

DIAGENESIS DE CARBONATOS

Ing. Miguel Vera Ocampo
Ing. Vicente Torres Rodríguez

1ª Edición 1987

D-74



F
DEPT I
D-74
1987
E6.2

I N D I C E

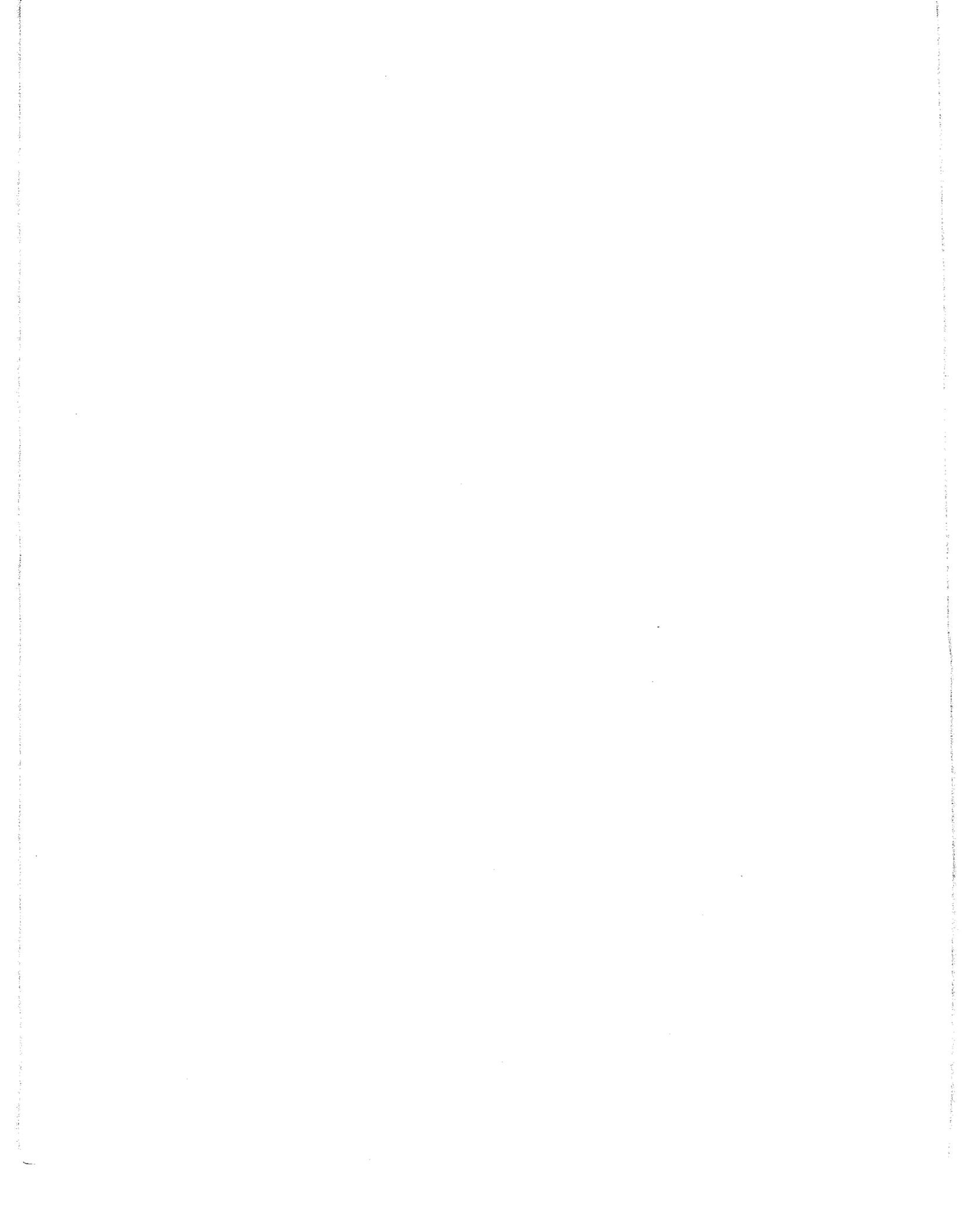
| | | PAG. |
|------|---|------|
| | PROLOGO | I |
| I. | INTRODUCCION | 1 |
| | 1. Concepto de diagénesis | 1 |
| | 2. Etapas diagenéticas | 2 |
| | 3. Procesos diagenéticos | 9 |
| II. | CONCEPTOS QUIMICOS FUNDAMENTALES | 11 |
| | 1. Definición de pH | 11 |
| | 2. Efecto de la actividad | 14 |
| | 3. Reacciones | 15 |
| | 3.1. Disolución de Carbonato de Calcio, una función del pH. | 18 |
| | 3.2. Precipitación de Carbonato de Calcio, una función del pH. | 22 |
| | 4. Eh, Definición | 23 |
| | 5. Eh y pH en ambientes sedimentarios | 28 |
| III. | CONSIDERACIONES QUIMICO-MINERALOGICAS | 32 |
| | 1. El sistema Simple CO_2 - H_2O - CaCO_3 | 32 |
| | 2. Carbonatos más comunes | 36 |
| | 2.1. Polimorfos de CaCO_3 | 36 |
| | 2.2. Calcitas magnesianas | 37 |
| | 2.3. Dolomita y Protodolomita | 39 |
| | 3. Transformaciones minerales | 40 |
| | 4. Factores que afectan el equilibrio de carbonatos | 44 |
| | 4.1. Reacciones de las capas superficiales | 44 |
| | 4.2. Efecto inhibido del Mg^{2+} en la precipitación de calcita. | 45 |
| | 4.3. Efecto de inhibición de la absorción de Mg^{2+} sobre el crecimiento de dolomita. | 46 |
| | 4.4. Efectos de la historia de la superficie de los cristales sobre el equilibrio dolomita-calcita. | 47 |

| | | |
|------|---|----|
| 4.5. | Influencia de películas orgánicas sobre las reacciones partícula-agua. | 47 |
| 4.6. | Mayor solubilidad de granos muy pequeños. | 48 |
| IV. | EL PROCESO PRESION-SOLUCION | 54 |
| 1. | Teoría General sobre la Presión-Solución | 54 |
| 2. | Presión-Solución grano a grano en los sedimentos | 56 |
| 3. | Estilolitos | |
| 3.1. | Desarrollo de las suturas de arcillas secundarias (residuos insolubles) | 63 |
| 3.2 | Clasificación de estilolitos en rocas carbonatadas. | 65 |
| V. | DIAGENESIS EN CARBONATOS | 69 |
| 1. | Ambientes diagenéticos | 69 |
| 1.1. | Diagénesis en agua marina somera. | 71 |
| 1.2. | Diagénesis en agua marina . | 73 |
| 1.3. | Diagénesis por agua meteórica en las zonas vadosas y freáticas. | 73 |
| 1.4. | Diagénesis por salmueras en áreas evaporíticas cerca de la superficie. | 75 |
| 1.5. | Aguas subterráneas conmatas profundas. | 76 |
| 2. | Clasificación de procesos diagenéticos | 77 |
| 2.1. | Diagénesis destructiva: Degradación de carbonatos. | 77 |
| 2.2. | Diagénesis constructiva: Agradación de carbonatos. | 81 |
| VI. | DIAGENESIS ISOQUIMICA: CEMENTACION | 84 |
| 1. | Introducción | 84 |
| 2. | Reconocimiento del cemento en sección delgada | 87 |
| 3. | Terminología de tipos de cementos. | 91 |
| 4. | Textura de cementos carbonáticos como Criterios de Facies. | 95 |

| | |
|---|-----|
| 4.1. Zona marina freática | 97 |
| 4.2. Zona vadosa de agua dulce | 99 |
| 4.3. Zona freática de agua dulce | 103 |
| 4.4. Ambiente de zona mixta. | 105 |
| 5. Cementación por Diagénesis Meteórica. | 106 |
| 5.1. Aspectos texturales | 106 |
| 5.2. Precipitación del cemento | 108 |
| 6. Cementación por Diagénesis Marina | 120 |
| 6.1. Agua somera. | 120 |
| 6.2. Océanos profundos. | 121 |
| | |
| VII. DIAGENESIS ISOQUIMICA: COMPACTACION | 125 |
| - Compactación de carbonatos. | 126 |
| | |
| VIII. DIAGENESIS ISOQUIMICA: NEOMORFISMO | 130 |
| 1. Procesos neomórficos | 130 |
| 2. Recristalización | 133 |
| 2.1. Recristalización primaria | 133 |
| 2.2. Crecimiento de grano | 133 |
| 2.3. Recristalización húmeda | 135 |
| 3. Neomorfismo agradante: Crecimiento de espato neomórfico. | 136 |
| 3.1. Texturas de espatita neomórfica. | 137 |
| 3.2. Texturas de calcita espática. | 137 |
| 3.3. Textura de bordes de calcita sintaxial | 143 |
| 3.4. Interpenetración de las texturas de espato neomórfico. | 144 |
| 3.5. Los procesos de neomorfismo agradante. | 151 |
| 3.6. Litificación y neomorfismo. | 157 |
| 3.7. Criterios texturales para la espatita neomórfica. | 158 |

| | | |
|------|---|-----|
| IX. | DIAGENESIS ALOQUIMICA: DOLOMITIZACION | 160 |
| | 1. Introducción | 160 |
| | 2. Conceptos. | 163 |
| | 2.1. Nomenclatura | 163 |
| | 3. Composición | 165 |
| | 4. Texturas y estructuras | 165 |
| | 5. Génesis | 174 |
| X. | DIAGENESIS ALOQUIMICA: DEDOLOMITIZACION | 177 |
| | 1. El ambiente de Dedolomitización | 177 |
| | 2. Algunas texturas resultado de Dedolomitización y subsecuente Lixiviación. | 178 |
| | 3. Regeneración parcial de la textura predolomitización. | 180 |
| | 4. Textura grumosa (" Grumeleuse o Clotted"). | 184 |
| | 5. Poros romboedrales. | 188 |
| XI. | DIAGENESIS ALOQUIMICA: SILICIFICACION | 197 |
| | 1. Definiciones. | |
| | 2. Composición del pedernal. | 197 |
| | 3. Petrografía del pedernal. | 199 |
| | 4. Ocurrencia Geológica del pedernal y rocas relaciona- das. | 205 |
| | 5. Origen del pedernal. | 207 |
| XII. | AUTIGENESIS. | 213 |
| | 1. Cuarzo autigénico. | 213 |
| | 2. Feldespatos autigénicos | 214 |
| | 3. Arcillas autigénicas. | 215 |

| | |
|--|-----|
| 4. Implicaciones diagenéticas | 215 |
| 5. Criterios texturales para el reconocimiento de Autigénesis. | 216 |
| APENDICE | 218 |
| BIBLOCRAFIA | 217 |



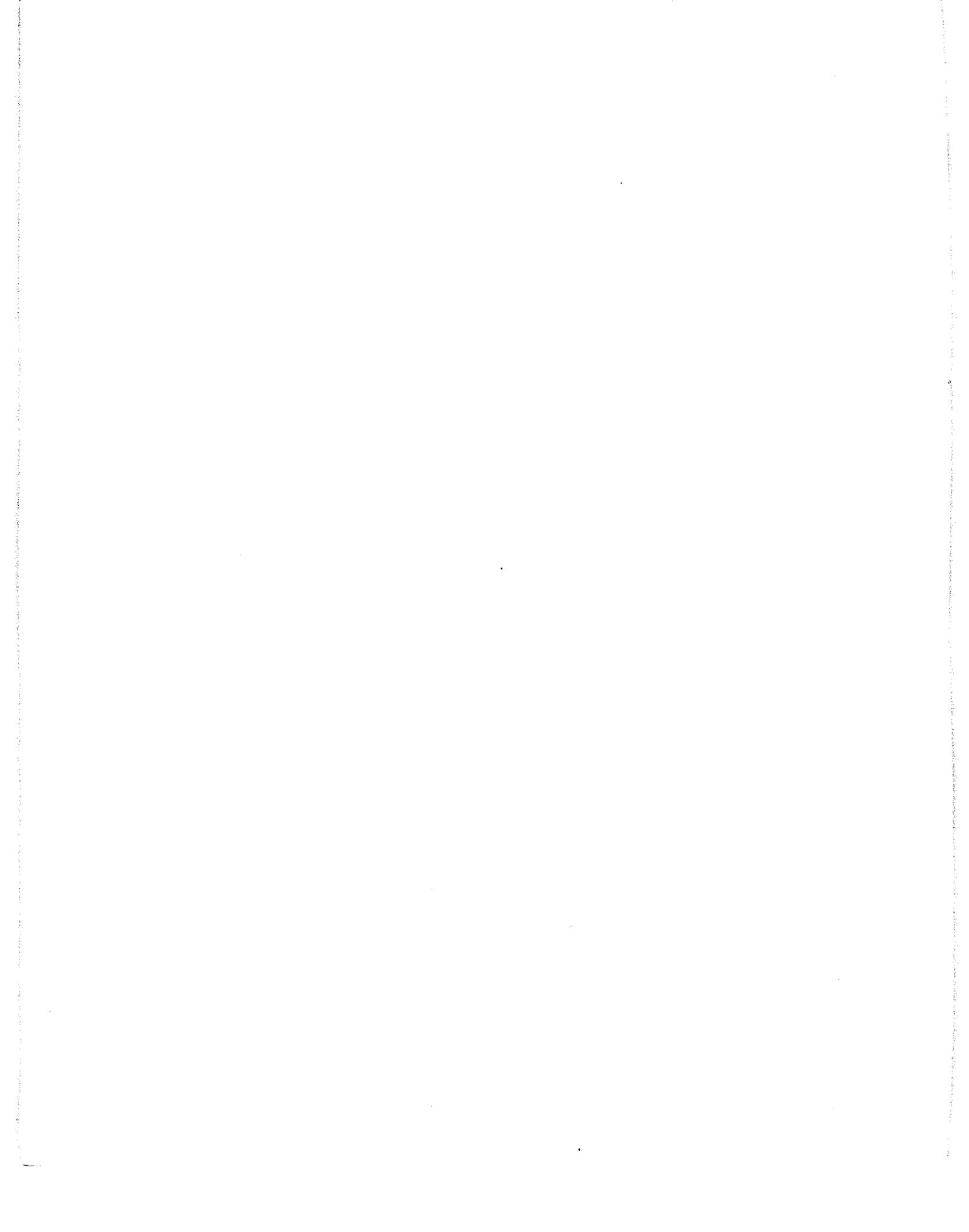
PROLOGO

El estudio de los procesos diagenéticos es de particular importancia en el análisis de los sistemas de rocas carbonatadas. Puesto que la diagénesis comprende todos aquellos cambios físicos, químicos y bioquímicos que ocurren en un depósito sedimentario desde el momento de su acumulación original hasta el inicio del metamorfismo o del intemperismo, se producirán variaciones en las propiedades originales de los sedimentos, afectando entre otras a la composición, la textura y las estructuras primarias.

