) se desplaza hacia la derecha, lo que incrementa la concentración de iones H^+ , y finalmente repercute en el pH de las aguas, ya que las vuelve ácidas. Por lo tanto, los carbonatos no pueden precipitar; al contrario, se disuelven.

En aguas marinas, la presión (P) y la temperatura (T) tienen una relación inversa. Es decir, conforme aumenta la profundidad, aumenta la presión y la temperatura disminuye; a su vez, la diversidad de especies animales y plantas también disminuye con la profundidad. El CO_2 juega un papel fundamental en estas variables, ya que el carbonato de calcio comienza a disolverse en profundidades entre los 4000 y 5000 m a una temperatura entre los 5°C y 0°C , dependiendo de la latitud, debido a que la concentración de CO_2 aumenta conforme aumenta la profundidad (Oppenheimer, et al., 1952; Vera y Torres, 1987; Prothero y Schwab, 2014).

A esta profundidad se le conoce como Profundidad de Compensación de los Carbonatos, CCD por sus siglas en inglés (*Carbonate Compensation Depth*), y marca la profundidad en la que el sedimento calcáreo es disuelto a la misma velocidad de aporte. Depende de la temperatura del ambiente, por ejemplo, en zonas ecuatoriales donde el clima es cálido, la CCD varía de 4500 m a 5000 m, lo que representa un rango de presión hidráulica de

450 atm a 500 atm. Sin embargo, en aguas polares es de unos 3000 m (300 atm) (Oppenheimer, et al., 1952; Prothero y Schwab, 2014).

Ahora bien, la profundidad en la que la disolución es significativa se conoce como lisoclina. Esto se puede evidenciar por la drástica disminución del carbonato de calcio en los sedimentos, y sucede cerca de los 4000 m (400 atm). Cabe destacar que hay acumulación de CaCO_3 en la lisoclina y por encima de ella debido a que la velocidad de arribo de los exoesqueletos es mayor a la velocidad de disolución (Figura 2).

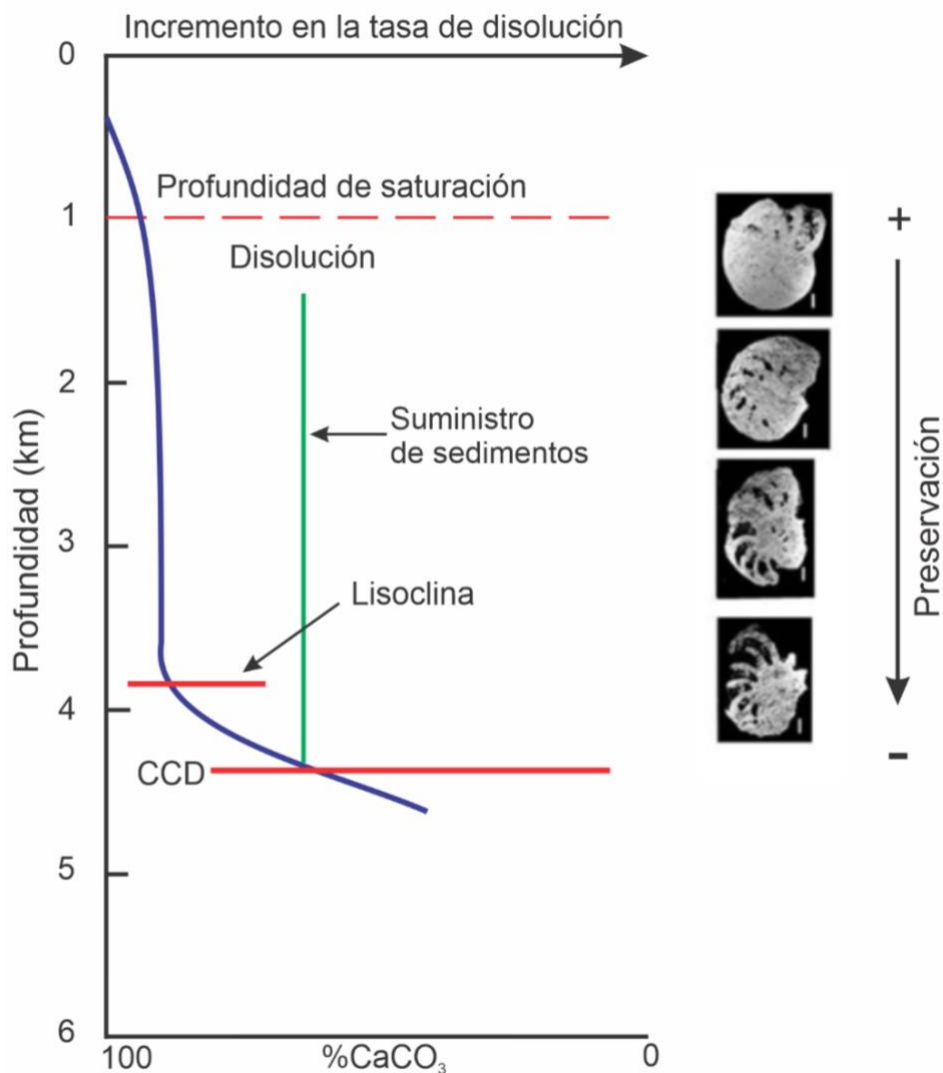
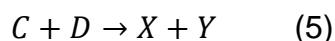


Figura 2. Profundidad de disolución del carbonato de calcio en ambientes marinos (Modificado de Reading, 1996).

Condiciones termodinámicas (Presión y Temperatura) favorables para la disolución y precipitación del CaCO_3 .

La ley de acción de masas de la termodinámica nos dice que, si mezclamos dos sustancias X y Y en un contenedor cerrado a una temperatura apropiada, estas sustancias van a reaccionar químicamente para formar otras, C y D. A partir de esta reacción, pueden suceder dos escenarios: 1) que la reacción resulte en una conversión completa de X y Y en C y D o 2) puede que la reacción no se complete debido a la reacción inversa (Misra, 2012):



El equilibrio químico sucede cuando la velocidad de la reacción directa es igual a la velocidad de la reacción inversa. De esta forma las concentraciones de los productos se mantienen constantes y proporcionales a las concentraciones de los reactivos. Sin embargo, esto solo sucede en reacciones químicas reversibles, por lo que las reacciones irreversibles no pueden alcanzar el equilibrio químico (Misra, 2012; Prothero & Schwab, 2014).

Supongamos que la reacción $X + Y \rightarrow C + D$ es una reacción reversible, la reacción directa (R_D) y la reacción inversa (R_I), podrían ser expresadas en cualquier momento de la reacción como:

$$R_D = K_D[X][Y] \quad (6)$$

$$R_I = K_I[C][D] \quad (7)$$

Donde [X], [Y], [C] y [D] representan las concentraciones, y K_D y K_I son constantes de proporcionalidad.

De tal forma que, mientras ocurre la reacción química, [X] y [Y] disminuyen, las concentraciones de C y D aumentan proporcionalmente hasta que alcanzan el equilibrio, es decir, $R_D = R_I$, como se puede observar en la figura 3.

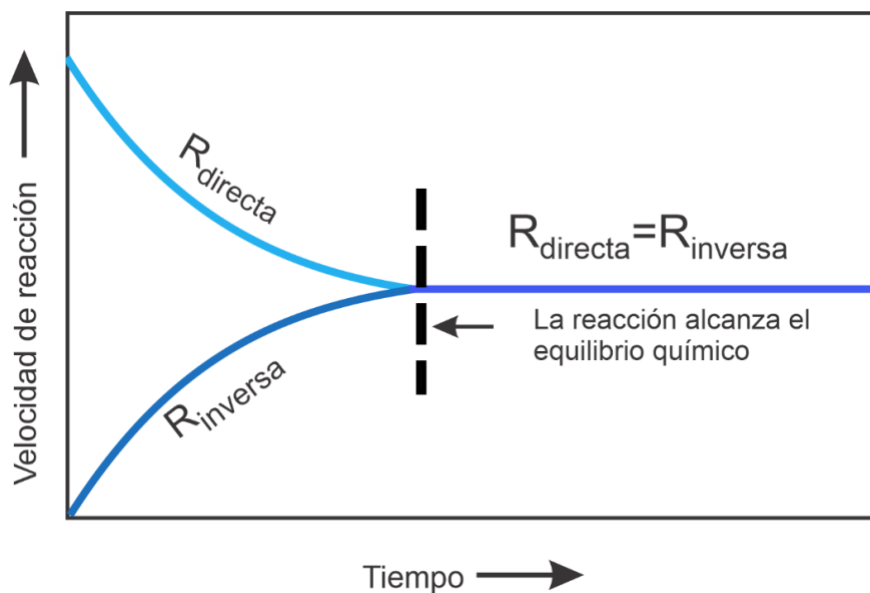


Figura 3. La reacción alcanza el equilibrio químico cuando las velocidades de reacción en ambos sentidos son iguales (Modificado de Misra, 2012).

Es importante destacar que las propiedades del sistema se mantienen constantes con el paso del tiempo, una vez que la reacción alcanza el equilibrio químico (Misra, 2012).

De las ecuaciones (6) y (7) se puede llegar a la siguiente expresión:

$$K_D[X][Y] = K_I[C][D] \quad (8)$$

Donde K_D y K_I son constantes que pueden englobarse en una nueva constante K . Por lo tanto, despejando K , se tiene lo siguiente:

$$\frac{K_D}{K_I} = \frac{[C][D]}{[X][Y]} = K \quad (9)$$

La ecuación anterior es conocida como la Ley de Acción de Masas. Cabe destacar que en el numerador tenemos las concentraciones de los productos, y en el denominador aquellas del reactivo.

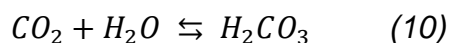
La magnitud de K_{eq} nos provee información importante sobre la tendencia de la reacción. Por ejemplo, un valor de $K_{eq} > 1$ nos indica que la reacción tiende a reaccionar de manera directa, es decir, es una reacción que favorece la formación de productos, lo cual generará

mayores concentraciones relativas en los productos respecto a los reactivos. Por el contrario, si $K_{eq} < 1$ favorecerá a los reactivos (Misra, 2012).

Cuando en una constante de equilibrio no se dan datos sobre la temperatura y la presión se utilizan como datos $T = 298.15 \text{ K}$ y $P = 1 \text{ bar}$ (10^5 Pa), puesto que son considerados los valores a las condiciones ambientales. La variación de K junto con la temperatura y la presión nos ayudan a estimar el comportamiento P-T de los minerales.