Teniendo en mente los aspectos enunciados, un ensayo sobre la diagénesis deberá incluir dos aspectos fundamentales: los mecanismos que gobiernan la composición químico-mineralógica de los sistemas involucrados y el estudio de las texturas de los productos resultantes.

Dentro de este contexto se han escrito estas notas que van dirigidas a los estudiantes de Petrología de Sedimentos Carbonatados y de Petrología Sedimentaria, cursos que se imparten en las Divisiones de Estudios de Posgrado y de Ciencias de la Tierra, respectivamente, en la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional Autónoma de México.

La exposición de la mayoría de los temas incluye siempre un aspecto geoquímico y otro petrográfico que vistos en su conjunto ofrecen una visión más completa del proceso estudiado. Los aspectos geoquímicos han estado a cargo del Ing. Vicente Torres Rodríguez, Profesor de Geoquímica de la Facultad de Ingeniería, y los petrográficos a cargo del Ing. Miguel Vera Ocampo, Profesor de Petrología Sedimentaria de la misma. Los autores agradecerán todas aquellas críticas que conduzcan al mejoramiento de estas notas.



I INTRODUCCION

1. Concepto de Diagénesis.

Se puede entender, de manera general, como DIAGENESIS, todos aquellos cambios físicos, químicos y bioquímicos que suceden en un depósito sedimentario desde su acumulación original hasta el comienzo del metamorfismo o bien hasta el inicio del intemperismo. Para precisar aún más este concepto es importante mencionar que esos cambios se llevan a cabo en condiciones de presión y temperaturas propias (normales) de la superficie o parte externa de la corteza terrestre.

El término diagénesis fue empleado por primera vez por Von Gumbel en 1868 (Corrales, et. al., p. 229, 1977) y su concepto ha sido manejado y aplicado de manera muy variada. La complejidad de este proceso se ve reflejada por el hecho de que se han descrito hasta 30 procesos diagenéticos diferentes en la literatura existente (Krumbein W., 1942, p. 1); sin embargo, la mayoría de los autores consultados consideran seis procesos como los representativos de este fenómeno. Estos son: compactación, cementación, recristalización, reemplazamiento, solución diferencial y autigénesis. Aun dentro de estos seis procesos no existe consenso general pues algunos investigadores excluyen a la compactación de la diagénesis mientras que otros la incluyen. Por otra parte, existe también divergencia en cuanto al establecimiento de los límites entre diagénesis, metamorfismo de bajo grado (protometamorfismo) e intemperismo, pero, de acuerdo con Bayly (1972, p. 200) las diferencias de detalle no obstaculizan los objetivos fundamentales.

Los cambios diagenéticos son importantes porque pueden modificar considerablemente a las propiedades originales de los sedimentos, es decir, afectan a la composición, a la textura y en ciertos casos, pueden destruir a las estructuras primarias de los sedimentos. De la misma manera, los eventos diagenéticos perturban a la porosidad y permeabilidad de los sedimentos alterando el poten

cial de los mismos como receptáculos de agua, gas y aceite (Tucker, p. 4, 1981). Otro aspecto muy importante de las reacciones diagenéticas es que pueden crear petróleo por transformación de materia "prima" orgánica de los sedimentos. La migración del petróleo y su entrapamiento final están claramente relacionados con las reacciones diagenéticas. Si los hidrocarburos ocupan los espacios porosos no se precipitará algún cemento mineral. Consecuentemente, si el cemento mineral ocupa los espacios porosos, no podrán entrar en ellos los hidrocarburos (Friedman y Sanders, p. 145, 1978).

Aunque el estudio de los cambios diagenéticos pudiera elaborarse bajo el término de procesos diagenéticos, aquí se ha preferido dividir este aspecto en dos incisos, uno que se refiere a los estados físicos, físico-químico y bioquímicos y a los cambios que puede sufrir el sedimento en cada uno de ellos (etapas) y otro en el que se analizan las modificaciones de una partícula en una capa de sedimento recientemente depositado, incluyendo los cambios químicos que se efectúan (procesos).

2.- Etapas diagenéticas.

Fairbridge (1967) y Strakhov (1963,1970) son los autores que han definido de una manera más clara la secuencia de cambios físico-químicos de los sedimentos después de haber sido depositados.

Strakhov (op. cit.) distingue dos tipos de cambios primordiales: la sedimentogénesis que se refiere a la formación del sedimento y la metagénesis que reúne a tres procesos que son: diagénesis, catagénesis (epigénesis) y protometamorfismo. La diagénesis se ha restringido a la transformación del sedimento a roca sedimentaria, incluyendo la neoformación de minerales, la redistribución y recristalización de minerales y litificación. La catagénesis (epigénesis) está relacionada a los cambios secundarios que se originan en la roca sedimentaria ya formada, es decir, se aproxima y enlaza con los procesos metamórficos, de ahí la dificultad de fijar sus límites. Se ha preferido el

término epigénesis en lugar de catagénesis porque incluye todos los procesos de baja temperatura y presión que afectan a las rocas sedimentarias después de la diagénesis. Por último, el protometamorfismo, al que se ha excluido de los procesos sedimentarios.

La diagénesis y la catagénesis se han ordenado en cuatro etapas según la variación de los factores al aumentar la profundidad de enterramiento (Fig. 1.1.):

Etapa I de la Halmirólisis. (Intemperismo submarino de Pettijohn, 1957, p. 658, Sindiagénesis de Fairbridge en Corrales, op. cit. p. 232), empieza con las reorganizaciones y sustituciones que tienen lugar en el sedimento cuando aún está en contacto con el agua de mar y cuando las partículas pueden aún ser removidas por ella. En los primeros 1 a 2 m se realizan procesos de neoformación (autigénesis o neogénesis) de minerales bajo condiciones oxidantes o neutras, aunque en cuencas normales la profundidad se reduce a sólo 10 ó 50 cm, (no sobrepasa los 15 cm, según Brousse, 1981, p. 211), puede estar ausente en cuencas restringidas, con poca agitación y condiciones reductoras. En el lodo móvil, generalmente oxidante, la actividad bacteriana es intensa. En esta especie de humus con pH ácido, las conchas calcáreas pequeñas son destruídas y el H_2S , de origen local, reacciona con el Ca para dar lugar a yeso. El término Halmirólisis, que se usa en el sentido de diagénesis inicial, involucra las transformaciones químicas submarinas de los minerales que han pasado a inestables en el medio diagenético. Se liberan algunas sustancias como sílice, mientras que otras, como Fe, Mn, P, se fijan selectivamente al sedimento o entran a formar parte de minerales autigénicos, como la glauconita. Ejemplos de actividad química de este tipo se presentan en los " Hardground ".

Etapa II de Sindiagénesis. Esta fase está separada de la anterior por el límite $Eh=0$ que puede estar arriba, abajo o coincidiendo con la superficie de depósito. Es una zona reductora y con vida anaeróbica; las bacterias juegan un papel predominante y la neoformación tiende a dar minerales con iones en forma reducida, como la transformación de sulfatos en sulfuros (marcasita con

pH neutro y pirita con pH alcalino), asimismo, la sílice puede ser movilizada (con pH mayor a 9). El tipo de minerales producto de la neoformación en estas dos primeras etapas va a depender del líquido intersticial, de la composición del sedimento y de la variación de los factores de la diagénesis en profundidad.

Etapa III Redoxomórfica. (autometamórfica). Aquí termina la actividad orgánica, se inicia la compactación y es cuando se realiza al máximo la redistribución de sustancias con recristalización durante la formación del cemento o de las concreciones; se dan cambios en el aspecto geométrico original del sedimento así como transformaciones mineralógicas.

Etapa IV Locomórfica (anadiagénesis). Comprende la transformación del sedimento plástico en roca con intensa compactación acompañada de reestructuraciones cristalinas, siendo procesos característicos, la deshidratación y estabilización a profundidades de 200 a 300 m. Se tiene precipitación de mineral en los poros, introducción de cemento, neoformaciones y crecimientos secundarios cristalinos.

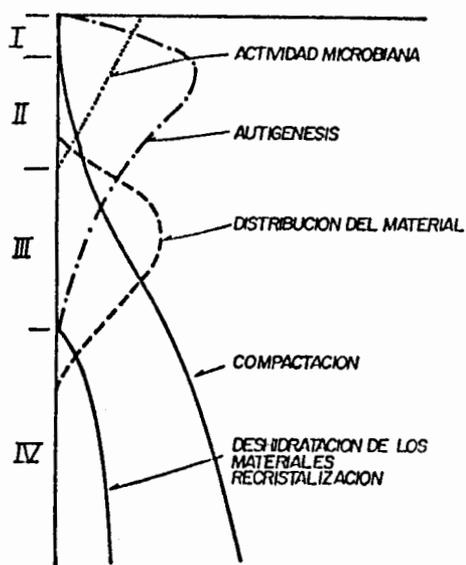


Fig. 1.1. Etapas de la diagénesis según N. M. Strakov (Tomado de Brousse, op. cit. p.211,

Siguiendo a Fairbridge, (1967, Corrales op. cit P.232), la diagénesis se puede dividir en tres etapas: La sindiagénesis o etapa de la sedimentación; la anadiagénesis o de maduración y compactación, y la epidiagénesis o etapa pre-erosiva. (fig. 1.2).

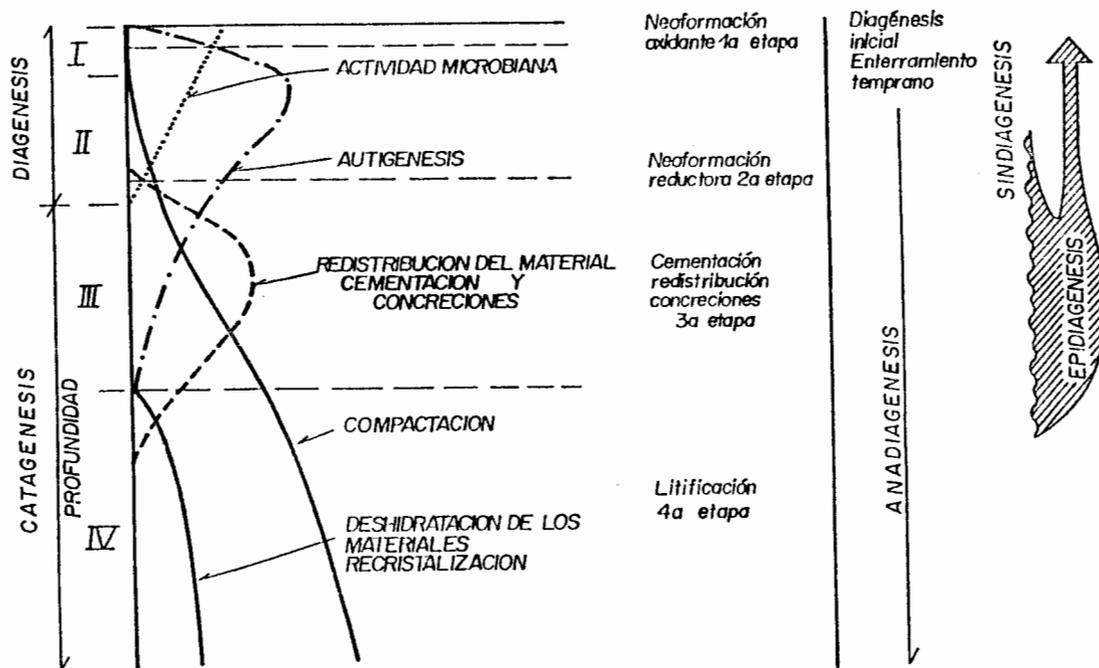


Fig. 1.2. Etapas diagenéticas según Strakhov y Fairbridge (tomado de Corrales, op.cit, p. 231)

La sindiagénesis comienza en el momento de la sedimentación y se caracteriza por la gran cantidad de agua intersticial atrapada y su lenta expulsión; corresponde al término diagénesis en su aspecto más restringido. En general, comprende a las dos primeras etapas de Strakhov; tiene una duración y un espesor muy variables los cuales son función de la litología, componentes orgánicos, intensidad de la sedimentación, aereación y presión del fluido. El espesor oscila entre 1 m y 100 m, y la duración entre 1000 y 10 000 años. En esta etapa el sedimento tiene gran contenido de materia orgánica lo que provoca la abundancia de organismos "comelodo" y oxidantes. Aquí se produce la sepa-

ración de los granos de cuarzo, la disolución de los granos de carbonato y la alteración de los feldespatos y micas. Se extiende desde la superficie de depósito hasta unos 50 cm, en donde suele estar colocado el límite de $Eh=0$. Consecutivamente, las condiciones se vuelven reductoras y es característica la reducción de sulfatos a sulfuros. La disminución de CO_2 permite la precipitación de carbonato de calcio y existe un enriquecimiento en nitrógeno que hace variar la relación C/N. Es también posible una migración de la sílice y en conexión con una oscilación en la intensidad de estos procesos se puede originar una textura en bandas de ritmos diagenéticos.

La anadiagénesis es la etapa en que se compacta el sedimento y puede a veces relacionarse con un comportamiento tectónico particular de la cuenca. En cuencas de alta sedimentación pueden acumularse grandes espesores, provocando enterramientos rápidos y llegando al metamorfismo con excesiva rapidez, antes de estabilizarse la diagénesis. Aquí es característica la compactación con expulsión del agua intersticial que puede originar mineralizaciones sin fuente magmática. Si el agua intersticial queda atrapada puede originar aguas marinas fósiles que sufren durante la diagénesis grandes cambios en su quimismo. La cementación es otra característica de esta fase, principalmente con cementos silíceos, carbonatados y ferruginosos. La relación entre expulsión de agua intersticial y cementación marca cambios en la composición química durante la expulsión, resultando siempre una salinidad mayor en mayores profundidades. Estos procesos se realizan a una profundidad que oscila desde el límite inferior de la sindiagénesis 1 a 100 m, hasta los 10 000 m, con duraciones entre 10^3-10^4 a 10^7-10^8 años.

La epidiagénesis está definida como la fase diagenética de emersión o post-diastrófica. Una elevación con eliminación de carga de rocas permite la penetración del agua subterránea y en ocasiones se establece un sistema artesiano. La nueva aportación de oxígeno y anhídrido carbónico por el agua meteórica hace aparecer condiciones oxidantes y variaciones en el pH. La pirita puede oxidar se, otros minerales disolverse, por lo que aumenta la porosidad y la permea-

bilidad. La profundidad en que puede desarrollarse llega hasta los 5000 m; la duración es equivalente al proceso erosivo de una zona continental con la que está relacionada llegando a 10^8 - 10^9 años.

Existe diversa nomenclatura respecto a estas diferentes etapas pero hacen confuso el entendimiento del proceso. Únicamente cabe mencionar la utilizada por Pettijohn (op. cit p. 658). Este autor considera a la diagénesis dividida en dos etapas: la halmirólisis en la que existen redistribuciones y reemplazamientos químicos en el fondo del mar, denominando a esta fase como intemperismo submarino y la metarmosis (Kessler, 1922, en Pettijohn, op. cit.) mejor denominada epigénesis, que es donde los cambios se producen después que el sedimento ha dejado de estar en contacto directo con el agua de mar.

Independientemente de las etapas diagenéticas mencionadas existen otros procesos físico-químicos cuya terminología vale la pena describir.

Shvetsov (1960, en Corrales, op. cit. p. 220,) define la exodiagénesis como diagénesis en un medio subaéreo donde las características más importantes son la deshidratación, coagulación de coloides, formación de concreciones y cortezas y conservación de aspectos texturales, como fisuras y perforaciones. A esta etapa, Brousse (op. cit. p. 211,) la denomina como hipergénesis.

La Sinéresis es una pérdida de agua por envejecimiento de un coloide, dentro del medio oxidante, originando grietas y separación de partículas en la matriz o cemento. Es un buen indicador de endurecimiento rápido del sedimento. Generalmente se relaciona con procesos de desecación periódica de corta duración por emersión.

Como ya se había mencionado anteriormente, los límites entre el medio sedimentario y el medio diagenético, así como entre los procesos de sedimentación, diagénesis, metamorfismo e intemperismo son bastante imprecisos; sin embargo, Dunoyer de Segonzac (Corrales 1969, op. cit. p. 234,) ha representado

los límites entre sedimentación-sindiagénesis; anadiagénesis-metamorfismo e in temperismo-epidiagénesis de acuerdo al siguiente diagrama. (Fig. 1.3.)

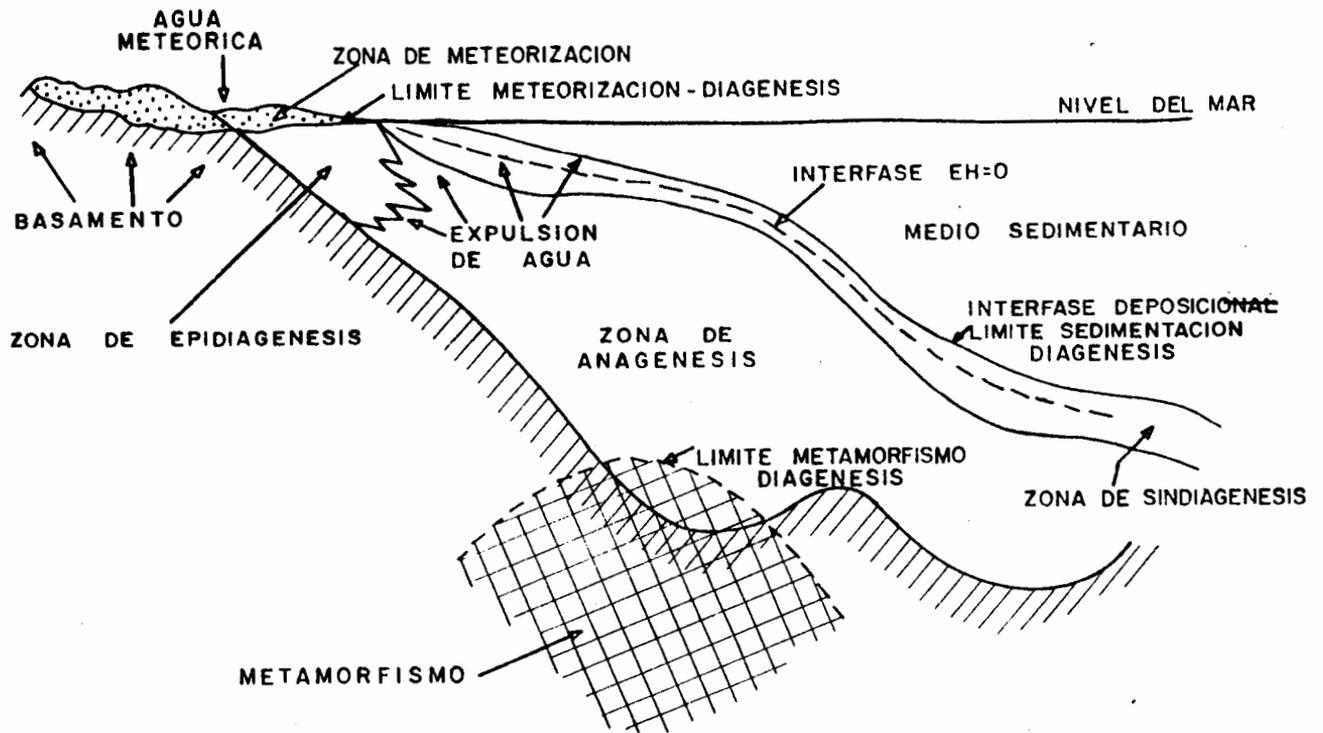


Fig. 1.3. Límites y zonas de la diagénesis. (Según Fairbridge, 1967 y Dunoyer de Segonzac, 1969, tomado de Corrales, et. al., 1977, p. 234.)

3.- Procesos Diagenéticos.

El material más susceptible de sufrir cambios diagenéticos es el sedimento recientemente ubicado en la superficie de depósito. Algunos de los componentes provienen de ambientes totalmente diferentes, en temperatura o presión, al ambiente de depósito. Asimismo pueden existir diferencias marcadas entre la estabilidad de dichos minerales, por tanto, como los sedimentos tienden a un equilibrio estable, estarán sujetos a cambios; dichas modificaciones variarán en cuanto empiece a ser sepultado el sedimento ya que la presión y temperatura se incrementarán con el sepultamiento. Por otra parte, el tamaño de las partículas, el contenido de agua, el contenido orgánico, etc, también serán elementos de cambio químico en los sedimentos. Aunada a esos factores estarán las condiciones del ambiente de diagénesis como el pH, Eh, temperatura, etc.

De acuerdo a lo expresado en líneas anteriores, se tiene como resultado que es posible que se efectúen una amplia variedad de cambios diagenéticos de tal manera que los procesos pueden ser clasificados (siguiendo a Krumbein W.C., 1942 p. 114,) de acuerdo a las reacciones químicas involucradas; o pueden ser clasificados en función de las condiciones ambientales específicas bajo las cuales ocurren; o pensando en una simplificación práctica de la terminología, considerando las posibles modificaciones de una partícula en una capa de sedimento recién depositado, sea clástica o no clástica. Esta última parece ser una clasificación adecuada ya que como Krumbein menciona: "La partícula puede (1) ponerse en contacto más estrecho con las partículas próximas por presión; (2) "redondearse" por material precipitado; (3) cambiar en tamaño y forma por recristalización sin cambiar su composición; (4) cambiar su composición por reemplazamiento sin cambiar tamaño o forma; (5) ser total o parcialmente disuelta; (6) o ser cambiada en tamaño, forma o composición por alteración química". Todas estas posibilidades pueden ser expresadas en los términos siguientes respectivamente:

- 1.- Compactación
- 2.- Cementación
- 3.- Recristalización
- 4.- Reemplazamiento
- 5.- Solución diferencial
- 6.- Autigénesis

No todos los autores han seguido esta clasificación, ya que unos consideran otros procesos además de los mencionados y otros eliminan a alguno de esos procesos.

II. CONCEPTOS QUIMICOS FUNDAMENTALES

1.- Definición de pH

Cuando se disuelve HCl en agua, el ácido se ioniza completamente formando:



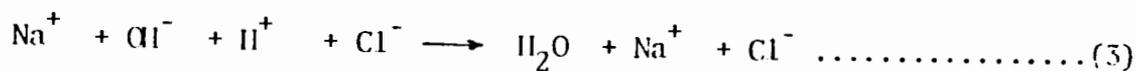
En una reacción de este tipo las moléculas de HCl no existen como tales (o su concentración es extremadamente baja) y la solución consiste en iones independientes de H^+ y Cl^- .

De manera semejante, una base fuerte tal como NaOH se disuelve completamente en agua según la reacción:



En situaciones geológicas puede considerarse al NaOH como completamente ionizado.

Ahora, si se ponen en contacto un ácido y una base fuertes se produce una reacción de neutralización la cual puede ejemplificarse mezclando NaOH con HCl en un medio acuoso:



donde la reacción neta es:



Se ha observado que la neutralización se produce cuando las concentraciones de OH^- y H^+ son de 10^{-7} moles. Dicho en forma matemática:



$$K_w = (H^+) (OH^-) = 10^{-14} \dots\dots\dots(6)$$

Donde K_w es la constante de ionización del agua.

Puede verse que la K_w cambiará su valor si por algún mecanismo se adicionan iones de H^+ o de OH^- esto es, agregando un ácido o una base, y que este producto será constante para todas las soluciones acuosas.

La acidez o la alcalinidad de una solución podrán expresarse en términos de la concentración de H^+ o de OH^- . Para que se mantenga la constancia de este producto, al incrementarse uno, el otro deberá disminuir aunque sin llegar a desaparecer completamente.

Puede seleccionarse sólo uno de estos iones para expresar su acidez o alcalinidad (el otro ión será el complemento); de esta manera, si se escoge al H^+ , se tendrá que en el agua pura la concentración del ión hidrógeno es de 1×10^{-7} . Una forma de expresar este mismo número es mediante el pH que es el "Logaritmo decimal de la concentración del ión hidrógeno, con signo menos".

$$pH = - \text{Log} [H^+] \dots\dots\dots(7)$$

o bien:

$$[H^+] = 10^{-pH} = \text{Antilog} (-pH) \dots\dots\dots(8)$$

Una solución de pH = 14 tiene 10^{-14} moles/l de $[H^+]$ y por tanto $[OH^-] = 1$. Las disoluciones ácidas tienen un pH menor a 7 y las alcalinas mayor. (ver fig. 2.1).

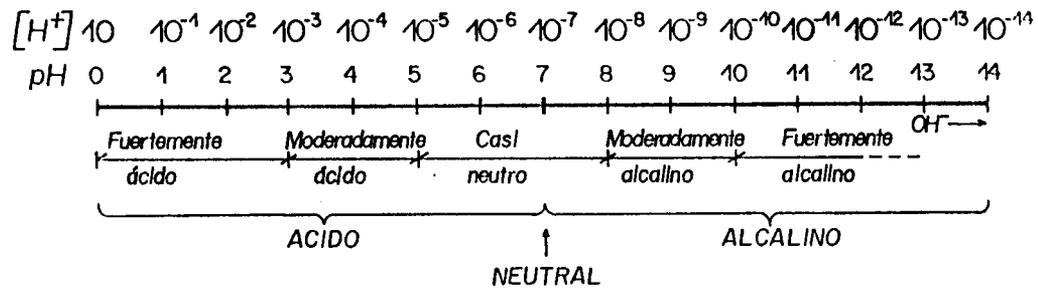


Fig. 2.1. Escala de valores de pH. (Según W.D. Keiler, 1957)

Por ejemplo, una solución que tiene una concentración de 2×10^{-5} moles/l $[H^+]$, tendrá un pH de:

$$\begin{aligned}
 \text{pH} &= -\text{Log} [2 \times 10^{-5}] \\
 &= -(\text{Log } 2 - 5 \text{ Log } 10) \\
 &= -(0.301 - 5) \\
 &= +4.69, \text{ lo cual la hace ácida.}
 \end{aligned}$$

La importancia de conocer la concentración de los iones hidrógeno (o el pH) es que estos cumplen una función importante dentro de procesos de intemperismo y precipitación, reemplazando los cationes metálicos removidos de los minerales silicatados. Por ejemplo, durante los primeros estados de compactación de arcillas en que la porosidad de sus componenetes es alta, aparecen deficiencias en la carga eléctrica interna, las cuales pueden balancearse por adsorción de cationes intercambiables con iones H^+ , lo que trae como consecuencia cambios en el pH del líquido atrapado. El resultado final de estos cambios de pH se refleja en las solubilidades de los minerales cementantes, especialmente en los carbonatos que son muy sensibles a estos cambios. (Blatt, et al, 1980, p. 233).

2.- Efecto de la Actividad

Los procesos vistos hasta este momento consideran concentraciones relativamente bajas, en las que la concentración es aproximadamente igual a la actividad.

Recuérdese que la actividad de una sustancia es la solubilidad "ideal" de ésta cuando la fuerza iónica de la solución es cero. En una solución en que la fuerza iónica es mayor a cero, el incremento de la solubilidad se traduce en un aumento de la concentración de la sustancia en cuestión (vease fig. 2.2).