Tomemos como caso de estudio las cuatro reacciones que rigen la precipitación de carbonatos:

En la primera reacción, el CO_2 entra en contacto con el agua y se disuelve hasta que alcanza el equilibrio. Este equilibrio se representa con la siguiente ecuación química:



A su vez, la representación de su constante de equilibrio puede expresarse como:

$$K_{\text{CO}_2} = \frac{a_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{a_{\text{CO}_2} a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (11)$$

Aunque esta se reduce puesto que la actividad del agua es 1. Ahora bien, a bajas presiones, el CO_2 se comporta como un gas ideal, por lo que de acuerdo con la Ley de Dalton $a_{\text{CO}_2} = P_{\text{CO}_2} = 1 \text{ bar}$ bajo $T = 298.15 \text{ K}$. A pesar de que la solubilidad del dióxido de carbono no es la actividad del compuesto, para fines prácticos nos sirve para calcular la constante de equilibrio. Se sabe que la solubilidad de la CO_2 es de 0.032 moles (Misra, 2012).

Como se puede observar en la reacción (10), 1 mol de CO_2 produce 1 mol de H_2CO_3 , por lo tanto, $a_{\text{H}_2\text{CO}_3} = M_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 0.032$. Sustituyendo en la ecuación (11), tenemos que:

$$K_{\text{CO}_2} = \frac{0.032}{1} = 0.032 = 10^{-1.49}$$

En la reacción (2), $\text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$, la constante de equilibrio es $k = 10^{-6.40}$, de acuerdo con Prothero y Schwab (2014), que es mucho más pequeña que en la reacción uno, lo cual significa que se producen muy pocos cationes de hidrógeno.

En la reacción (3), $HCO_3 \leftrightarrow H^+ + CO_3^{2-}$, la constante de equilibrio (k) es de $k = 10^{-10.33}$, es decir, la cantidad de cationes hidrógeno decrece aún más. Sin embargo, en la reacción (4), $Ca_2^+ + (CO_3)^{2-} \leftrightarrow CaCO_3$, se obtienen dos constantes de equilibrio:

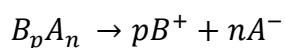
$$k_{aragonita} = 10^{-8.33} \text{ y } k_{calcita} = 10^{-8.48}$$

Al tomar en cuenta el Principio de LeChatelier, el cual nos dice que al aumentar la concentración de uno de los reactivos o de ambos, la reacción se desplaza a la derecha, implicaría que el carbonato de calcio de la reacción (4) es favorecido por las condiciones que promueven la absorción hacia el mar del CO_2 que está en el ambiente. Sin embargo, las constantes de equilibrio nos dicen lo contrario.

La reacción (2) genera una mayor cantidad de cationes hidrógeno que la reacción (3). Tomando en cuenta que las cuatro reacciones son reversibles y que se llevan a cabo simultáneamente; los aniones carbonato producidos por la reacción (3) serán consumidos por la gran cantidad de cationes hidrógeno que son generados por la reacción (2). De tal forma que se puede concluir que, al añadir dióxido de carbono al agua, la concentración de carbonatos va a disminuir debido al aumento de iones H, los cuales causan el decremento en el pH; en cambio, si este se remueve, aumenta la concentración de carbonatos disueltos en el medio acuoso, y por lo tanto promueve su precipitación (Prothero y Schwab, 2014).

Sin embargo, de acuerdo con Misra (2012), la verdadera constante de equilibrio se obtiene sustituyendo las concentraciones de los reactivos por sus actividades en equilibrio. A esta constante se le denomina Producto de solubilidad (K_{ps}), y describe la reacción por la que un sólido se disuelve en agua para formar sus iones constituyentes.

Ahora bien, se considera que la actividad de un sólido puro, es decir aquel compuesto que no tiene interferencia de otros iones, es igual a 1. Por lo que tenemos de la siguiente reacción, que:



Donde: B y A son los iones constituyentes de la reacción, p y n sus cantidades molares.

$$K_{eq} = \frac{(a_{B+})^p (a_{A-})^n}{a_{B_p A_n}} = \frac{(a_{B+})^p (a_{A-})^n}{1} = (a_{B+})^p (a_{A-})^n = K_{ps}$$

El Producto de Actividad Iónica (PAI) también nos será de gran ayuda para determinar la solubilidad o precipitación de este compuesto. Este se calcula multiplicando la concentración de las partes constituyente por el coeficiente de actividad (γ), es decir,

$$PAI = (B)^p (A)^n = ([B] * \gamma_B) ([A] * \gamma_A)$$

Para calcular el coeficiente de actividad, se pueden ocupar diferentes fórmulas:

- Debye-Hückel (Debye-Hückel extendida)

$$\log \gamma = \frac{-A z^2 \sqrt{I}}{1 + a B \sqrt{I}}$$

Donde: A y B son constantes a cierta P y T, "a" es el radio iónico, "I" es la fuerza iónica y "z" es la carga del elemento.

La fuerza iónica se calcula de la siguiente manera:

$$I = \frac{1}{2} \sum M * z^2 ; M \rightarrow \text{concentración} \left(\frac{\text{moles}}{L} \right)$$

- Debye-Hückel

$$\log \gamma = -A z^2 \sqrt{I}$$

- Gütenberg

$$\log \gamma = -0.5 z^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + 1.4 \sqrt{I}}$$

- Davies

$$\log \gamma = -A z^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.3 I \right)$$

El coeficiente de actividad incluso se puede graficar para diversas fuerzas iónicas, como es el caso de la gráfica realizada para la ecuación extendida de Debye-Hückel (Figura 4).

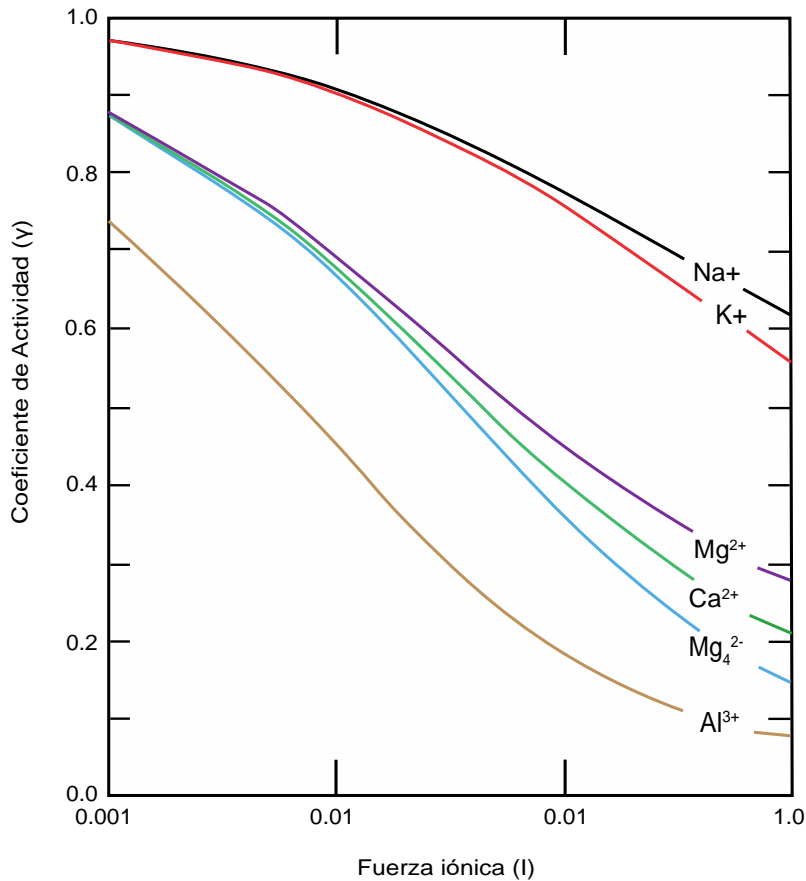


Figura 4. Coeficientes de actividad de algunas especies comunes bajo condiciones ambientales (298.15 K, 1 bar) en función de la fuerza iónica (I) (Tomado de Misra, 2012).

Finalmente, tanto el PAI (valor de concentración real) como el Kps (valor de concentración teórico) se pueden comparar a través del uso del Índice de Saturación (SI) (Misra, 2012).

$$SI = \log\left(\frac{PAI}{K_{ps}}\right)$$

El uso del Índice de Saturación permite determinar si la solución está saturada, sobresaturada o insaturada, y en el caso del sistema Calcita-Aragonita también será de ayuda para conocer si esta está precipitando o disolviéndose. En general, a partir del SI se pueden determinar tres escenarios:

- 1) Si $SI = 0$, la reacción está en equilibrio. No debería haber precipitación ni disolución.
 - 2) Si $SI > 0$, la solución está supersaturada ($PAI > Kps$) y debería precipitar parte de la sal disuelta para restaurar el equilibrio químico.
 - 3) Si $SI < 0$, la solución está insaturada, es decir, $PAI < Kps$, y puede ser disuelto una parte más de la sal con el fin de alcanzar la saturación (equilibrio) (Misra, 2012).
- Tomando como referencia la Tabla 1 se calculará el Índice de Solubilidad en el agua de mar, tomando como referencia que la Kps de la calcita es de 6×10^{-9} .

	Río Ganges	Agua subterránea	Agua de mar
Iones	Molaridad $\times 10^{-3}$	Molaridad $\times 10^{-3}$	Molaridad $\times 10^{-3}$
Ca^{2+}	0.634	1.397	10.13
Mg^{2+}	0.284	0.494	52.29
HCO_3^-	2.082	2.623	1.983
CO_3^{2-}	-	-	0.3
I (mol/kg en el agua)	0.0034	0.0066	0.6852

Tabla 1. Molaridad de iones comunes y fuerzas iónicas calculadas de algunas aguas naturales (Modificado de Misra, 2012).

$$m_{Ca^{2+}} = 10.13 \times 10^{-3} \quad \gamma_{Ca^{2+}} = 0.783$$

$$a_{Ca^{2+}} = m_{Ca^{2+}} * \gamma_{Ca^{2+}}$$

$$a_{Ca^{2+}} = (10.13 \times 10^{-3})(0.783) = 7.924 \times 10^{-3}$$

$$I = 0.6852$$

Aplicando la fórmula de Gütenberg:

$$\log \gamma_{CO_3} = -0.5 (-2)^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + 1.4 \sqrt{I}}$$

$$\log \gamma_{CO_3} = -0.5 (4) \frac{\sqrt{0.6852}}{1 + 1.4\sqrt{0.6852}} = 1.9171 \times 10^{-1} \quad \therefore \gamma = 1.5549$$

$$m_{CO_3} = 0.3 \times 10^{-3}$$

$$a_{CO_3} = m_{CO_3} * \gamma_{CO_3} = (0.3 \times 10^{-3})(1.5549) = 4.6647 \times 10^{-4}$$

$$PAI = a_{Ca^{2+}} * a_{CO_3} = (7.924 \times 10^{-3})(4.6647 \times 10^{-4}) = 3.6963 \times 10^{-6}$$

Aplicando PAI a SI, tenemos que:

$$SI = \log \left(\frac{PAI}{K_{ps}} \right)$$

$$SI = \log \left(\frac{3.6963 \times 10^{-6}}{6 \times 10^{-9}} \right) = 2.7896$$

Como se puede observar en el resultado obtenido, el Índice de Saturación es mayor a 1, por lo que la solución se encuentra sobresaturada, es decir, la calcita se encuentra precipitando.

Ahora bien, mediante el cálculo de la energía libre de Gibbs también podemos conocer si los reactivos y productos están en equilibrio y, si no lo están, hacia dónde se mueve la reacción. Para esto, es importante tomar en cuenta las leyes de la termodinámica, las cuales son mencionadas en el siguiente apartado, ya que sientan las bases para comprender el sistema Calcita- Aragonita.

Por otro lado, algunos autores han descrito la reacción de transformación de la aragonita en calcita, también llamada inversión polimórfica. De acuerdo con Vera y Torres (1987), se necesita una temperatura de 400 °C para que la reacción en estado sólido se invierta rápidamente a calcita. A temperaturas menores, la inversión puede continuar, pero suele ser más lenta con respecto a la escala de tiempo geológico. De hecho, algunos estudios han demostrado que a unos 100 °C es necesario que pasen millones de años para que la reacción *aragonita* → *calcita* pueda llevarse a cabo por completo.

Entre los constituyentes que contribuyen a la precipitación de los carbonatos están el calcio, el magnesio y el ión carbonato. En el caso particular del magnesio (Mg), cabe mencionar que existe una calcita rica en Mg, y una calcita pobre en Mg (también conocida como calcita pura); siendo esta última, el primer carbonato en precipitar. Se conocen como calcitas magnesianas a aquellas que contienen una cantidad igual o mayor al 4% de moles de $MgCO_3$ (Schlager, 2005).

Organismos, tales como las esponjas calcáreas, foraminíferos, equinodermos y algas corallíneas, secretan calcita magnesiana con un rango del 15 % al 25 % de magnesio reemplazando al calcio. Otros organismos, en cambio, crean sus esqueletos a partir de la aragonita, como es el caso de las algas calcáreas y los moluscos. En cuanto a la calcita pobre en magnesio (calcita en su forma estable), existen algunos organismos cuyos esqueletos se resisten a la sustitución por magnesio, como los braquiópodos y moluscos; con excepción de aquellos que producen perlas de aragonito (Prothero y Schwab, 2014).

Para que precipiten carbonatos con alta cantidad de Mg, es necesario que este elemento esté disuelto en grandes cantidades en el agua. Mientras la calcita precipita, la concentración del ion Ca^{2+} comienza a decrecer, por lo que la proporción Mg/Ca incrementa. En otras palabras, la tasa Mg/Ca incrementa siempre y cuando la calcita esté precipitando. Conforme la recarga del ion Ca^{2+} se hace nula, la progresiva precipitación de la calcita genera que precipiten carbonatos ricos en Mg. Esta es la principal razón de por qué las dolomitas y magnesitas son precipitadas principalmente en ambientes donde la tasa de evaporación es alta como, por ejemplo, en lagos (Alonso-Zarza, *et al.*, 2010).

De acuerdo con Alonso-Zarza, *et al.* (2010), la inhibición de la precipitación de la calcita es necesaria para que precipite el aragonito. Un principal componente que favorece esta condición es el ion Mg^{2+} . Todo demuestra que cuando se tiene este ion en una disolución de carbonato de calcio solo precipita la aragonita, y en su ausencia, la calcita; en otras palabras, cuando la relación Mg/Ca incrementa, precipitará la aragonita y no la calcita.

Los carbonatos pobres en Mg precipitan en ambientes lacustres con proporciones de Mg/Ca de 2 a 12, y la calcita rica en Mg, así como la dolomita, precipitan en lagos con altos valores de Mg/Ca. Es interesante que solo se encuentren cristales de aragonita en

aquellos lugares donde los más altos valores de Mg/Ca han sido registrados. Estos valores llegan incluso a exceder 50 (Alonso-Zarza, *et al.*, 2010).

Algunos esqueletos de organismos están conformados por este tipo de calcita y se ha encontrado una clara relación entre el % $MgCO_3$ y la latitud, ya que la concentración de Mg también disminuye conforme aumenta la profundidad del mar. Esto se debe a que el contenido de Mg está estrechamente relacionado con la temperatura y el estado de saturación del CO_3^{2-} , tal como sucede con el Ca (Tucker, *et al.*, 1990) (Figura 5).

La precipitación de la calcita y aragonita no solo sucede por procesos inorgánicos. De hecho, la mayor parte de este proceso se lleva a cabo gracias a la biomineralización. Este proceso consiste en la secreción de partes duras esqueléticas en algunos organismos como los foraminíferos, briozoarios, equinodermos, corales y cocolitofóridos; estas partes duras, al morir el organismo, sedimentan en el fondo del mar y pueden llegar a formar parte de algunas rocas sedimentarias como las calizas.

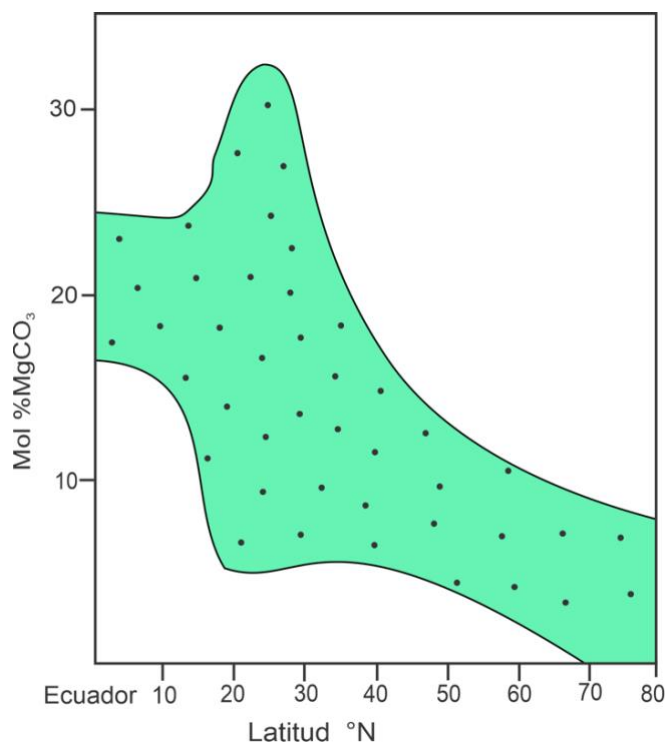


Figura 5. Variación de la concentración del Mg con respecto a la latitud (Modificado de Tucker, *et al.*, 1990)

De acuerdo con Misra (2012), los más conocidos por ser las fuentes de carbonato de calcio son los foraminíferos y coccolitofóridos; a su vez, la fuente de aragonito son los pterópodos. Estos últimos organismos, principalmente, han sido fuente de correlaciones entre la disolución de la aragonita conforme incrementa la profundidad.

Aproximadamente, a unos 2700 m de profundidad las conchas de aragonito de los pterópodos comienzan a desaparecer, y a unos 3600 m de profundidad prácticamente están ausentes. Aunado a la desaparición de los pterópodos en el mar, se puede observar un incremento en la presencia de globigerinas, las cuales son organismos cuyas conchas están formadas por calcita pobre en Mg.

Cerca de los 4000 m, el pH del agua marina favorece la precipitación de la calcita pura, es decir, esta se vuelve menos soluble que la aragonita, y con ella la proliferación de organismos calcáreos. Debajo de los 4000 m, especialmente llegando a unos 6000 m de profundidad, la calcita desaparece, y comienza a precipitar material insoluble silíceo en forma de arcillas pardas (Figura 6).

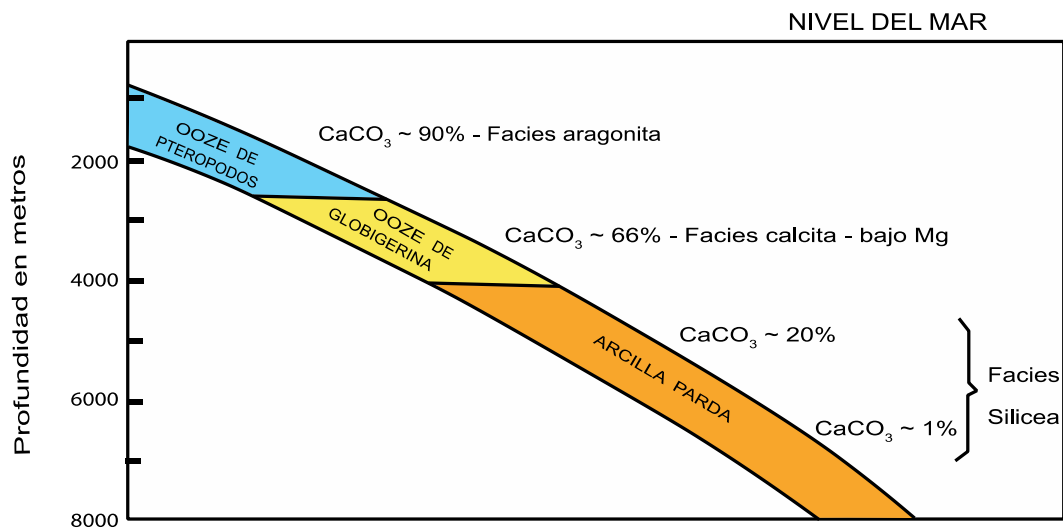


Figura 6. Perfil que muestra la relación de profundidad con la proliferación de organismos calcáreos (Modificado de Vera y Torres, 1987).

Reacciones termodinámicas durante la disolución y precipitación de la calcita-aragonita.