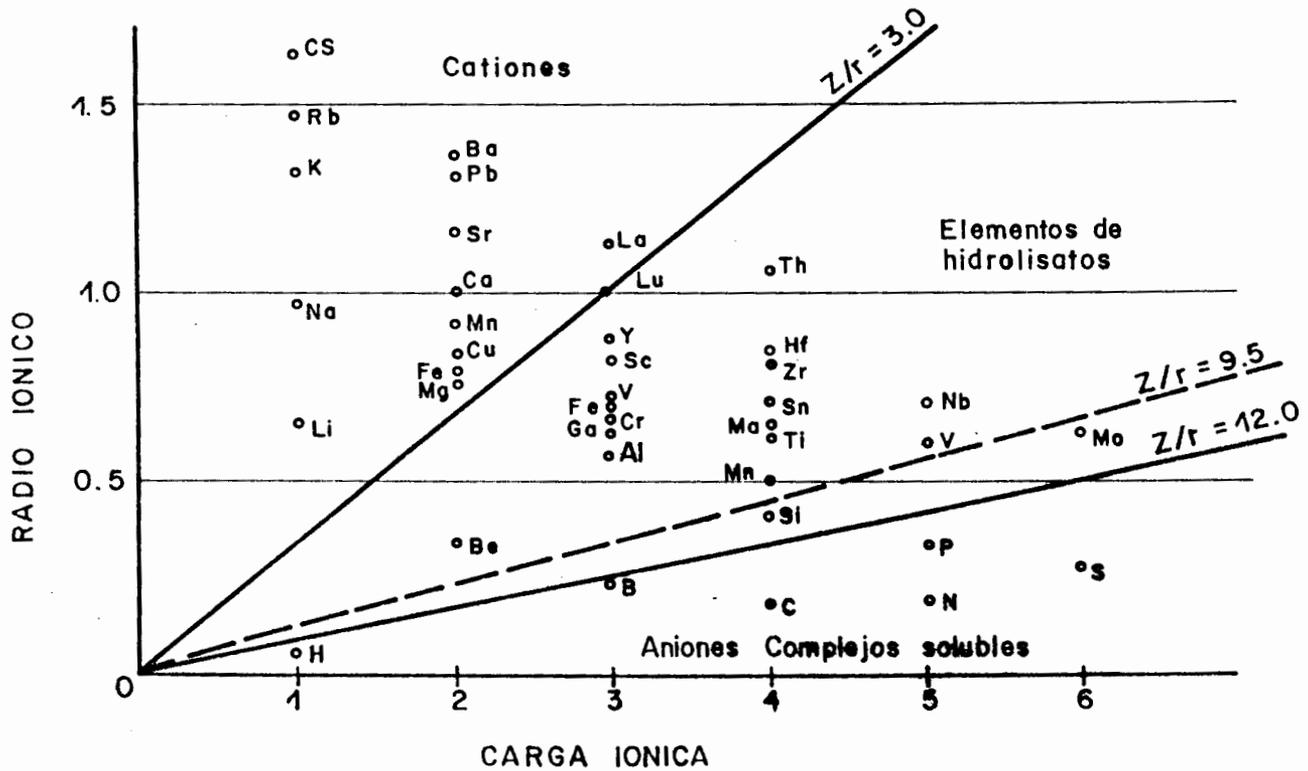


Fig. 2.2, Separación geoquímica de algunos elementos importantes sobre la base de su potencial iónico (M. Gordon y J.J. Imley, 1952).

Por ello, en procesos en que las soluciones no están suficientemente diluídas, el valor de la concentración real es mayor que el de la concentración ideal (actividad). Estas dos concentraciones pueden relacionarse mediante la intro

ducción de una constante denominada "coeficiente de actividad γ "; de esta manera:

$$a = \gamma \cdot [m/l] \dots\dots\dots(9)$$

Donde a es la actividad, γ es el coeficiente de actividad y $[m/l]$ es el número de moles de la sustancia que están disueltos en un litro de solución.

Algunos coeficientes de actividad de elementos en el agua de mar son:

$$Cl^- = 0.63; Mg^{2+} = 0.25; SO_4^{2-} = 0.068; CO_3^{2-} = 0.021.$$

Puesto que los iones mencionados y muchos otros más participan en moléculas de ácidos y bases, la actividad efectiva (y por supuesto la concentración de iones H^+ y OH^- asociados) dependerá de sus respectivos coeficientes de actividad.

3. Reacciones.

Entre las reacciones importantes que influyen en el pH en aguas naturales se incluyen aquellas que involucran CO_2 , H_2S y $CaCO_3$. En las siguientes ecuaciones para CO_2 disuelto en agua, Aq designa una especie disuelta en agua y l es para líquido:



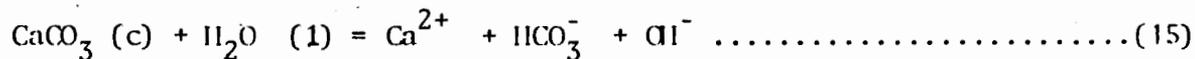
Las reacciones en las ecuaciones (11) y (12) producen H^+ . De aquí en estas reacciones el pH del agua disminuye. Un decrecimiento de pH está involucrado en:



Una reacción importante que eleva el pH puede ser escrita en dos formas: La primera ecuación muestra que la reacción utiliza H^+ :



(c) designa un sólido cristalino. La segunda reacción produce OH^- :



Véanse ahora algunos valores comunes de pH en aguas: el pH de agua en ríos varía generalmente de débilmente alcalina a débilmente ácida mientras que el pH de aguas marinas superficiales les da un carácter débilmente alcalino y tiende a ser constante con un valor aproximado de 8.3.

El pH de la mayoría de los manantiales, aguas subterráneas y aguas de lluvia, varía desde casi neutro hasta ligeramente abajo de un pH de 5. El agua de los pantanos ácidos puede tener un pH inferior a 2. El agua del océano es alcalina con un pH aproximado de 8. El pH del agua de los lagos alcalinos o tierras vegetales alcalinas es de 11. Aunque el agua de ríos es casi neutra comúnmente es regulada por $CaCO_3$ y CO_2 . Una disolución saturada de CO_2 a su presión parcial de la atmósfera, tiene un pH de 5.2, y una dilución de $CaCO_3$ en agua saturada al aire tiene un pH aproximado de 8.

El agua está ligeramente disociada a todas las temperaturas y, a la temperatura ambiente, esta disociación es de 10^{-7} moles/litro de hidrógeno o iones hidronio y una cantidad igual de iones hidroxilo. Como ya se mencionó, los iones hidrógeno sirven como función importante durante los procesos de intemperismo reemplazando los cationes minerales removidos de los silicatos por las fuerzas dipolares del agua. Además, en todas las reacciones de disociación, la cantidad de iones hidrógeno liberados por disociación del agua varía con la temperatura. Para la mayoría de las reacciones de disociación, ésta se incrementa con la temperatura, de aquí que se espere que la concentración de iones

hidrógeno será mayor a 100°C que a 20°C. Es importante recalcar que el pH neutral es definido como la condición donde están presentes igual número de iones H^+ y OH^- , no como la condición donde el pH es 7.0. Una medición del pH igual a 7.0 a pocos cientos de metros, indica una solución básica o pobre en hidrógeno.

El pH del medio ambiente es significativo para la hidrólisis de algunos silicatos comunes formadores de rocas, por ejemplo, el cuarzo pulverizado en el agua se hidroliza a un pH 6 y 7, los feldespatos se hidrolizan para producir un pH entre 8 y 10, los piroxenos de 8 a 11 y los anfíboles y feldespatoideos de 10 a 11. Este intervalo de valores de pH es especialmente importante para el transporte de $Al_2O_3 \cdot SiO_3$ en solución y su depósito definitivo.

A un pH de 10 y/o mayor, tanto el Al_2O_3 como el SiO_2 son relativamente solubles y se dejan arrastrar en disolución. Cuando el pH es de 8 (cien veces más ácido que el pH 10) la solubilidad del SiO_2 es eliminada en disolución pero el Al_2O_3 hidratado se precipitará como gibbsita, diáspora o bohemita. Finalmente, cuando el pH está entre 4 y 5 las solubilidades del Al_2O_3 y del SiO_2 son bajas. Quizá tienden a combinarse con los iones H para formar minerales arcillosos de composición caolinítica. En las disoluciones alcalinas (pH de 8 a 9) está presente mucho más SiO_2 , promoviendo la formación de montmorillonita.

Para explicar la función del pH en los cambios dentro de los sedimentos se discutirán los efectos del pH sobre la disolución y precipitación de carbonato de calcio. Aunque la distribución del carbonato de calcio resulta principalmente de procesos biológicos, este compuesto es sensible a los cambios de pH. Para comprender los efectos del pH sobre la solución y precipitación del carbonato de calcio es necesario revisar algunos conceptos sobre el sistema carbonato-agua de mar. El agua de mar en condiciones superficiales tropicales y subtropicales esta sobresaturada de $CaCO_3$; aun al pH de 8.3 no sucede la precipitación inorgánica. El sistema carbonato de calcio-agua de mar generalmente no está en equilibrio. Diversos experimentos sugieren que las partículas de carbonato forman una cubierta orgánica amorfa que las protege de la disolución

en el agua de mar. Tal protección actúa más rápido que la disolución del carbonato. En una solución experimental de HCl con un pH aproximado de 6.0, esta misma cubierta orgánica protege a las partículas finas de carbonato suspendido en la solución. En aguas más profundas de 5000m, donde la disolución ocurre, las partículas de carbonato de calcio persisten si están suficientemente protegidas con tal cobertura.

3.1. Disolución de Carbonato de Calcio: una función del pH

Quando el pH de las aguas disminuye, el carbonato de calcio se disuelve. En mares templados y someros con un pH aproximado de 8.3, la disolución de partículas de aragonita y calcita por procesos inorgánicos no existe. Sin embargo, la proporción de partículas de carbonato de calcio en los sedimentos del piso marino disminuye en cuanto se incrementa la profundidad del agua. (Ver tabla siguiente). Tal disminución es particularmente rápida a profundidades entre 4000 y 6000m. Aunque las razones para explicar esta disminución tienen detractores, las evidencias sugieren que el carbonato de calcio se disuelve porque la concentración de CO_2 se incrementa con la profundidad. El control de CO_2 parece ser en parte biológico y resulta de la oxidación biológica de componentes de carbono orgánico. El incremento de concentración de CO_2 es reflejado por un bajo pH lo cual lleva a una disolución de carbonato de calcio. El incremento

| PROFUNDIDAD DE AGUA (m) | PROPORCION DE $CaCO_3$ EN SEDIMENTOS DEL FONDO (MEDIA DEL PORCENTAJE EN PESO) |
|-------------------------|--|
| 1-1000 | 86.0 |
| 1000-2000 | 66.9 |
| 2000-3000 | 70.9 |
| 3000-4000 | 69.6 |

| | |
|-----------|------|
| 4000-5000 | 46.7 |
| 5000-6000 | 17.4 |
| 6000-7000 | 0.9 |
| 7000 | 0.0 |

de presión con la profundidad también puede estar involucrado; tal incremento afecta la disociación del ácido carbónico (ecuaciones 11 y 12).
 // La profundidad a la cual la concentración de carbonato de calcio en el sedimento disminuye más rápidamente, es llamada profundidad de compensación de carbonato, y es definida como la profundidad a la cual la intensidad de disolución de carbonato de calcio sólido es igual a la intensidad de aporte. // El decrecimiento progresivo en carbonato de calcio así como el cambio en facies mineral con el incremento de la profundidad están ilustradas en la fig. 2.3.

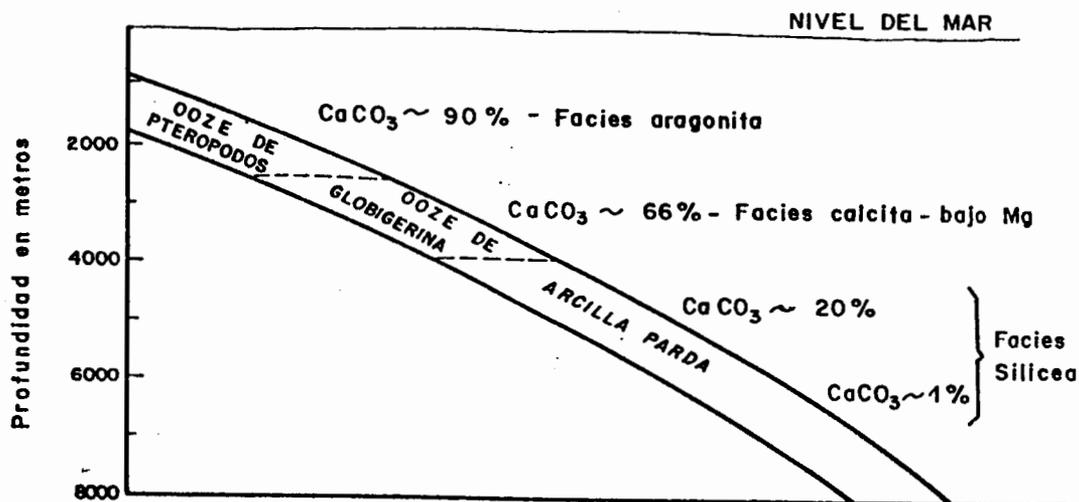


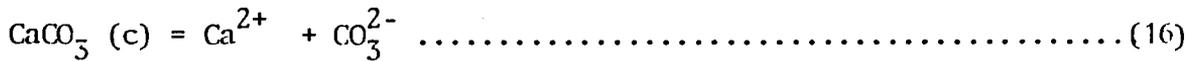
Fig. 2.3. Perfil esquemático muy generalizado que expone la desaparición progresiva de CaCO_3 en sedimentos depositados sobre el piso de mares tropicales al incrementarse la profundidad (Tomado de Friedman, op. cit., pag. 134).

Otra evidencia del efecto de la profundidad en la estabilidad del carbonato puede observarse en las conchas de pterópodos. Estas conchas que consisten en aragonita, predominan en sedimentos de grano fino a profundidades entre 100 y 250m; la proporción de carbonato de calcio puede alcanzar 90%. Aproximadamente a 2700m las conchas aragoníticas de los pterópodos empiezan a desaparecer y a 3600m están prácticamente ausentes en algunos mares. Los pterópodos desaparecen en los sedimentos del fondo a profundidades menores de 1000m. Su presencia original está indicada por moldes internos de los mismos en sedimentos ricos en calcita; la concha original aragonítica ha sido disuelta y se pueden observar estados transicionales que indican disolución progresiva desde conchas inalteradas hasta corroídas y parcialmente destruidas. En tanto que las conchas de pterópodos desaparecen, las de globigerina, consistentes en calcita ligeramente magnésiana, empiezan a ser dominantes. A un pH prevaleciendo abajo de 4000m, la calcita es menos soluble que la aragonita. A una profundidad abajo de 4000m, especialmente abajo de 6000m, se ha disuelto tanto carbonato de calcio que solamente se colecta en el fondo oceánico material insoluble silíceo como arcillas pardas. Evidencias de que en el pasado geológico las conchas han sido disueltas parcialmente en el contacto sedimento/agua han sido utilizadas para indicar depósitos bajo un antiguo nivel de compensación. Bajo este indicador de profundidad de agua (inferido) se han computado intensidades de subsidencia de antiguos fondos oceánicos; estas evidencias se han apoyado en evidencias litológicas y faunísticas que no dependen de la disolución a profundidad.