La Primera Ley de la Termodinámica nos habla de la conservación de la energía, la cual nos dice que la energía no se crea ni se destruye durante las reacciones químicas y sus cambios físicos. Para ello, se postula la existencia de una función de estado llamada *energía interna* (U). Aunque es muy difícil de ser medida, es más común evaluar la diferencia de las energías internas entre dos estados. Por lo que su expresión matemática es la siguiente:

$$\Delta U = Q + W$$

Esta ecuación nos dice que el cambio de la energía interna de un sistema (ΔU) entre dos estados se puede evaluar mediante el conocimiento del calor (Q) y del trabajo (W) intercambiado entre el sistema y los alrededores.

Tomando en cuenta que tanto la energía interna, el calor y el trabajo están en constante cambio, podemos expresarlo de la siguiente forma:

$$dU = dQ + dW$$

Y a su vez, usar a la presión (P) y el volumen (dV) en términos del trabajo (dW):

$$P = \frac{F}{A} ; A dx = dV$$

$$dw = \frac{-F}{A} ; A dx = -P dv$$

$$dU = dQ - PdV$$

Así, la ecuación de la Energía Interna queda en función del calor (Q) y de la presión (P) a la que está sometido el volumen (V) del sistema (Misra, 2012).

Por su parte, la Segunda Ley de la Termodinámica establece la magnitud que indica el grado de desorden que hay en un sistema. Se considera que el sentido en el que se lleva a cabo una reacción química es determinado por la cantidad de entropía, es decir, la

reacción sucede en el sentido que implique pasar de menor a mayor entropía (S) (Misra, 2012).

$$dS = \frac{dQ}{T} \left[\frac{J}{mol K} \right]$$

Esta ecuación implica que un mineral con una estructura cristalina completamente ordenada tendrá menos entropía (S), que aquel que tiene una estructura parcialmente desordenada. En general, en una sustancia que existe en tres estados de la materia diferentes, la entropía se comporta de la siguiente manera (Misra, 2012):

$$S_{gas} > S_{liquido} > S_{sólido}$$

Por otra parte, hablando en términos de entalpía (H), esta se considera una ecuación auxiliar que nos dice el calor contenido en el sistema a una presión (P) constante.

$$H = U + PV$$

$$dH = dU + P dV + V dP$$

Sustituyendo U:

$$dH = (dQ - P dV) + P dV + V dP$$

Simplificando:

$$dH = dQ + V dP$$

El cambio en la entalpía de una reacción nos habla del cambio de la temperatura durante la reacción química, y puede ser medido a través de la absorción o liberación de calor del sistema a presión (P) y volumen (V) constante. De tal forma que si el cambio de entalpía en el proceso es negativo ($\Delta H = -H$) representaría pérdida de calor en el sistema, y si ΔH es un número positivo el sistema gana calor (Misra, 2012).

De acuerdo con Misra (2012), si aplicamos esta ecuación auxiliar en la energía libre de Gibbs (G), tenemos que:

$$G = H - TS$$

Sustituyendo H:

$$G = (U + PV) - TS$$

$$dG = dU + P dV + V dP - T dS - S dT$$

Sustituyendo dU y dS:

$$dG = (dQ - P dV) + P dV + V dP - T \left(\frac{dQ}{T} \right) - S dT$$

Simplificando términos semejantes:

$$dG = V dP - S dT$$

A partir de esta expresión se puede concluir que:

- Si mantenemos constante la presión (P): $\Delta G = -ST$
- Si mantenemos constante la temperatura (T): $\Delta G = PdV$
- Si mantenemos constantes tanto la presión como la temperatura, el sistema está en equilibrio, es decir: $\Delta G = 0$

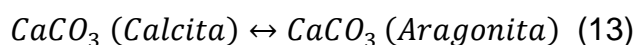
Es importante tomar en cuenta que la energía libre de Gibbs también nos es útil para inferir el grado de estabilidad de un compuesto: aquel compuesto que tenga poca energía libre de Gibbs será el más estable. De acuerdo con Schlager (2005), la solubilidad de la calcita y el contenido de Mg tienen una relación de proporción directa, es decir, entre más contenido de Mg tenga la calcita, mayor será su solubilidad.

Dicho esto, surgen tres términos en materia de estabilidad en el sistema calcita-aragonita: (1) Inestable: la calcita magnesiana al ser la que tenga mayor cantidad de magnesio, será el mineral más soluble, por lo que presentará mayor energía libre de Gibbs y, por lo tanto, será la fase mineralógica más inestable, (2) Metaestable: la aragonita es considerado un mineral inestable puesto que es fácilmente sustituido por calcita y, de hecho, esto impide en muchos casos la preservación fósil o bien los fósiles se encuentran sustituidos por calcita (Prothero y Schwab, 2014) y (3) Estable: la calcita pobre en magnesio es considerada la forma más estable de la calcita, presentando una baja energía libre de Gibbs.

Por su parte, se considera que la fórmula para obtener una presión P_E a cierta temperatura T_E , considerando los cambios en el volumen del sistema, es la siguiente:

$$P_E = 1 - \frac{\Delta G_{T_E}^\ddagger}{\Delta V_{r, 298.15}} \quad (12)$$

Aplicando estos conceptos al sistema Calcita- Aragonita, podemos obtener un diagrama de fases P-T (Figura 6).



De acuerdo con el Principio de Le Chatelier, una presión alta favorece al volumen molar más bajo del sistema, por lo que la fase de aragonito debe estar en la sección de alta presión (Misra, 2012). En la Tabla 2 podemos observar los datos termodinámicos de la calcita-aragonita.

Calcita				Aragonita		
T [K]	$\Delta G [kJmol^{-1}]$	$S [Jmol^{-1}K^{-1}]$	$\Delta H [kJ mol^{-1}]$	$\Delta G [kJmol^{-1}]$	$S [Jmol^{-1}K^{-1}]$	$\Delta H [kJ mol^{-1}]$
298.15	-1128.842	91.71	-1207.370	-1127.793	87.99	-1207.430
400	-1102.155	118.36	-1206.301	-1100.691	113.75	-1206.681
500	-1076.292	140.88	-1204.822	-1074.310	135.23	-1205.665
600	-1050.723	160.43	-1203.276	-1048.132	153.96	-1204.567
700	-1025.427	177.70	-1201.791	-1022.160	170.68	-1203.438
800	-1000.238	193.19	-1201.145	-996.251	185.86	-1203.022
900	-975.195	207.27	-1199.789	-970.468	199.84	-1201.749
1000	-950.299	220.22	-1998.689	-944.833	212.87	-1200.573

$$V_{298.15}(\text{calcita}) = 3.6934 \text{ Jbar}^{-1}\text{mol}^{-1}; V_{298.15}(\text{aragonita}) = 3.4150 \text{ Jbar}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

Tabla 2. Datos termodinámicos de la Calcita- Aragonita (Modificado de Robie et al.,1978; tomado de Misra, 2012).

Se hará uso de la ecuación (12) para calcular la presión dada por la temperatura ambiente (T= 298.15 °K). Como se puede observar en la Tabla 1, los datos correspondientes a la calcita y aragonita son los siguientes:

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{Calcita}} &= -1128.842 \left[\frac{\text{KJ}}{\text{mol}} \right] & V_{\text{calcita}} &= 3.6934 \frac{\text{J}}{\text{bar mol}} \\ \Delta G_{\text{Aragonita}} &= -1127.793 \left[\frac{\text{KJ}}{\text{mol}} \right] & V_{\text{Aragonita}} &= 3.4150 \frac{\text{J}}{\text{bar mol}} \end{aligned}$$

$$\Delta G_r^1 = \Delta G_{\text{Aragonita}}^1 - \Delta G_{\text{Calcita}}^1$$

$$\Delta G_r^1 = -1127.793 - (-1128.842) = 1.049 \text{ KJ} = 1049 \text{ J}$$

$$\Delta V_r^1 = V_{\text{Aragonita}} - V_{\text{Calcita}}$$

$$\Delta V_r^1 = 3.4150 - 3.6934 = -0.2784 \left[\frac{\text{J}}{\text{bar}} \right]$$

Sustituyendo en (13):

$$P = 1 - \frac{\Delta G_r^1}{\Delta V_r^1} = 1 - \frac{1049}{-0.2784}$$

$$P = 1 + 3767.96 \approx 3769 \text{ bar}$$

Por lo que un punto del límite está determinado por la temperatura a 298.15 °K y 3769 bar. Si se repiten las operaciones anteriores, para diferentes valores de temperatura y presión, obtenemos la siguiente gráfica (Figura 7).

Podemos observar que el límite de la reacción incrementa conforme aumenta la presión y la temperatura. Sin embargo, esto también lo podemos observar en la Tabla 1, donde la entalpía y la entropía dependen de la variación de la temperatura.

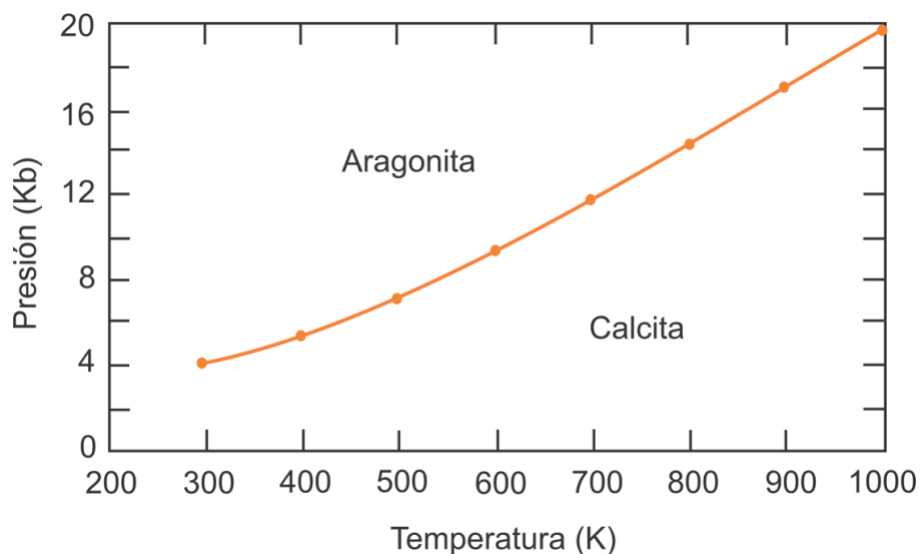


Figura 7. Diagrama P-T para el sistema calcita-aragonita. Límites de reacción (Modificado de Misra, 2012).

Tomemos como ejemplo la figura 8, en la cual se pueden observar los puntos X, Y y Z que representan la transformación de un mineral a otro. Si nos situamos en el punto X, para que esta transformación se haya podido llevar a cabo, toda la calcita debió haberse transformado en aragonita. De igual manera, para pasar de un punto X a un punto Y, toda la aragonita debió haber cambiado conforme cambian las condiciones de presión y temperatura para poder transformarse en calcita (Misra,2012).

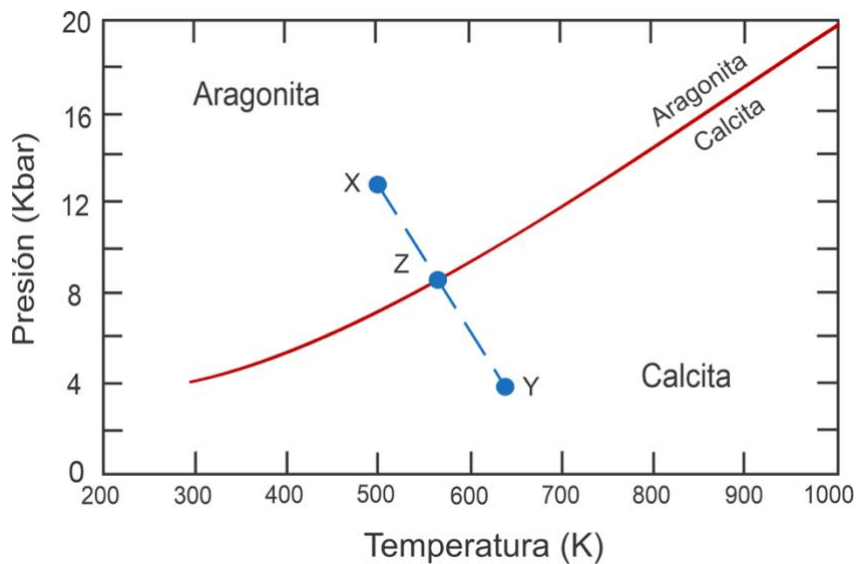


Figura 8. Diagrama de fases de P y T que ilustra la reacción reversible calcita-aragonita (Modificado de Misra, 2012).

El punto Z representa la coexistencia de ambas fases minerales, por lo que, como se ha mencionado anteriormente, no debe haber flujo de energía entre ellos al encontrarse en equilibrio.

Esto lo podemos ver aplicado en el agua marina, al considerar que la solubilidad de la calcita y la aragonita incrementa conforme incrementa la profundidad. Ahora bien, algunos estudios han demostrado que la concentración de CO_3^{2-} es bastante alta en regiones marinas someras, lo que implica una menor disolución de calcita y aragonita. Sin embargo, esta concentración decrece conforme aumenta la profundidad (Misra, 2012).

La porosidad de los yacimientos petroleros

Porosidad, clasificación y tipos

La porosidad se define como el porcentaje del volumen total de una roca ocupado por intersticios aislados o conectados. La porosidad se clasifica como porosidad total y efectiva. Este último término se refiere al porcentaje del volumen total de una roca que consiste en poros interconectados (Flügel, 2010b).

La porosidad en las rocas sedimentarias se divide en primaria y secundaria. La porosidad primaria es toda aquella porosidad que está presente hasta el momento en el que termina el proceso deposicional, es decir se forma durante la etapa predeposición. Se divide en dos estadios: 1) Etapa de predeposición: Comienza cuando las partículas del sedimento forman y/o incluyen porosidades intragrano (intrapartícula), por ejemplo, los poros intrapartículas en corales y foraminíferos durante el depósito de los sedimentos, 2) Etapa de deposición: Es el tiempo que dura la deposición del sedimento o durante el sobre crecimiento de los componentes orgánicos. La porosidad secundaria se forma durante cualquier etapa de la diagénesis después del depósito. Entre los procesos que generan porosidad secundaria están la disolución, dolomitización, dedolomitización, fracturamiento y brechamiento (Flügel, 2010b; Moore, 1989).

La porosidad secundaria formada por disolución puede generarse en cualquier punto de la historia de enterramiento de una roca y mejorar las propiedades de los yacimientos. Uno de los requisitos primordiales para la formación de porosidad secundaria es una solución subsaturada respecto a carbonato y fluidos que transporten dicha solución (Flügel, 2010b).

Debido a que más del 50% de los yacimientos de hidrocarburos en el mundo se encuentran en calizas y dolomías, es importante determinar el tipo de porosidad presente en las rocas carbonatadas. Para estudiar la porosidad de este tipo de rocas se utiliza la clasificación de Choquette y Pray (1970) (Figura 9).

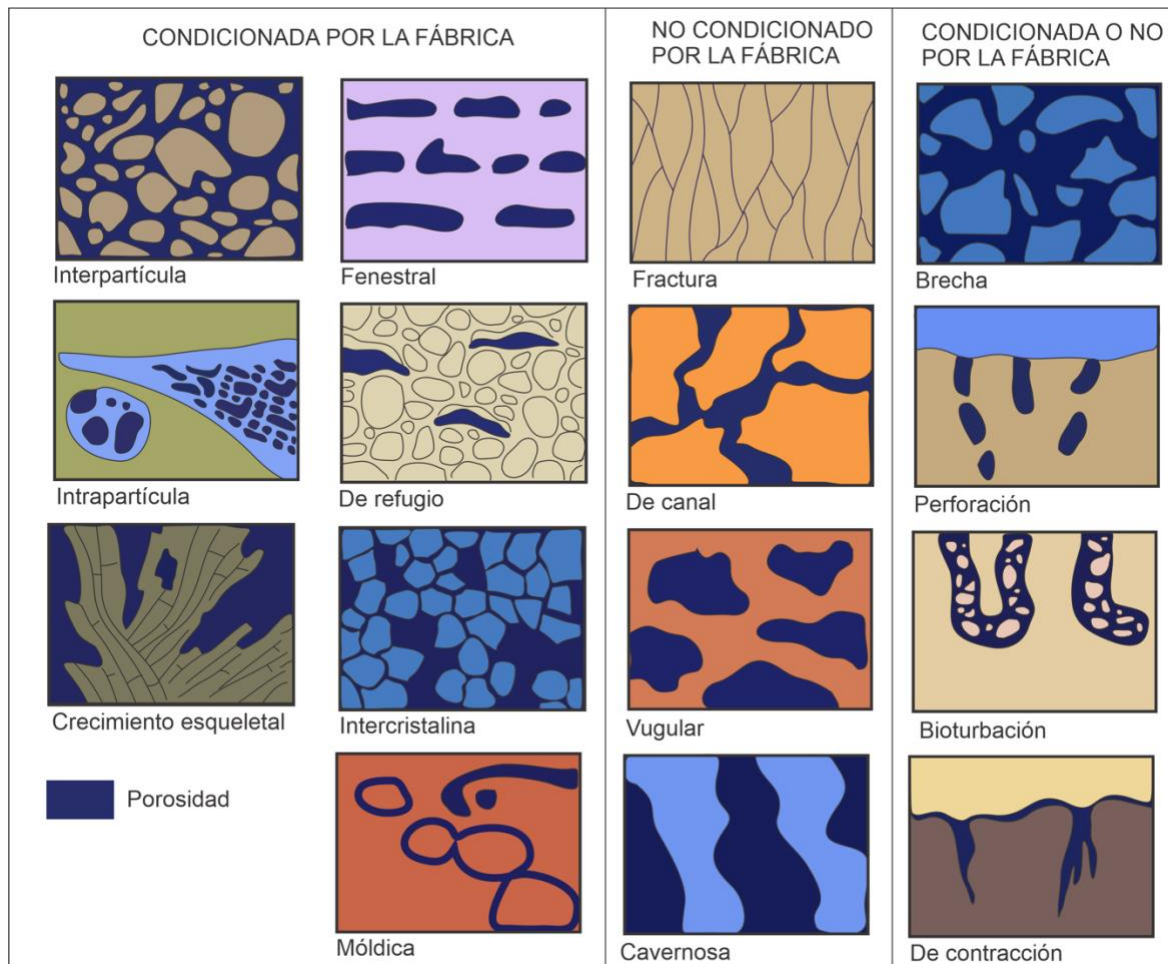


Figura 9. Clasificación de Choquette & Pray (1970) para tipos de porosidad (Modificado de Choquette y Pray, 1970).

Porosidad en calizas

La porosidad primaria y secundaria en rocas carbonatadas esta controlada por las facies, los patrones de depósito y la historia diagenética.

El volumen de poros en sedimentos carbonatados no consolidados del Holoceno puede variar entre 40% y 80% como se puede observar en la Tabla 4. Es notable que los valores de porosidad y permeabilidad muestran una relación directa (Figura 10). La porosidad disminuye con la edad y el enterramiento profundo.

Tipo de sedimento	Propiedades
Grainstone	Porosidad entre 40 a 53%, permeabilidad entre 15800 a 56600 md
Packestone	Porosidad entre 45 a 67% y permeabilidad entre 31.5 a 9300 md
Wackestone	Porosidad entre 64 a 78% y permeabilidad entre 37.6 a 6570 md

Tabla 4. Relación entre porosidad y permeabilidad en algunos tipos de sedimentos carbonatados modernos basados en muestras de Florida y Las Bahamas (Modificado de Enos y Savatzky, 1981).

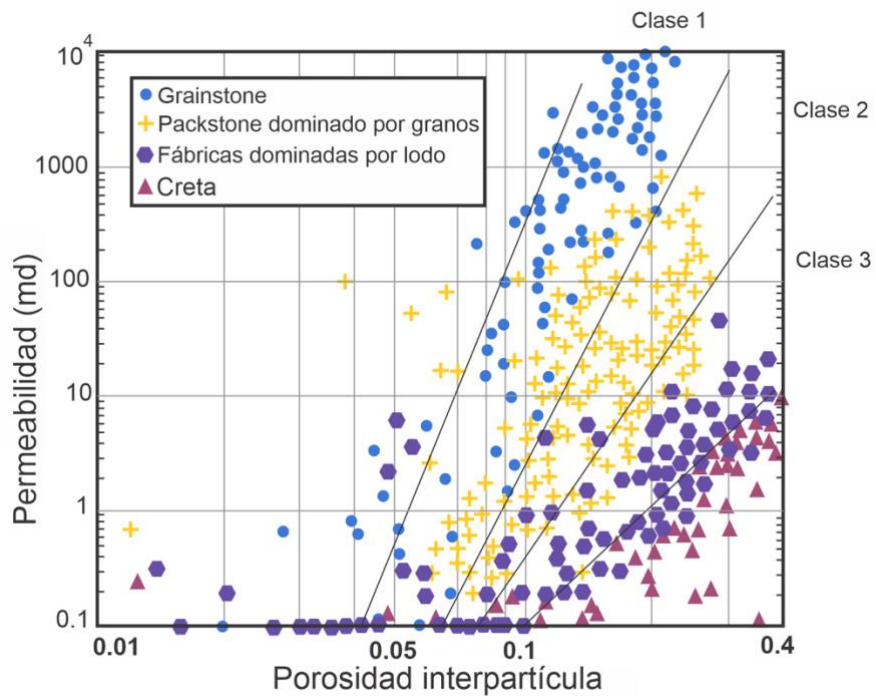


Figura 10. Gráfico de porosidad interpartícula y permeabilidad para diferentes tipos de rocas (Modificado de Lucia, 2007).