La mayoría de las aguas dulces superficiales continentales no están saturadas con carbonato de calcio y éste fácilmente se disuelve. La aragonita es más susceptible de disolución que la calcita ligeramente magnésiana. El ácido carbónico (ecuaciones 10 y 11) es el solvente geológico más común del carbonato de calcio. El CO_2 del ácido carbónico proviene del decaimiento bacterial producido por la muerte de plantas y otros organismos. Otros ácidos orgánicos como el ácido láctico y otros ácidos

como el ácido sulfúrico producido por el intemperismo de sulfuros, principalmente pirita, aceleran la disolución del carbonato de calcio; tal disolución incrementa su concentración en el agua para ser precipitado posteriormente como estalactitas o estalagmitas en cavernas o como cemento en las partículas:

La disolución del CaCO_3 puede ser escrita.

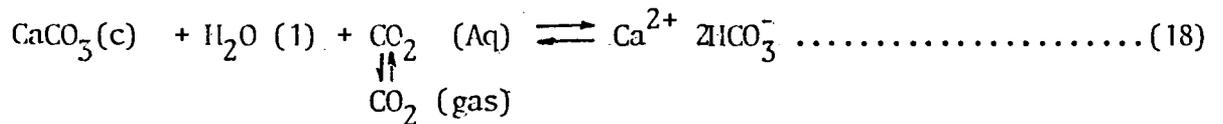


Los iones carbonato reaccionan con H^+ para producir iones bicarbonato:



Esta última reacción cambia el equilibrio de la ecuación (16) y más carbonato de calcio va en solución. Como una secuencia de esta misma reacción, H^+ es usado y más CO_2 disuelto reacciona con el agua para producir más ácido carbónico el cual lleva otra vez a las reacciones (10) y (11). Como se forma más ácido carbónico el equilibrio entre CO_2 , la presión parcial del aire y el agua cambian; el CO_2 pasa del aire al agua ocurriendo una posterior disolución de CaCO_3 .

La reacción que gobierna la disolución del carbonato de calcio puede ser simplificada como sigue:



Esta reacción reversible es una de las más importantes de la superficie de la tierra ya que involucra la formación de partículas sedimentarias dentro de los estratos de roca.

3.2. Precipitación del Carbonato de Calcio: una función del pH.

Aunque el agua de mar superficial está supersaturada de CaCO_3 , los componentes orgánicos demoran la precipitación de carbonato de calcio. El proceso de precipitación del CaCO_3 puede realizarse como sigue: las partículas de carbonato y el agua de mar están en desequilibrio; a continuación las moléculas orgánicas son absorbidas a través de un sistema de nucleación de bloques; una vez que los componentes orgánicos han sido removidos, la reacción se equilibra y se precipita carbonato de calcio. Los componentes orgánicos son removidos solamente con altos valores de pH, probablemente porque así disminuye la solubilidad de los componentes y de aquí que la precipitación de carbonato de calcio esté bajo el control del pH. La precipitación de carbonato de calcio en el agua de mar también está inhibida por el magnesio, por la absorción del fosfato y en menor grado por los iones sulfato en solución.

Los procesos biológicos tales como la fotosíntesis, en la cual el CO_2 es sustraído, elevan el pH. En la reducción bacteriana del sulfato, el pH puede alcanzar valores de 9.5 o más altos. Aunque el incremento en pH es inducido biológicamente la precipitación de carbonato de calcio es probablemente una reacción química inorgánica.

Mientras la calcita es insoluble en soluciones alcalinas con pH mayor que 9, el sílice se disuelve. En ciertas soluciones alcalinas suceden dos reacciones simultáneamente: (1) El cuarzo se disuelve, (2) la calcita precipita. En el cuadro siguiente (fig. 2.4) se ven los efectos del pH a 25° aproximadamente sobre la solubilidad de carbonato de calcio, cuarzo y sílice amorfo.

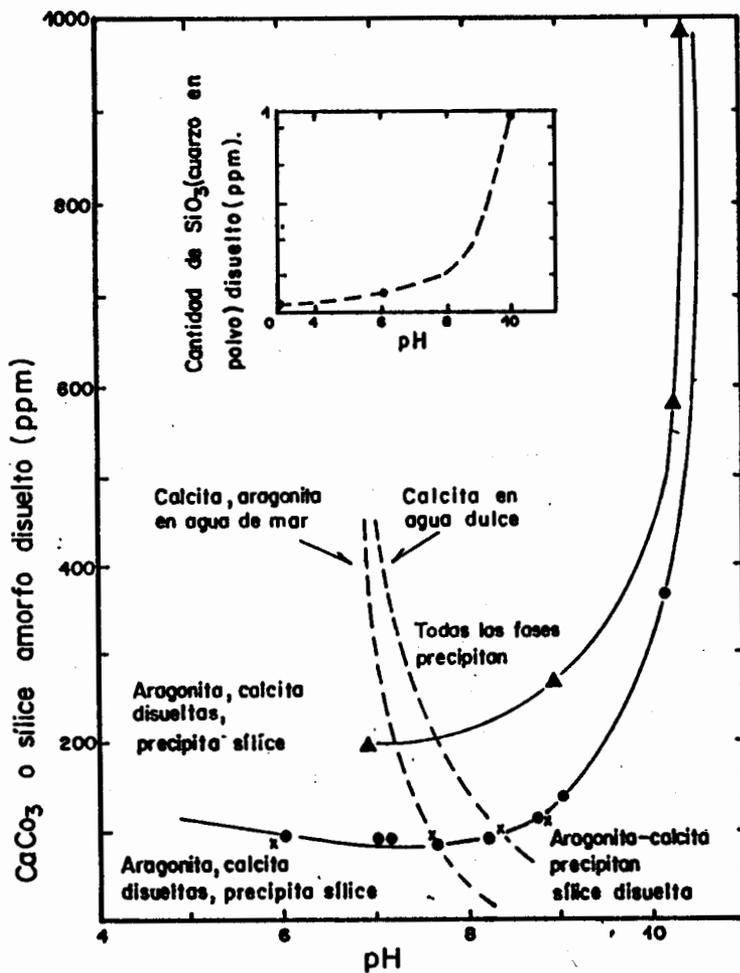


Fig. 2.4. Efecto del pH en la solubilidad del CaCO_3 , del cuarzo y del sílice amorfo a 25°C aproximadamente. (Tomado de Friedman op. cit., p. 136).

4. Eh Definición.

La habilidad de un ambiente para reducir un elemento y oxidarlo, o la capacidad para causar cualquier otro cambio en su estado de oxidación o reducción es medido por el Eh o potencial redox, términos equivalentes a potencial de oxidación o potencial de oxidación-reducción. Aunque algunas reacciones de oxidación y reducción son biológicas, la mayoría son puramente químico-inorgánicas.

El término oxidación sugiere combinación de un elemento con el oxígeno y el término reducción la remoción de oxígeno.

Esto puede verse en las reacciones:



Por otra parte, la adición de hidrógeno aun sin remoción de oxígeno como en la reacción:



es considerada como reducción.

Debido a que el hidrógeno es electropositivo y el oxígeno electronegativo, la oxidación incrementa la proporción de productos electronegativos y la reducción aumenta la proporción de constituyentes electropositivos. En suma, una especie que pierde electrones se dice que es oxidada y una que los gana, reducida; así en la reacción:



el hierro ha perdido un electrón (oxidación) y en



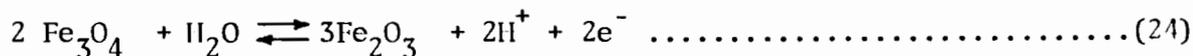
el hierro ha ganado un electrón (reducción) .

En las ecuaciones (22) y (23) el símbolo e^- representa la carga del electrón o negativa. En estas reacciones la valencia del hierro ha cambiado. Estas reacciones involucrando hierro son ejemplos de oxidación y reducción que pueden tener lugar sin la presencia de oxígeno o hidrógeno.

Así, la oxidación puede ser definida como una reacción química en la cual los elementos participantes pierden electrones orbitales incrementando sus números de valencia.

La reducción es una reacción química en la cual los elementos participantes ganan electrones orbitales y su número de valencia disminuye.

Un proceso importante en ambientes sedimentarios, involucrando oxidación y reducción, es el cambio en valencia del hierro durante la transformación de magnetita a hematita o viceversa. La magnetita Fe_3O_4 ó $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$ (dos iones Fe^{3+} y uno Fe^{2+}) cambia a hematita (Fe_2O_3 con ambos iones Fe^{3+}) como sigue:



Esta es una reacción reversible. Si los electrones son removidos la reacción va hacia la derecha, el hierro en la forma Fe^{2+} en Fe_3O_4 se oxida y cambia a Fe^{3+} . Si los electrones son adicionados la reacción va hacia la izquierda y algunos de los iones Fe^{3+} son reducidos a Fe^{2+} .

El Eh o potencial redox es una medida de la intensidad relativa de oxidación o reducción en una solución o de la concentración de electrones en una solución. Debido a que la oxidación y reducción son propiedades eléctricas el Eh se mide por medio de una celda electrolítica. Los números usados para expresarlo que registran la intensidad relativa han sido escogidos arbitrariamente con referencia a la reacción:



A 25° C y a una atmósfera de presión el Eh de la ecuación (25) es cero. En una medida de Eh se emplea un electrodo de hidrógeno como referencia; así, el Eh puede ser definido como el potencial en equilibrio de una reacción oxidación-reducción relativa al potencial de un electrodo estandar de hidrógeno.

El factor Eh es un factor de importancia crítica en reacciones que involucran elementos tales como hierro, manganeso y azufre. En el ambiente sedimentario el control sobre el Eh es el aporte de gas oxígeno en relación a la cantidad

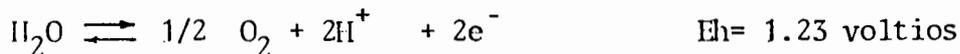
de materia orgánica a ser descompuesta (oxidada). Valores positivos del Eh indican una tendencia a la oxidación y valores negativos indican una tendencia a la reducción.

Recapitulando: La oxidación de una sustancia ocurre cuando uno de sus átomos constitutivos pierde un electrón (e^-). La tendencia inherente hacia la adquisición o pérdida de electrones en una reacción química en particular puede medirse como fuerza eléctrica operante y expresarse como un valor de potencial. A tales potenciales se les llama potenciales de oxidación-reducción.

El patrón elegido arbitrariamente es: $H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e^-$.

Esto significa la eliminación de los electrones de los átomos de hidrógeno o la oxidación del hidrógeno a iones de hidrógeno. El potencial se fijó en este proceso en 0.000 voltios.

El intervalo de los potenciales de oxidación de los medios ambientes naturales determina las reacciones químicas. Las reacciones de los medios acuosos están limitadas teóricamente a aquellas con potenciales de oxidación comprendidos entre:



Como en ambas reacciones intervienen iones hidrógeno, sus potenciales son fuertemente afectados por los cambios del pH. Para un pH de 7 en la primera ecuación el Eh es de 0.82 voltios y el de la segunda es de -0.41 voltios.

Los potenciales Eh y pH son los controles básicos de la naturaleza de muchas rocas sedimentarias. Los sedimentos son depositados en condiciones oxidantes (aeróbicas) o reductoras (anaeróbicas).

De los elementos metálicos comunes que se precipitan para formar sedimentos químicos el hierro es el único que tiene la capacidad de existir en varios estados de valencia. Puede ser precipitado en estado férrico como un óxido (hematita) o como un silicato (glauconita), en el estado ferroso como carbonato (siderita), o silicato (chamosita), o como sulfuro (pirita).

Se han establecido campos de estabilidad aproximados del grupo pirita-siderita-hematita en función del Eh y pH tomando en cuenta las actividades del Fe^{3+} , Fe^{2+} , $(CO)^{-}$, $(OH)^{-}$, y S^{-} . Ver diagrama siguiente: (Fig. 2.5).

De la figura se observa que la hematita indica un ambiente aereado, la pirita y la magnetita significan un medio deficiente en oxígeno y la siderita un potencial de oxidación medio.

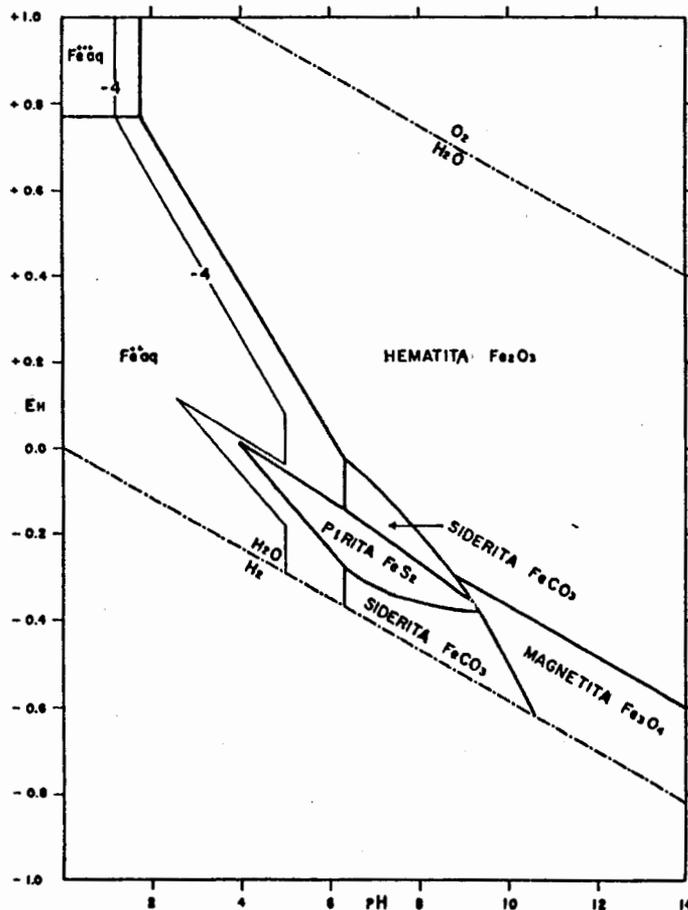


Fig.2.5. Campos de estabilidad Eh-pH de óxidos, sulfuros y carbonatos de hierro en agua a 25°C y 1 atm de presión total. (Tomado de Garrels and Christ, 1965).