Porosidad en yacimientos carbonatados

Un yacimiento petrolero se define como rocas permeables y porosas que contienen cantidades comerciales de hidrocarburos (Ahr, 2008). Existen características de las rocas carbonatadas que las hacen únicas para almacenar hidrocarburos a diferencia de yacimientos en rocas clásticas.

Sin embargo, se ha observado que los patrones de depósito controlan inicialmente la distribución espacial tridimensional de las propiedades petrofísicas de las rocas carbonatadas y que dicha distribución de propiedades varía notablemente entre sedimentos carbonatados actuales y yacimientos en rocas carbonatadas (Lucia, 2007); siendo, por ejemplo, los valores de porosidad notablemente menores en estos últimos, en comparación con los reportados en sedimentos recientes.

Los procesos diagenéticos típicamente reducen la porosidad y permeabilidad de las rocas, aunque cabe mencionar que también puede haber creación de poros, por ejemplo, durante los procesos kársticos incluidos en la zona telogenética, producto de la disolución (Ahr, 2008). Por ello, entender los procesos diagenéticos es esencial para la descripción de yacimientos carbonatados y la construcción de modelos del yacimiento (Lucia, 2007).

Procesos diagenéticos que afectan a los yacimientos carbonatados

Cementación

Un cemento es un precipitado químico a partir de una solución que crece en los poros y requiere de la supersaturación del fluido de poro respecto a un constituyente (Flügel, 2010b). Los cementantes más comunes son calcita de alto y bajo Mg, y dolomita; el crecimiento de estos cementantes en ambientes marinos requiere la entrada de constituyentes carbonatados, generalmente aportados por el agua marina.

Es importante resaltar que existen diversos tipos de cementantes con morfologías y texturas que se desarrollan en los diferentes estadios de la diagénesis, por ello, un análisis bajo microscopio de láminas delgadas es necesario para entender la evolución a la que estuvo sujeta la roca.

Una característica importante de los cementantes es que tienden a crecer a partir de las paredes del poro hacia el espacio vacío, reduciendo así el tamaño del poro conforme crece. Esta reducción del tamaño del poro resulta en cambios en la permeabilidad y capilaridad de la roca (Figura 11).

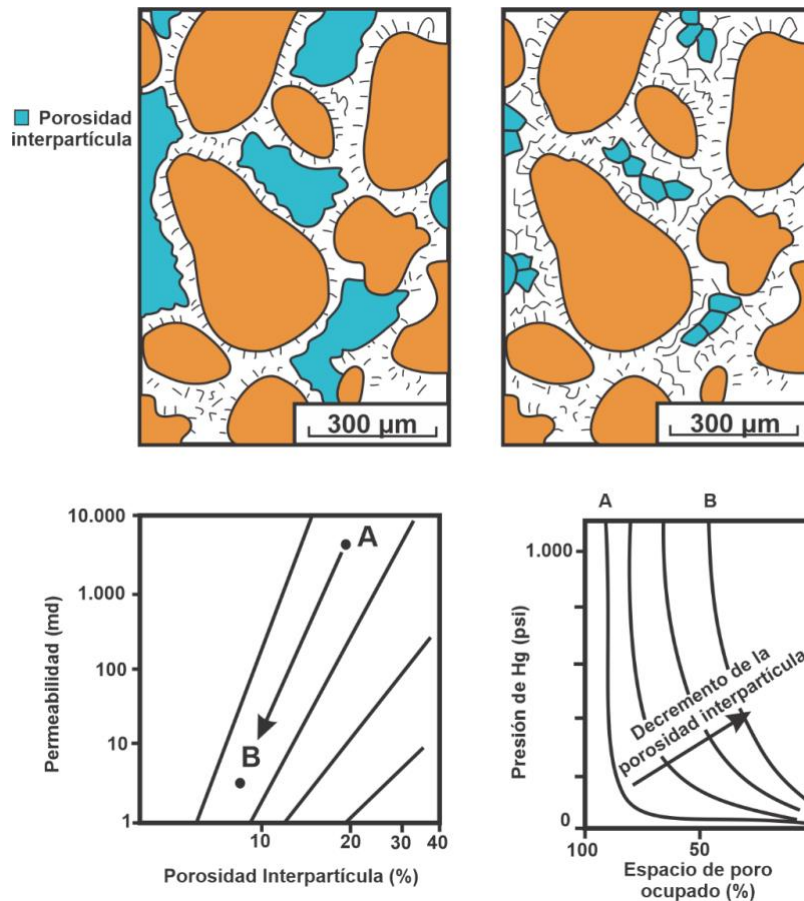


Figura 11. Cambios en la permeabilidad y capilaridad con el decremento de la porosidad resultado de la cementación de la porosidad intergranular. A es una muestra con 20% de porosidad y B con 7% de porosidad. Como se puede observar A disminuye su permeabilidad conforme disminuye también su porosidad, mientras que las curvas de capilaridad son cambiadas sistemáticamente conforme se reduce el tamaño del poro (Modificado de Lucia, 2007).

Compactación

La compactación mecánica está asociada con procesos de deshidratación, reducción de la porosidad y del volumen de la roca; este último parámetro se puede reducir hasta un

cuarto del volumen original (Flügel, 2010b). En la Figura 12 se observa como varia la porosidad de las calizas y dolomías con el aumento de la profundidad, en donde a profundidades someras las calizas tienen una mayor porosidad respecto a las dolomías, y conforme aumenta el enterramiento, las dolomías pierden gradualmente la porosidad, mientras que en las calizas la pérdida de porosidad es más acelerada (Ulmer-Scholle, 2003).

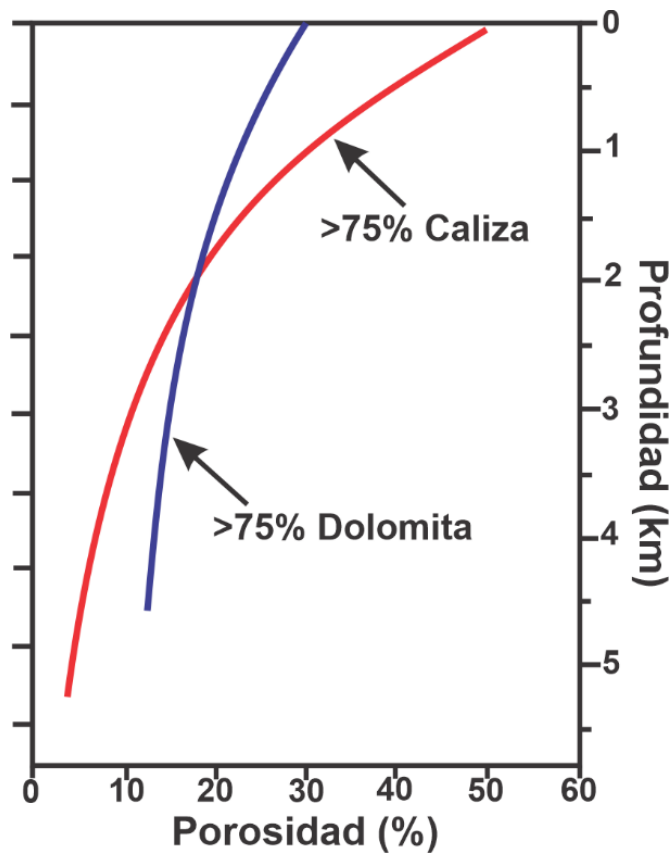


Figura 12. Variación de la porosidad para calizas y dolomías del Cretácico al Cenozoico en Florida (Modificada de Ulmer-Scholle, 2003).

Algunos de los efectos de la compactación mecánica en las rocas son la pérdida de porosidad primaria, pérdida de agua en los poros, y con ello la disminución del volumen, pérdida de estructuras primarias, disolución por presión, rocas más compactas con mayor contacto entre granos, pérdida de minerales inestables y de agua en las redes cristalinas,

la deformación de granos como micas, formación de fracturas perpendiculares a la estratificación y deformación de granos suaves (Flügel, 2010b).

Siguiendo a la compactación mecánica, muchos sedimentos están sujetos a compactación química expresada por estructuras de presión-solución, estilolitos y costuras o *steams* (Flügel, 2010b). La presión-solución es causada por la carga de rocas que sobre yacen a una roca o por esfuerzos tectónicos, de esta forma la disolución toma lugar comúnmente a lo largo de planos de estratificación.

El proceso de presión-solución ocurre en los contactos entre granos debido a que la solubilidad de un mineral en un fluido acuoso es mayor cuando la estructura cristalina está sujeta a esfuerzos mayores (Passchier y Trouw, 2005). Como resultado, el material en los puntos sometidos a mayor esfuerzo se disolverá y precipitará en zonas de menor esfuerzo. La presión-solución incrementa la solubilidad de la calcita y tiene un importante papel en el desarrollo de porosidad y rutas de migración de fluidos en yacimientos petroleros (Paganoni et al., 2016).

Un ejemplo de esto es la Cuenca Pérmica del oeste de Texas, EUA, la cual es famosa por sus vastos yacimientos carbonatados. Cuando se tomaron registros en un pozo en producción, se observó que el petróleo entraba desde un intervalo sobre la sección superior y que la zona de interés producía agua. Con estudios geofísicos, llegaron a la conclusión de que dos zonas porosas y delgadas a unos 4660 pies de profundidad, aproximadamente, contribuían al flujo de petróleo (Akbar, 2001). Cabe destacar, que según los datos geofísicos que se pueden observar en la figura 13, ese horizonte de calizas se encontraba a unos 102 °F (38.84 °C) y 75 lpc (5.17 bar) de presión.