5.- Eh y Ph en Ambientes Sedimentarios.

En ambientes sedimentarios estos potenciales son comúnmente interdependientes. El Eh es una medida de la concentración de electrones en una solución y el pH es una medida de los iones hidrógeno o protones. Debido a que los electrones neutralizan a los protones, muchas reacciones dependen de esos potenciales.

Valores altos de Eh representan un bajo contenido de electrones, generalmente acompañados de bajos valores de pH (alto contenido de protones). Ver figuras siguientes (fig. 2.6 y 2.7).

El agente de oxidación más fuerte en ambientes sedimentarios es el oxígeno de la atmósfera; agentes más fuertes oxidarían al agua, de aquí liberaría oxígeno y sería inestable.

En las figuras mencionadas se observan los límites de estabilidad del agua. Para el límite superior el pH es aproximadamente 11 el cual es poco común y resulta de fotosíntesis o reacciones bacteriales como: $\text{Ca SO}_4 + 2\text{CH}_2\text{O} = \text{Ca CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ en un medio orgánico o de la hidrólisis de Na_2CO_3 o NaHCO_3 en lagos evaporíticos. El límite inferior de pH es de 1 ó 2 ya que valores menores reflejan ácidos fuertes como el ácido sulfúrico. En pantanos de agua dulce y ciénegas los valores de pH son tan bajos como 4 o ligeramente inferiores. El pH en estas aguas está controlado principalmente por ácidos débiles como ácido carbónico y ácidos orgánicos.

En el ambiente natural existen tres tipos de reacciones que son importantes en los ambientes sedimentarios:

1.- Reacciones involucrando sólo una transferencia en iones hidrógeno, es decir, independientemente del potencial Eh.



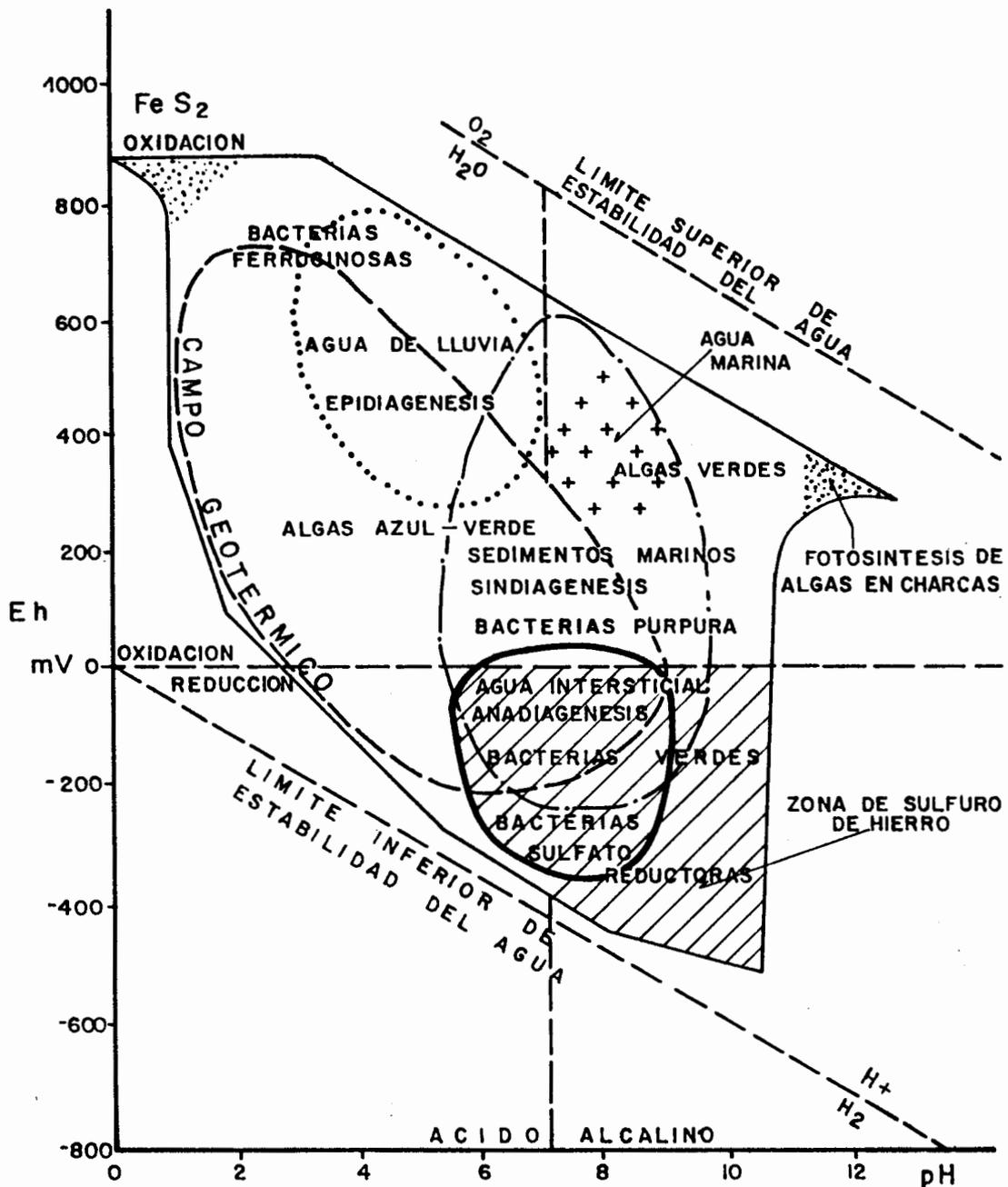


Fig. 2.6. Diagrama Eh-pH en el que se representan algunos campos de facies y medios diagenéticos. (según Baas, Becking y Garrels).

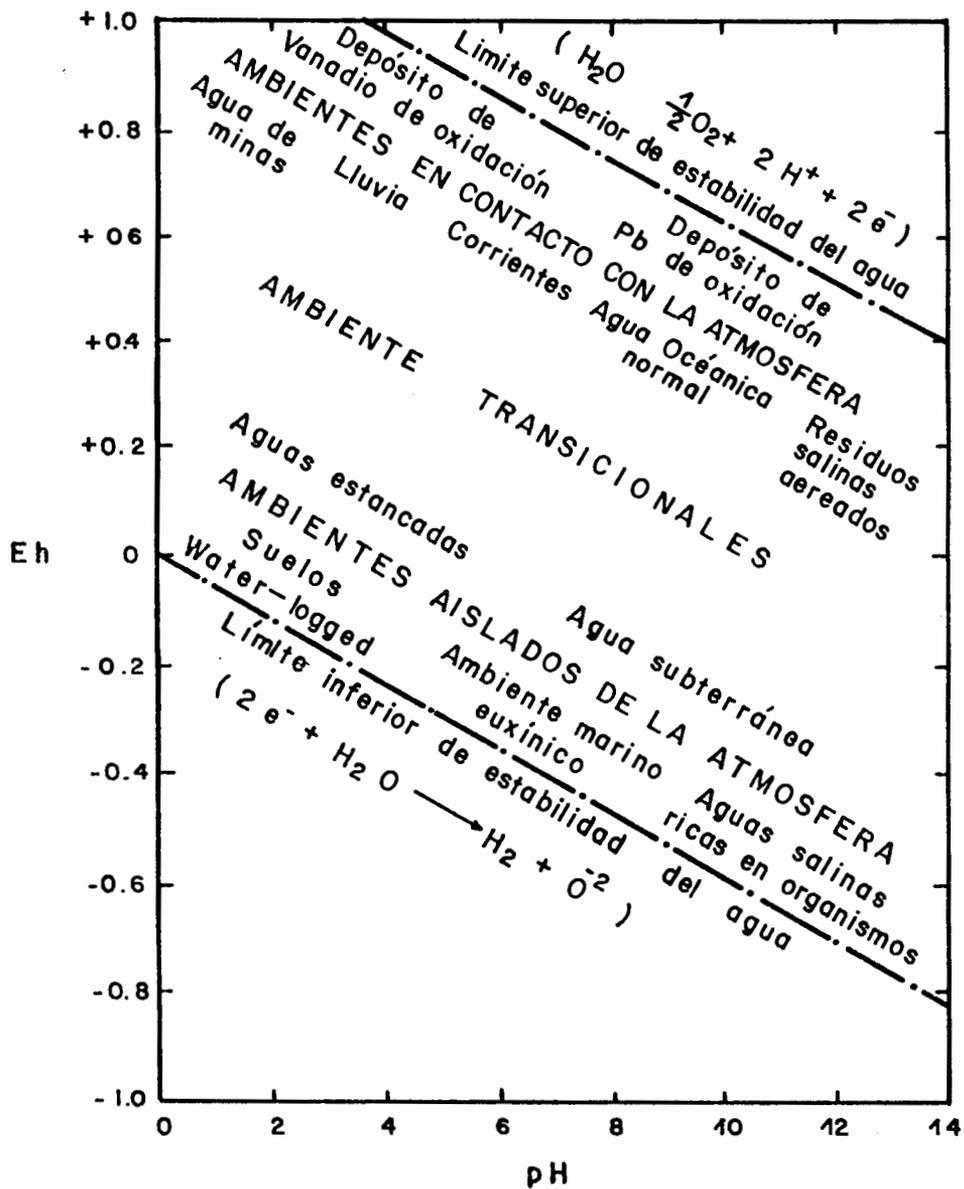
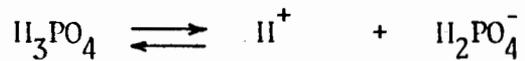
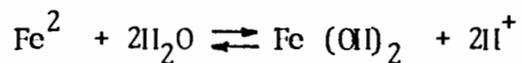


Fig. 2.7. Campos de Eh-pH para algunos ambientes naturales comunes (según Becking, 1964).

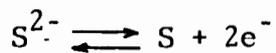


en fosfatos

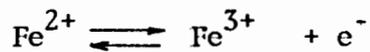


en sedimentos ferríf. y
magnesíferos.

- 2.- Reacciones que involucran sólo transferencia de electrones, es decir, independientemente del pH.

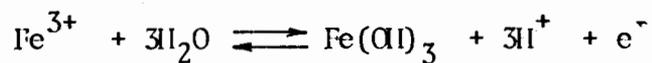
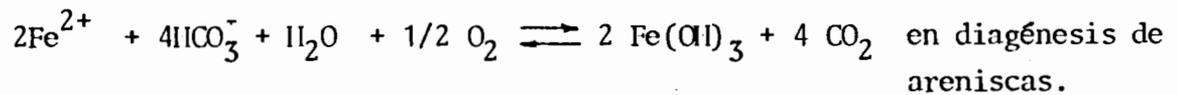


en evaporitas y en azufre



en sedimentos ferríf. y
magnesíferos.

- 3.- Reacciones que involucran ambos, Eh y pH.



en sedimentos ferríferos
y magnesíferos.

III CONSIDERACIONES QUIMICO-MINERALOGICAS

Si se pretenden entender los procesos que culminan en la producción de una roca carbonática litificada, se deben conocer las condiciones de crecimiento o disolución de los cristales de carbonato de calcio en una solución acuosa. Es te conocimiento es necesario cuando se considera la precipitación de láminas oolíticas y agujas de aragonita, asimismo cuando se trata de investigar el proceso de la cementación o dolomitización.

Para entrar en materia sería deseable suponer al sistema $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-CaCO}_3$ como un sistema simple, generador de carbonatos, conteniendo un solo mineral y con un producto de solubilidad que variará solamente con la presión y la temperatura. Sin embargo, esto no es posible debido a que los diversos ambientes naturales son altamente complejos.

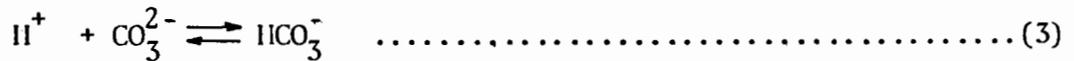
1. El Sistema Simple $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-CaCO}_3$

A presión y temperatura correspondientes a la superficie del mar o a aguas subterráneas cercanas a la superficie, la solubilidad de CaCO_3 en agua pura, sin CO_2 , es mínima, aproximadamente 14.3 mg/l para la calcita y 15.3 mg/l para la aragonita (Pobeguin, 1954, p. 95, en Bathurst, 1979, p. 231). Con la adición de CO_2 la solubilidad puede alcanzar cientos de mg/l. El producto de solubilidad $[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$ se incrementa con la elevación parcial de presión de CO_2 y la disminución de la temperatura. Esta solubilidad es mayor en soluciones de NaCl y en el agua de mar (Deer, et al., 1962, en Bathurst, 1979, p. 231).

Se tienen seis ecuaciones de equilibrio que relacionan la disolución o preci pitación de CaCO_3 en el agua con la invasión o evasión de CO_2 :



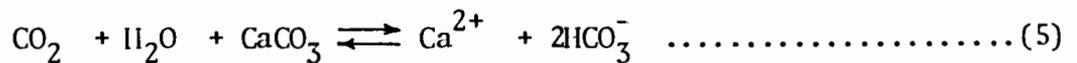
Si las soluciones contienen CO_3^{2-} libre, entonces el protón liberado en la ecuación 2 reacciona con el ión carbonato para dar más bicarbonato:



En el contacto entre la solución y el CaCO_3 sólido, el equilibrio es:



Si este equilibrio se mueve a la derecha el CO_2 y el CaCO_3 son disueltos; si se mueve a la izquierda, quizá como resultado de evaporación o fotosíntesis de plantas acuáticas, el CO_2 es removido y el CaCO_3 es precipitado:



La reversibilidad restringida de la reacción 5 debido a una relación alta de $\text{Mg}^{2+} / \text{Ca}^{2+}$ en el agua de mar o en cualquier solución es de gran importancia en el equilibrio de los carbonatos.

Una gran parte del CO_2 en el agua de mar ($\text{pH} \approx 8.2$) está contenido en HCO_3^- y en menor cantidad de CO_3^{2-} . Las reacciones 2 y 5 son muy rápidas mientras que la reacción 1 (reacción de hidratación) es relativamente lenta pero seguida por la reacción instantánea:



Deffeyes (1965, en Bathurst, 1979, p. 232) diseñó un método gráfico para observar los cambios relacionados a las variables críticas. El sistema carbonato está completamente definido por la alcalinidad y el carbón carbonato total.

Usando este diagrama muestra las reacciones entre pH; HCO_3^- , CO_3^{2-} y P_{CO_2} (Fig. 3.1.)

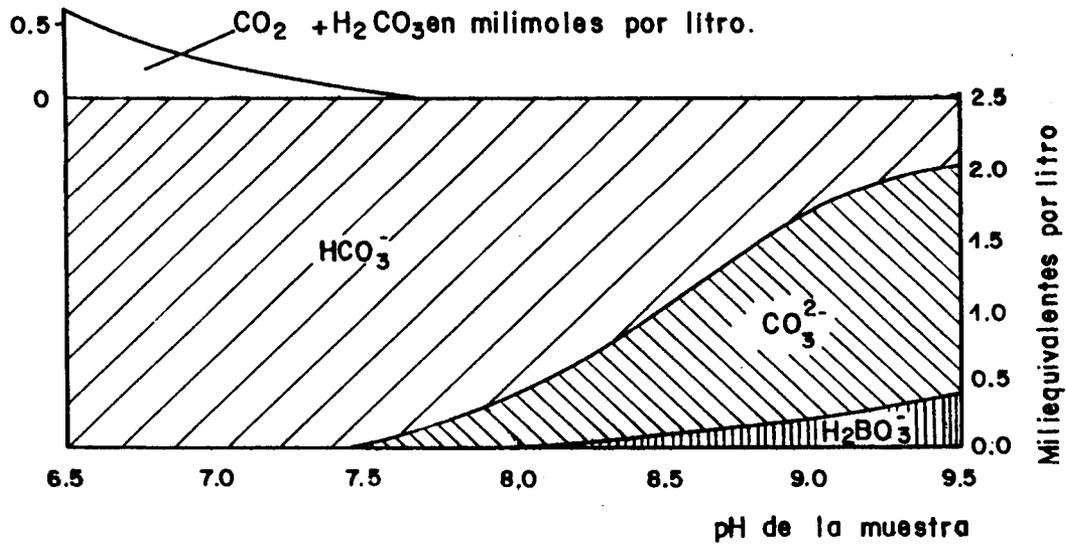
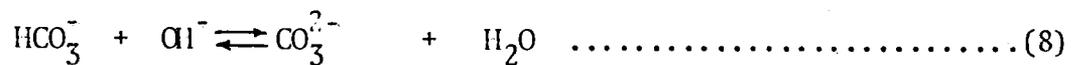


Fig. 3.1. Variación de los componentes alcalinos del agua de mar con respecto al pH.

Si el pH es mayor a 9 empiezan a ser importantes dos reacciones:



La reacción 7 es lenta mientras que la 8 es instantánea y promueve el contenido de CO_3^{2-} del agua.

En el agua pura el CO_2 permanece, en su mayor parte como gas disuelto, esto

sucede cuando se tienen más de 30 milimoles por litro aproximadamente; abajo de ese límite aparece como una fase gaseosa aislada. (Cloud, 1962a, p.100, en Bathurst, 1979, p. 233). Se forman cantidades apreciables de HCO_3^- solamente cuando el CaCO_3 disuelto provoca que el pH sea superior a 6. El contenido de CO_3^{2-} es significativo, sólo cuando el pH excede a 8. Así es como el pH se incrementa para producir a Ca^{2+} y CO_3^{2-} .

El pH de una solución depende de las reacciones 2,3,6 y 8, las cuales controlan la cantidad de H^+ , HCO_3^- y CO_3^{2-} . Para cada mol de agua y CO_2 nuevamente disuelto que reacciona, se producen algo de H^+ y HCO_3^- así como proporciones considerables de H_2CO_3 no disociado. Así mismo, algo de CO_2 está contenido en CO_3^{2-} . La adición de n moles de CO_2 en lugar de liberar 2n moles de H^+ en la reacción 2, realmente libera una cantidad mucho más pequeña. De esta manera el sistema es equilibrado o amortiguado. Así se explica que el pH del agua de mar varíe muy poco a pesar de los cambios en contenido de CO_2 . Esos valores de pH raramente se salen del rango 7.8 -8.3. En contraste, las aguas continentales teniendo baja alcalinidad están escasamente equilibrados o amortiguadas.

La alcalinidad del agua de mar depende de la presencia de HCO_3^- , CO_3^{2-} y H_2BO_3^- . De acuerdo con la teoría de Bronsted-Lowry, en la ecuación 2 el HCO_3^- es una base pero en la ecuación 3 este se comporta como un ácido mientras que CO_3^{2-} es la base. La alcalinidad se apoya en las ecuaciones 6 y 8, donde se comporta como un ácido, donando protones a las dos bases para formar el ácido H_2CO_3 y la base OH^- .

El sistema simple $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CaCO}_3$ es complicado por muchos factores, entre los cuales se tiene la existencia de polimorfos de CaCO_3 y la solución de MgCO_3 en la estructura de la calcita así como efectos de la presión en los océanos profundos.

2. Carbonatos Más Comunes

2.1. Polimorfos de CaCO_3

El CaCO_3 sólido existe como tres estructuras iónicas diferentes: calcita (sistema trigonal), aragonita (sistema ortoclínico) y vaterita (sistema exagonal). La aragonita es estable a 25°C solamente con una presión superior a 4 Kb. A 600°C el límite inferior de estabilidad requiere de una presión de 14Kb. (P.S. Clark, 1957, en Bathurst, 1969, p. 234). A presiones más bajas, en el campo de estabilidad de la calcita, la aragonita es inestable y se invierte a calcita cuando es calentada. Durante la inversión, que es una reacción en estado sólido seco, los iones Ca^{2+} cambian sus posiciones y los iones CO_3^{2-} rotan y hay un incremento de volumen de 8% aproximadamente. Algunos autores han informado que cuando la calcita es molida en seco a temperatura ambiente en un mortero mecánico cambia a aragonita quizá debido a que los esfuerzos de cizalla causan reorganización de la estructura. La aragonita es más soluble que la calcita pura ya que es el polimorfo con simetría inferior; sin embargo, es menos soluble que algunas calcitas altamente magnesianas en aguas someras de mar y en agua destilada.

En agua de mar se han estimado las constantes termodinámicas para el producto de solubilidad de acuerdo a la ecuación.

$$[a_{\text{Ca}^{2+}}] \cdot [a_{\text{CO}_3^{2-}}] = K$$

Dichas constantes son estimadas como $K_{\text{aragonita}} = 6.9 \times 10^{-9}$ y $K_{\text{calcita}} = 4.7 \times 10^{-9}$. Entonces, la energía libre estandar para la formación de aragonita es menor que para la calcita y está relacionada a la constante de equilibrio K por:

$$\Delta F_f^\circ = RT \ln K$$

De aquí Garrels, et al. (1960, en Bathurst, 1979 p. 235) estimó que ΔF_f° aragonita = - 269.6 K cal/mol) y ΔF_f° calcita = - 269.8 kcal/mol.

Friedman ha distinguido entre aragonita baja en magnesio (menor que 0.1% Mg^{2+}) y aragonita rica en magnesio (mayor que 1% de Mg^{2+}). La primera encontrada en moluscos y la segunda en corales, ambos en sedimentos carbonáticos. Similarmente Matthews (1966; en Bathurst, 1979, p. 235) se refiere a aragonita en moluscos como baja en estroncio y a aragonita en corales como alta en estroncio.

2.2. Calcitas Magnesianas.

Diversos autores han informado de la presencia de $MgCO_3$ en calcitas, sin embargo, el trabajo al parecer más trascendente es el de Clarke y Wheeler (1922, Bathurst, 1979, p. 235). En él se establece una calcita baja en magnesio (2-3 mol % $MgCO_3$) y una calcita rica en magnesio(12-17 mol% $MgCO_3$).

De manera general, aparentemente el mol% de $MgCO_3$ es proporcional a la temperatura del ambiente (Fig. 3.2). Esta relación existe en tres factores: mineralogía, taxonomía (fisiología) y temperatura. También se ha mostrado que para unos equinoideos y algunos braquiópodos hay una correlación positiva entre el mol% de $MgCO_3$ en la calcita y la salinidad del medio que la rodea (Picky y Hower, 1960; Lowestam, 1961; en Bathurst, 1979, p. 235).

Kitano y Kanamori (1966; en Bathurst, 1979, p. 236) encontraron que ciertas sustancias de la solución de la cual se precipitó el $CaCO_3$, influían sobre la identidad de polimorfo. Pequeñas cantidades de citrato aún en presencia de Mg^{2+} ; probablemente formen complejos con Ca^{2+} reduciendo la velocidad de crecimiento del carbonato sólido y permitiendo a los iones Mg^{2+} mezclarse en la estructura.

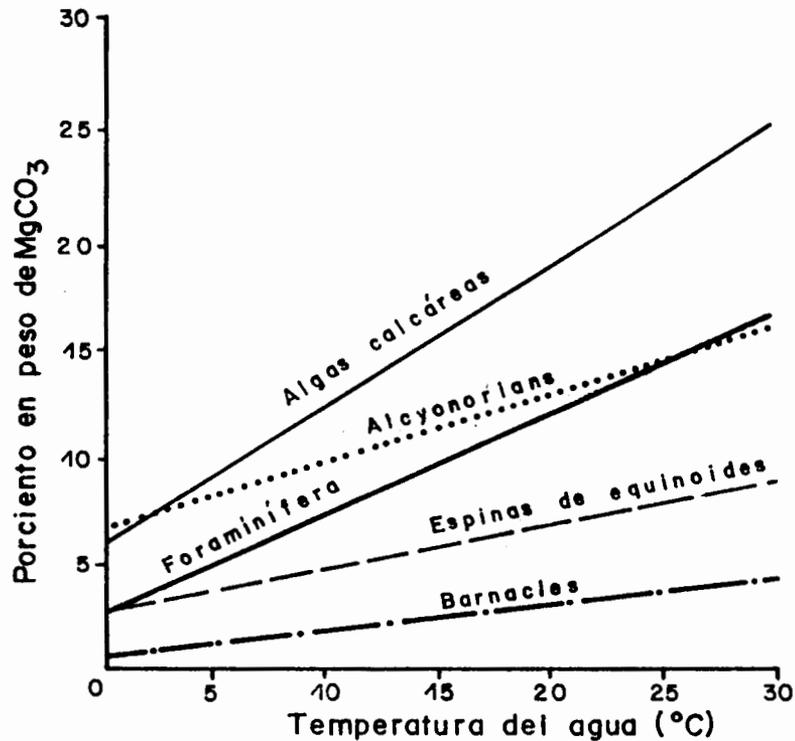


Fig. 3.2. Relación entre temperaturas y porcentaje en peso de $MgCO_3$ en esqueletos de $CaCO_3$ de varios taxones. (Según Chave, 1954a).

Moberly (1968, en Bathurst 1979, p. 236) encontró una correlación marcada entre el $MgCO_3$ en la calcita y la velocidad de crecimiento en los esqueletos ricos en magnesio de ciertas algas coralinas y bivalvos. La velocidad de crecimiento en las algas fue inferida por el espesor de las capas, el grado de calcificación de las partes duras y la aparente producción estacional de sporangia.

Estudios de difracción de rayos X evidencian que el $MgCO_3$ y la calcita huésped están en solución sólida de acuerdo a la tendencia de los cationes divalentes, con radio iónico menor que el calcio, a presentarse en la estructura de la calcita más bien que en la de la aragonita (ej.

Mg, Fe²⁺, Mn en calcita; Sr, Pb, Ba en aragonita).

En calizas antiguas, la distribución de MgCO₃ es variable y no está necesariamente relacionada a la taxonomía como si hubiera habido alguna redistribución postdepositacional de Mg²⁺. Generalmente en los sedimentos carbonáticos hay un cambio con el tiempo, de mezclas no consolidadas de aragonita y calcita rica en magnesio en el piso de mar, a calizas cementadas de calcita baja en magnesio con concentraciones locales de dolomía. El cemento normalmente es calcita baja en magnesio. Los esqueletos pudieron perderlo durante la diagénesis pero haber ganado algún otro constituyente. Generalmente las calizas están " virtualmente libres de Mg²⁺ "

2.3. Dolomita y Protodolomita.

La dolomita ideal es un catión carbonático ordenado 1/1 en capas alternantes de cationes y grupos triangulares CO₃²⁻. Los cationes también muestran alternancia en composición de Ca²⁺ puro. Precisamente esta última peculiaridad le da a la dolomita un alto grado de ordenamiento.

El término protodolomita fue usado por primera vez por Graf y Goldschmit (1956; en Bathurst, 1979, p. 238) para describir un estado transicional probablemente ordenado por el que pasaron sus dolomitas durante la síntesis hidrotermal en el laboratorio. Arriba de 100°C se formaron dolomitas perfectamente ordenadas pero a temperaturas inferiores aunque el carbonato tenía semejanza con la dolomita no era la ideal. Las protodolomitas naturales, examinadas por difracción de rayos X, tienen tres características: 1) una celda unitaria expandida; 2) reflexiones de planos perpendiculares o casi perpendiculares al eje cristalográfico- eje C- ; 3) comparada con las reflexiones comunes de la calcita y la dolomita, el orden principal de reflexiones de la dolomita aparece en muchos casos debilitado. Estas tres características son interdependientes y si-

güen a otra característica de las protodolomitas, que es la posesión de un radio mayor de Ca^{2+} (radio 1.06 Å) en exceso sobre un radio menor del ion Mg^{2+} (radio 0.78 Å). La estabilidad de las protodolomitas ha sido atribuída en términos de la energía del cristal de las posiciones de Ca^{2+} y Mg^{2+} . Es de esperarse que la estructura tendrá dificultades para cristalizar si contiene dos o más cationes ocupando posiciones no equivalentes, especialmente si los cationes tienen tamaños, valencias y propiedades químicas similares. Quizá esta estructura compleja sea la razón para el poco éxito de intentos experimentales para precipitar dolomita a presión y temperatura ambiente.

3. Transformaciones Minerales.

Según algunos autores (Linck, 1909, Johnston y Williamson, 1916; en Barthurst, 1979, p. 239) se necesita una temperatura de 400°C para que por medio de una reacción seca en estado sólido, la aragonita se invierta rápidamente a calcita ("inversión polimórfica").