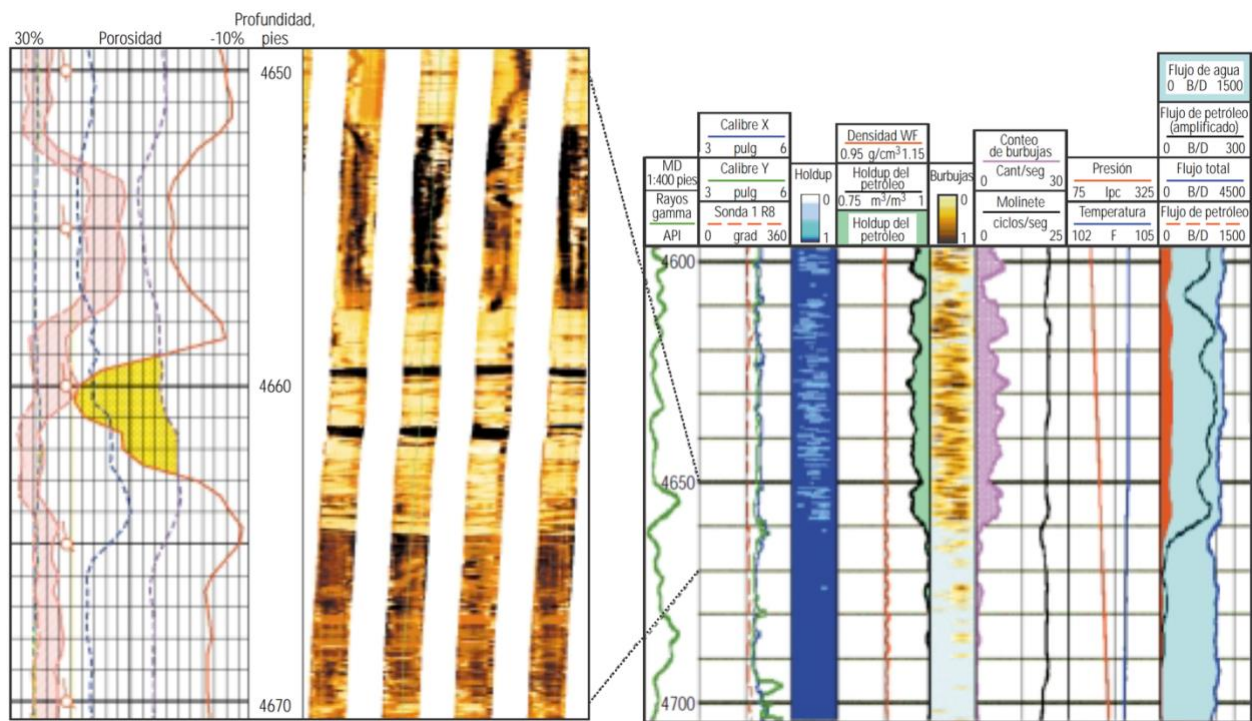


Figura 13. Cambios en la porosidad de la Cuenca Pérmica del oeste de Texas, EUA. Se puede observar un incremento en la porosidad a una profundidad de 4660 ft, lo que generaba la ruta de migración del petróleo (Modificado de Akbar, 2001).

Conclusiones

La Termodinámica tiene una gran influencia en el sistema Calcita-Aragonita, principalmente en las condiciones que conllevan la disolución y la precipitación, entre estas, se encuentran principalmente el incremento del pH por acción del CO_2 proveniente de la atmósfera, así como la concentración de iones disueltos en una disolución acuosa, como el mar. Además, se pudo analizar en el desarrollo de este capítulo la variación en la disolución de la calcita a lo largo de los cambios de presión- de lo cual surgen los límites vistos en el segundo subtema, la lisoclina y la Profundidad de Compensación de los Carbonatos (CCD)- y cómo a través del registro fósil y el diagrama de presión y temperatura calculado se pueden determinar las condiciones de equilibrio entre ambas partes del sistema.

Por con siguiente, al estudiar la variación en la energía libre de Gibbs (G) junto con la concentración de magnesio, se llega a la conclusión de que en el sistema calcita-aragonita existen tres grados de estabilidad: 1) Inestable, al ser calcita magnesiana; 2) Metaestable, la aragonita, siendo esta fácilmente sustituida por calcita; y 3) Estable, la calcita pobre en magnesio. Esto considerando que entre más pequeña sea la magnitud de G, más estable es el compuesto; así como que una mayor cantidad de magnesio representa mayor inestabilidad en el mineral.

Autoevaluación

Preguntas de opción múltiple

1. ¿Qué es la solubilidad?
 - a) La capacidad que tiene una sustancia de disolverse.
 - b) La propiedad de los materiales a dividirse en agua
 - c) La capacidad de una sustancia a perder iones.
 - d) La propiedad de las sustancias a separarse en muchos iones.

2. Selecciona los tres minerales carbonatados más abundantes en nuestro planeta.
 - a) Azurita, calcita y dolomita.
 - b) Calcita, aragonita y dolomita.
 - c) Calcita, cerusita y azurita.
 - d) Cerusita, calcita y aragonita.

3. ¿Cuáles son las condiciones termodinámicas bajo las cuales el aragonito es un mineral estable?
 - a) 23 ° C y 4 Kb
 - b) 24.5 °C y 3 Kb
 - c) 25 °C y 4 Kb
 - d) 25 °C y 3 Kb

4. ¿Cuál es la ubicación geográfica en la que se generan las condiciones ideales para la formación de carbonatos?
 - a) En los círculos polares.
 - b) Entre los 40°S y los 75° N.
 - c) Entre los 40° N y los 75° S.
 - d) Entre los 40° N y los 40° S.

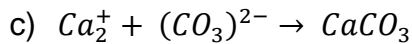
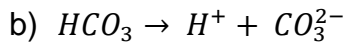
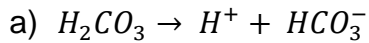
5. Selecciona las tres maneras en que se lleva a cabo la precipitación de carbonatos en el ambiente marino.
- a) Abiótica, controlado bióticamente y bióticamente inducido.
 - b) Controlado abióticamente, controlado bióticamente y abiótica.
 - c) Inducido abióticamente, controlado abióticamente y bióticamente inducido.
 - d) Abiótica, bióticamente inducido y controlado abióticamente.
6. ¿Qué es el potencial de hidrógeno (pH)?
- a) El logaritmo decimal de la concentración del ion hidrógeno, pero con signo negativo.
 - b) El logaritmo decimal de la concentración del ion hidrógeno.
 - c) El logaritmo natural de la concentración de iones de hidrógeno con signo negativo.
 - d) El antilogaritmo de la concentración de iones hidrógeno.
7. ¿Cuál es el pH de las aguas someras donde se favorece la precipitación de los carbonatos?
- a) 1.5 a 4.2
 - b) 7.8 a 8.4
 - c) 5.0 a 7.2
 - d) 9.0 a 12.0

8. Completa la oración:

“La _____ de los carbonatos se lleva a cabo en ambientes ácidos”

- a) precipitación
- b) deformación
- c) disolución
- d) formación

9. Selecciona la reacción química con la cual inicia el proceso de precipitación de los carbonatos.



d) Ninguna, porque todas suceden simultáneamente.

10. Es la zona, dentro del tirante de agua, donde el bicarbonato es consumido por fotosíntesis y ocasiona la disminución en la concentración de iones hidrógeno.

a) Lisoclina.

b) Zona fótica.

c) Zona de compensación de los carbonatos.

d) Profundidad de disolución.

11. ¿A cuántos metros se encuentra el nivel de Profundidad de Compensación de los Carbonatos (CCD)?

a) De 500 m a 1500 m

b) De 1500 m a 2500 m

c) De 2500 a 4000 m

d) De 4000 a 5000 m

12. ¿En qué momento se dice que una reacción ha llegado al Equilibrio Químico?

a) Cuando la velocidad de la reacción directa es igual a la velocidad de la reacción inversa.

b) Cuando se termina de completar la reacción.

c) Cuando las propiedades del sistema cambian al pasar el tiempo.

d) Cuando la velocidad de la reacción irreversible es igual a la velocidad de la reacción inversa.

13. Completa la oración:

“Un valor $K_{eq} > 1$ nos indica que la reacción procede hacia el lado _____”.

- a) inversa
- b) derecha
- c) directa
- d) indirecta

14. Si al calcular el SI de una solución se obtiene un valor mayor a 0, ¿en qué condición se encuentra la solución?

- a) Se está disolviendo
- b) Se encuentra en equilibrio
- c) Se está precipitando
- d) No hace nada

15. ¿Cuál es el porcentaje de Mg que describe a una calcita magnesiana?

- a) Menor al 1.2 %
- b) Entre 1.3 % y 2.5 %
- c) Mayor o igual al 4 %
- d) Entre 2.6% y 3.9%

16. Selecciona los organismos que secretan calcita magnesiana en un rango del 15 % al 25 %.

- a) Algas calcáreas y moluscos.
- b) Esponjas calcáreas, foraminíferos y algas corallíneas.
- c) Braquiópodos, esponjas y algas calcáreas.
- d) Moluscos, cocolitofóridos y esponjas.

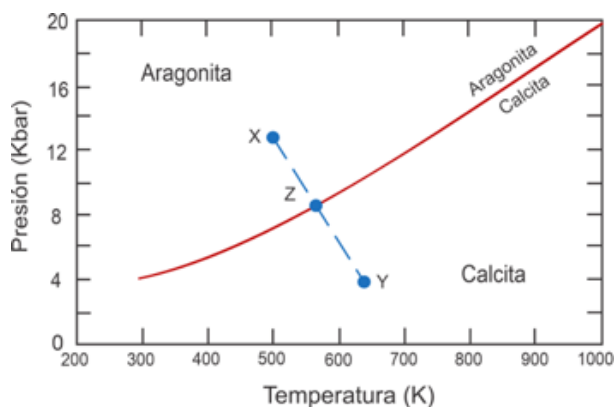
17. ¿Cuál es la profundidad en la que las conchas de aragonita comienzan a desaparecer en un ambiente marino debido al proceso de disolución?
- a) 3600 m
 - b) 1500 m
 - c) 2700 m
 - d) 4000 m
18. ¿Qué es la porosidad?
- a) Es el porcentaje del volumen total de una roca ocupado por intersticios.
 - b) La cantidad de espacios rellenos que tiene un material.
 - c) Los intersticios formados únicamente por disolución.
 - d) El porcentaje visible de intersticios en la roca.
19. ¿Cuáles son los procesos que reducen la porosidad y permeabilidad de las rocas?
- a) Intercambio de iones.
 - b) Licuefacción.
 - c) Procesos de liberación calórica.
 - d) Diagenéticos
20. ¿Cuál es la fase más estable del sistema calcita-aragonita?
- a) Calcita magnesiana
 - b) Aragonita
 - c) Calcita pobre en magnesio
 - d) Magnesita

Preguntas abiertas

1. Explica por qué es más sencillo que la aragonita sufra la sustitución de sus iones que en su polimorfo, la calcita.
2. Interpreta qué mineral es más soluble de acuerdo con las siguientes constantes de disolución:

Calcita: $K = 6.9 \times 10^{-9}$

Aragonito: $K = 4.7 \times 10^{-9}$
3. Explica en qué consiste la precipitación de carbonatos en un medio controlado bióticamente.
4. Explica qué representa la Profundidad de Compensación de los Carbonatos.
5. Explica las 4 reacciones simultáneas y cómo se determina si los carbonatos precipitarán o se disolverán.
6. Explica los tres escenarios posibles que se pueden presentar a partir del cálculo del Índice de Saturación.
7. Explica la razón por la que la fase de Aragonito debe estar en la sección de alta presión en un diagrama P-T.
8. Explica cómo influye la concentración de Mg en los procesos de precipitación y disolución de los carbonatos de calcio.
9. Interpreta los tres estados de estabilidad del sistema Calcita-Aragonita con base en una aproximación de la energía libre de Gibbs.
10. Observa la siguiente figura, e interpreta los puntos de observación X, Y, Z que representan puntos de transformación en el sistema Calcita-Aragonita.



Ejercicios propuestos

1. Determine el pH de una disolución $10^{-6} M$ de H^+ , y analizar si el carbonato de calcio podría precipitar en un ambiente así.
2. De acuerdo con lo visto en este capítulo, ¿qué valores de SI tomaría un carbonato que se encuentra a una profundidad muy cercana a la CCD? Explique.
3. Calcule la Fuerza Iónica (I) del $CaCO_3$.
4. Con base en el resultado obtenido en el inciso 3), determine el coeficiente de actividad del mismo compuesto usando la ecuación de Debye-Hückel, tal que $A=0.8055$.

$$\log \gamma = -A z^2 \sqrt{I}$$

Respuestas

A preguntas de opción múltiple

1. A
2. B
3. C
4. D
5. A
6. A
7. B
8. C
9. D
10. B
11. D
12. A
13. C
14. C
15. C
16. B
17. C
18. A
19. D
20. C

A preguntas abiertas

1. Se debe a que la estructura cristalina, sistema ortorrómbico, de la aragonita es más abierta que la de la calcita.
2. El mineral más soluble es el aragonito debido a que su K es más grande que el de la calcita. Además, el aragonito es el polimorfo con menor simetría, por lo que es más propenso a ser disuelto.
3. En este tipo de medio, la precipitación de carbonatos está controlado por la actividad de los organismos autótrofos y heterótrofos. En este tipo de precipitación es muy importante la luz solar, ya que gracias a ella los organismos autótrofos pueden realizar la fotosíntesis y extraer el CO₂ del agua, y con ello incrementar la concentración de carbonatos y facilitar su precipitación.
4. Representa la profundidad en la que el sedimento calcáreo es disuelto a la misma velocidad de aporte. Varía dependiendo de la temperatura del ambiente.
5. Tomando en cuenta que las cuatro reacciones son reversibles y simultáneas, durante la reacción (2) se generan muchos iones hidrógeno como resultado de la interacción del dióxido de carbono con el agua del mar. Durante la reacción (3) los aniones carbonato serán consumidos por los iones generados en la reacción (2). Esto significa que al añadirse dióxido de carbono al agua se generan más iones hidrógeno, los que producen el decremento en el pH del agua; es decir, los carbonatos se disuelven. En cambio, si el CO₂ se remueve, aumentará la concentración de carbonatos disueltos en el medio acuoso y precipitarán.
6. A partir del SI se pueden determinar tres escenarios:
 1. $SI = 0$ la reacción está en equilibrio. No debería haber precipitación ni disolución.
 2. $SI > 0$ la solución está supersaturada ($PAI > Kps$) y debería precipitar parte de la sal disuelta para restaurar el equilibrio químico.

3. $SI < 0$ la solución está insaturada, es decir, $PAI < Kps$, y puede ser disuelto una parte más de la sal con el fin de alcanzar la saturación (equilibrio)
7. De acuerdo con el Principio de Le Chatelier, una presión alta favorece al volumen molar más bajo del sistema, y la fase de aragonita tiene un volumen molar de 3.4150 J/ bar mol que es menor al volumen molar de la calcita. Por esta razón, el aragonito debe ir en la zona de alta presión en un diagrama P-T.
8. La calcita y la aragonita no pueden precipitar juntos, y un componente principal que favorece esta condición es el ion Mg. Cuando este ion se encuentra presente en una disolución de carbonato de calcio, solo precipita la aragonita; y en su ausencia, precipita la calcita. Los carbonatos pobres en Mg precipitan en ambientes que tienen una proporción baja de Mg/Ca; en cambio, la calcita magnesiana precipita en ambientes con proporciones altas de Mg/Ca.
9. De acuerdo con lo visto en el capítulo, el ion Mg tiene un papel muy importante en la precipitación de la calcita, ya que, si este se encuentra en una proporción alta, la calcita en vez de precipitar comienza a disolverse. De esto se pueden inferir tres estados de estabilidad para el sistema Calcita-Aragonita:
 1. Inestable: la calcita magnesiana al ser la que tenga mayor cantidad de magnesio, será el mineral más soluble, por lo que presentará mayor energía libre de Gibbs y, por lo tanto, será la fase mineralógica más inestable.
 2. Metaestable: la aragonita es considerado un mineral inestable puesto que es fácilmente sustituido por calcita. Esta es una de las razones por las que en muchos casos los fósiles se encuentran sustituidos por calcita.
 3. Estable: la calcita pobre en magnesio es considerada la forma más estable de la calcita, presentando una baja energía libre de Gibbs.
10. Si pasamos de un punto Y a un punto X toda la calcita debió haberse transformado en aragonita, y el sistema pasó de un punto de baja energía a uno alto. De igual manera, para pasar de un punto X a un punto Y, toda la aragonita debió haber cambiado conforme cambian las condiciones de presión y temperatura para poder

transformarse en calcita; y hubo un cambio de energía libre de Gibbs de alta a baja. Sin embargo, si nos situamos en el punto Z, ambas fases minerales coexisten, por lo que no hay flujo de energía entre ellos y el sistema se encuentra en equilibrio.

BIBLIOGRAFÍA

- Ahr, W. M. (2008). Carbonate reservoir rock properties. In *Geology of carbonate reservoirs. The identification, description, and characterization of hydrocarbon reservoirs in carbonate rocks* (pp. 13–55).
- Akbar, M. et al. (2001). "Evaluación de yacimientos carbonatados". *Oilfield Review* 12. No. 4. Pág. 20-43, primavera de 2001.
- Alonso-Zarza, A. M., & Tanner, L. H. (2010). *Carbonates in continental settings: geochemistry, diagenesis and applications*. (pp 8-10). Great Britain: ELSEVIER.
- Barreto, C. (2011). Análisis químico I- un enfoque ambiental. (pp.87). Universidad Nacional del Callao. Perú.
- Choquette, P. W., & Pray, L. (1970). Geologic nomenclature and classification of porosity of sedimentary carbonates. *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, 54, 207–250.
- Enos, P., & Savatzky, N. H. (1981). Pore networks in Holocene carbonate sediments. *Journal of Sedimentary Petrology*, 51, 961–985.
- Flügel, E. (2010a). Carbonate depositional environments. In *Microfacies of carbonate rocks. Analysis, interpretation and application* (pp. 7–52).
- Flügel, E. (2010b). Diagenesis, porosity, and dolomitization. In *Microfacies of carbonate rocks. Analysis, interpretation and application* (pp. 267–338).
- Lucia, F. J. (2007). Limestone reservoirs. In *Carbonate reservoir characterization. An integrated approach* (pp. 181–216).
- Misra, K. C. (2012). *Introduction to Geochemistry*. (pp. 58-73).Tennessee, USA: Wiley-Blackwell.
- Moore, C. H. (1989). Carbonate diagenesis and porosity.(pp.23-25) U. S. A. Elsevier.
- Nichols, G. (2009a). Deep marine environments. In *Sedimentology and stratigraphy* (pp. 247–262). Wiley-Blackwell
- Nichols, G. (2009b). Shallow marine carbonate and evaporite environments. In *Sedimentology and stratigraphy* (pp. 225–246). Wiley-Blackwell
- Oppenheimer, C. H., & ZoBell, C. E. (1952). The growth and viability of sixty-three species of marine bacteria as influenced by hydrostatic pressure. *J Mar Res*, 11(1), 10-18.
- Paganoni, M., Al Harthi, A., Morad, D., Morad, S., Ceriani, A., Mansurbeg, H., ... Sirat, M. (2016). *Impact of stylolitization on diagenesis of a Lower Cretaceous carbonate reservoir from a giant oilfield, Abu Dhabi, United Arab Emirates. Sedimentary Geology*, 335, 70–92.
- Passchier, C. W., & Trouw, R. A. J. (2005). Deformation mechanisms. In *Micro-tectonics* (pp. 25–66).

Prothero, D. R., & Schwab, F. (2014). *Sedimentary Geology: An Introduction to Sedimentary Rocks and Stratigraphy*. Tercera Edición. (pp. 227-231). New York, Estados Unidos de Norteamérica: W. H. Freeman and Company.

Reading, Harold G. (1996). *Sedimentary Environments: Processes, Facies and Stratigraphy*, 3rd Edition, 668, 397-398.

Schmoker, J. W. (1982). Carbonate porosity versus depth; a predictable relation for South Florida. *AAPG Bull.*, 66, 2561–2570.

Schalger, W. (2005). *Carbonate Sedimentology and Sequence Stratigraphy*. (pp. 1-35). Society for Sedimentary Geology.

Tucker, M. E., Wright, V., & Dickson, J. (1990). *Carbonate sedimentology*. (pp.289-291). Blackwell

Ulmer-Scholle, D. S. (2003). *A Color Guide to the Petrography of Carbonate Rocks: Grains, Textures, Porosity, Diagenesis*.

Vera, M. O., & Torres, V. R. (1987). *Diagénesis de Carbonatos*. Ciudad de México: División de Estudios de Posgrado, Facultad de Ingeniería.

Wilson J. L. (1975). *Carbonate Facies in Geologic History*. (pp. 1-7, 21) Springer-Verlag. Berlin. DOI: 10.1007/978-1-4612-6383-8