La temperatura de inversión depende de la historia de la muestra (por ej. el almacén de energía en una estructura deformada) y del tamaño del cristal. Abajo de 400°C la inversión continúa pero a velocidades que pueden ser más lentas, comparadas con la escala del tiempo geológico. Fyfe y Bischoff (1965, p. 9. en Bathurst, 1979, p. 239) mostraron que abajo de 100°C era necesario que pasaran decenas de millones de años para que una reacción seca fuera totalmente concluída. Asimismo notaron que la primera calcita en nuclearse fue siempre en la zona del prisma de la aragonita, posteriormente crecía una banda de calcita en la dirección del eje C de la aragonita pero este crecimiento fue comúnmente detenido en las grietas y otras imperfecciones de la aragonita.

La transformación húmeda de aragonita a calcita en agua sin Mg^{2+} libre, es mucho más rápida que la transformación seca. La influencia catalítica del agua

es más grande y reduce la energía de activación que puede ser excedida por la transformación a seguir. En el agua pura, la velocidad de transformación se representa con una curva. (Fig. 3.3.) . Al principio la reacción se acelera y consiste de un doble proceso involucrando (1) una producción constante de núcleos y (2) un continuo crecimiento del núcleo existente. En este tipo de transformación el área superficial aprovechable para el crecimiento del núcleo se incrementa mientras que en la reacción seca permanece esencialmente constante.

Fyfe y Vischoff (1965 p. 10 en Bathurst, 1979, p. 240) notaron que la disolución de la aragonita no puede ser el factor que controla al proceso debido a que si lo fuera, la transformación debería empezar por desaceleración. La calcita producto consiste de "romboedros de un tamaño sorprendentemente uniforme", y sugiere que los pequeños cristales crecieron rápidamente pero los más antiguos y más grandes crecieron lenta aunque constantemente.

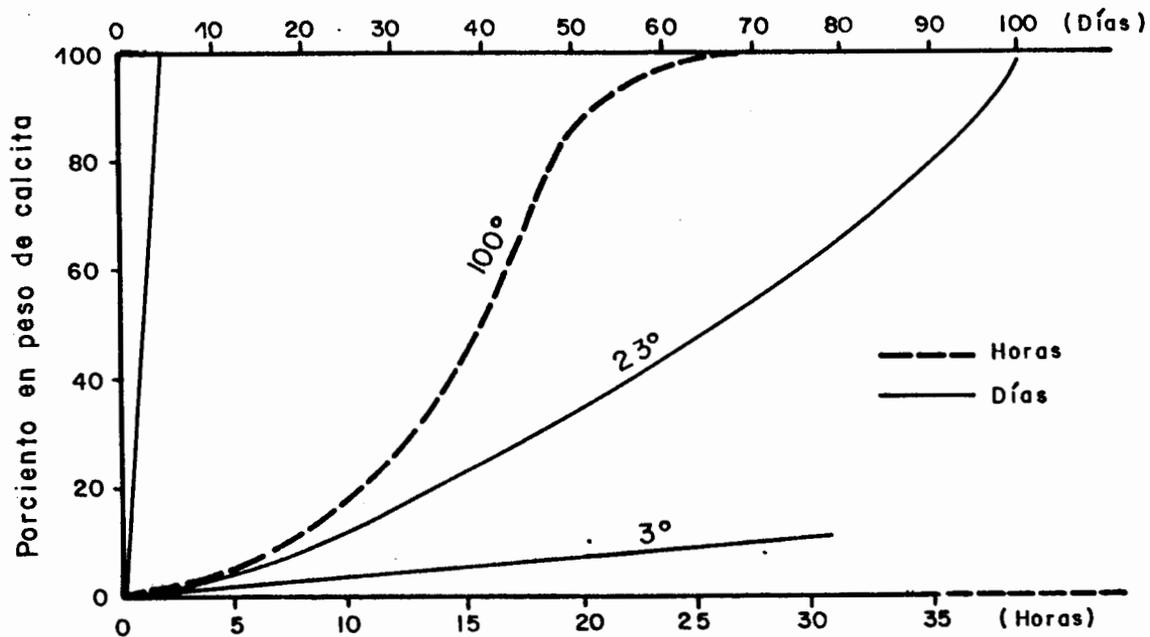


Fig. 3.3. Curvas de intensidad para la transformación en seco de aragonita en calcita. (Tomado de Bathurst, 1979, p. 240).

Posteriormente, los autores antes citados indican que durante la transformación a 108°C de cristales de aragonita de tamaño de micras, la calcita nucleó heterogéneamente tanto en la superficie de la aragonita como dentro de la capa doble adyacente. La velocidad de nucleación fue proporcional al área superficial de la aragonita. Como la velocidad de reacción se incrementa con el tiempo, la velocidad que controla los procesos puede ser la nucleación y el crecimiento de la calcita. (Bischoff, 1969, en Bathurst, 1979, p. 240).

Pruna, et al. (1948, en Bathurst 1979 p. 246) hicieron experimentos para conversión húmeda de aragonita a calcita, trabajando con aragonita molida finamente en un cilindro a 350-400°C. El resultado de su experimento fue que el polvo sufrió expansión.

Estos investigadores notaron que el comportamiento del espécimen a elevadas temperaturas era divisible en dos partes de acuerdo al tiempo: un período de inducción o germinación durante el cual no hubo expansión, seguido por un período de transformación en el cual ocurría la expansión. La adición de calcita (íntimamente mezclada) fue marcada por una reducción del período de germinación y un incremento en la velocidad de cambio en el período de transformación. El efecto fue mayor cuando la calcita fue molida más finamente. El resultado del experimento se interpretó como sigue: cuando los cristales de calcita fueron introducidos en la mezcla tuvo lugar el crecimiento de nueva calcita por nucleación heterogénea. Es bien conocido que la inoculación de soluciones supersaturadas con " semillas" de cristales causa posterior crecimiento sobre los nuevos cristales en vez de formar nuevos núcleos. Los iones pudieron haber sido transportados de la aragonita a la calcita y esto implica un proceso de disolución y precipitación.

La presencia de Sr^{2+} en la aragonita se ha interpretado como estabilidad adicional para el mineral. Tyfe y Bischoff (op. cit) establecieron el caso para la estabilización de un polimorfo particular como resultado de la adsorción de iones extraños. Consideraron los polimorfos aragonita y calcita cada uno de

los cuales podría contener algo de Sr^{2+} ; asimismo consideraron un estado de P-T en el cual las dos fases puras están en equilibrio. Si alguno o ambos estuvieron impuros durante ese estado, entonces el polimorfo más impuro sería estabilizado. En este polimorfo particular, la aragonita normalmente es la más impura por tanto si el Sr^{2+} fuera el ión extraño, se combinaría más fácilmente con la estructura de la aragonita debido a su ión más grande.

La energía libre de mezcla de Sr^{2+} en la aragonita será mayor que en la calcita favoreciendo la estabilidad de la primera. Sin embargo, ésta solamente trabaja si la actividad de Sr^{2+} es suficientemente alta. La cantidad de Sr CO_3 en la aragonita puede exceder un valor crítico de 15 mol% si el mineral es estabilizado respecto a la calcita en condiciones de P-T donde los minerales puros están en equilibrio. Este valor excede con mucho el máximo contenido conocido (3.87 mol%), de esta manera es remoto que la aragonita precipitará en un medio sedimentario donde la calcita es estable. Kitano y Kawasaki (1958 en Bathurst, 1979 p 241) encontraron que en tanto aumentara la concentración de Sr^{2+} la cantidad de aragonita en un precipitado aragonita-calcita, disminuye. Una serie de resultados a este respecto están en la Fig. 3.4.

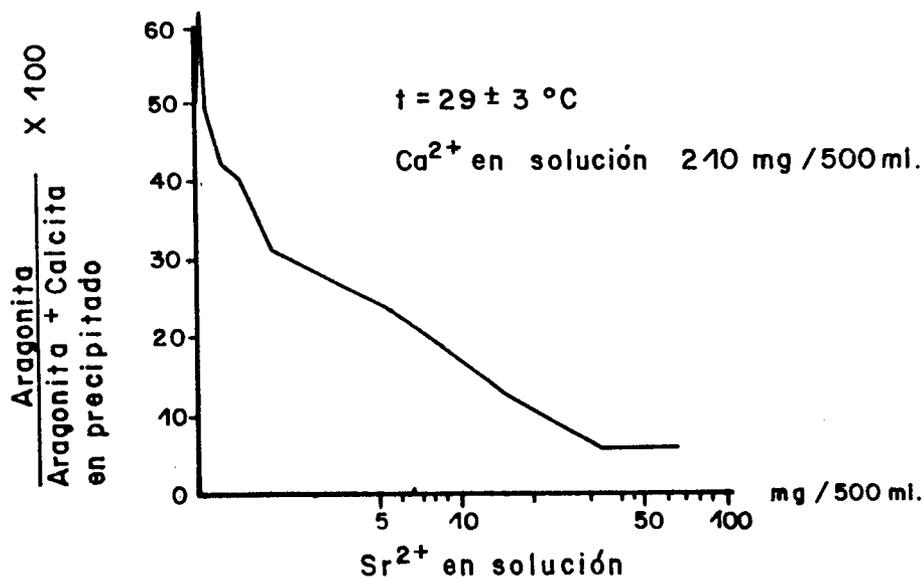


Fig. 3.4. Precipitación de CaCO_3 a partir de soluciones con diferentes contenidos de Sr^{2+} , mostrando que la cantidad de aragonita en el precipitado de aragonita + calcita disminuye cuando se incrementa el Sr^{2+} (Bathurst, 1979, p. 242).

4.- Factores que afectan el Equilibrio de Carbonatos

4.1. Reacciones de las Capas Superficiales.

Existe un equilibrio aparentemente anómalo entre tres o más fases de carbonatos sólidos en el agua de mar que en términos de los parámetros termodinámicos de sus principales estructuras cristalinas las hace inestables. Ese estado de equilibrio entre las fases de carbonatos ha persistido por miles de años; esto se ha deducido de la casi ausencia de evidencias petrográficas que sugieran la transformación de una fase en otra. No obstante, de acuerdo a la teoría termodinámica, es de esperarse que las multifases sólidas cambiarán a calcita baja en magnesio y dolomita; como esto no ha sucedido es necesario buscar factores que favorezcan el equilibrio entre esas fases minerales.

Algunos autores han demostrado que las capas exteriores de la superficie de un cristal tienen diferente energía de formación que el interior del cuerpo cristalino principal debido a que aquellas capas están formadas por cadenas no neutralizadas. Lennan, Jones y Dent (1928, en Bathurst, 1979, p. 243) establecieron que en un cristal iónico la estructura cercana a la superficie experimenta una contracción del orden del 5% con respecto a las distancias interatómicas normales. Cualquier cosa que cause una distorsión de la estructura puede hacerla más soluble ya sea que la distorsión sea una simple contracción, que se lleve a cabo por la adsorción de un ión extraño, o sea resultado de una acumulación de dislocaciones durante un crecimiento rápido. El crecimiento de una cara cristalina también es afectado por la adsorción superficial de iones extraños en la estructura. Brooks (1951, en Bathurst, 1979, p. 243) fue capaz de inhibir el crecimiento de cristales de calcita introduciendo exametafosfato de sodio (calgon) en la solución. Cuanto más calgon se adicionara, la adsorción del fosfato paraba el crecimiento de la calcita y la supersa-

turación siguiente fue acompañada de precipitación de exahidrato $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ inestable. Asimismo, Weyl (1967, en Bathurst, 1979 p. 243) mostró que la conducta de una superficie en una solución depende de la historia de esa superficie, por tanto, la cinética en una solución de carbonatos será más comprensible cuando la naturaleza de la superficie del cristal sea tomada en cuenta.

4.2. Efecto inhibidor del Mg^{2+} en la precipitación de la Calcita.

En un intento por comprender porqué la aragonita es precipitada en unas condiciones y la calcita en otras, Curl (1962, en Bathurst, 1979 p. 243) resumió así la situación: " El núcleo de carbonato de calcio promueve él mismo polimorfo por epitaxia o sobrecrecimiento orientado; es necesaria una condición de supersaturación con respecto a calcita y aragonita para la precipitación de aragonita; la inhibición del crecimiento de calcita es consecuentemente una condición necesaria para la precipitación de aragonita. Durante la precipitación inorgánica, el principal inhibidor parece ser el ión Mg^{2+} .

Kitano hizo experimentos con soluciones de $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ con y sin variar sales en las proporciones en que se encuentran en el agua de mar. En la presencia de MgCl_2 sólo se formó aragonita y en su ausencia, solamente se formó calcita. Usdowski (1963, en Bathurst, 1979, p. 244) mostró que el incremento en la relación $\text{Mg}^{2+} / \text{Ca}^{2+}$ favorecía la precipitación de aragonita más bien que de calcita.

Asimismo, Lippman (1960, en Bathurst, 1979, p. 244) atribuyó la inhibición de la precipitación de la calcita, en presencia de Mg^{2+} , a la diferencia de energía libre estandar de formación de Ca^{2+} y Mg^{2+} . Acotó que la ΔF° para el Ca^{2+} es - 428 Kcal mol y para el Mg^{2+} es - 501 Kcal/mol. Como el Ca^{2+} y el Mg^{2+} se condensan en la superficie de un cristal el Ca^{2+} pasa a formar la calcita que tiene una estructura menos soluble. Si la actividad del Mg^{2+} en la solución es suficientemente alta,

la estructura construída será calcita magnesiana. Los iones Mg^{2+} aún hidratados son absorbidos en la superficie del núcleo. Sin embargo, el trabajo realizado al deshidratarlos es tal que la ΔF_f° de la aragonita (la cual abarca muy poco Mg^{2+} o es en estas circunstancias mayor que para la calcita magnesiana. Así los cristales de aragonita crecen, mientras que el crecimiento del núcleo de calcita es impedido por la acción obstruccionante de la absorción del ión Mg^{2+} hidratado.

Otros autores también han encontrado que la presencia de Mg^{2+} provoca la no precipitación de calcita. Se han dado variadas explicaciones (químicas). Por ejemplo Fyfe y Bischoff (1965, p. 11, en Bathurst, 1979, p. 246) establecieron que donde el núcleo embriónico de la calcita tiene una concentración alta de Mg^{2+} , es mayor la probabilidad de que se forme dolomita o calcita magnesiana. Berner (1967, en Bathurst, p. 247) también relaciona la disolución de calcita con el pH y éste a su vez con la presencia de Mg^{2+} y el tamaño de los granos del sedimento. Tal disolución será mayor cuando el pH sea inferior a lo que trató como estado de pH constante y ese decremento se alcanzará cuanto más Mg^{2+} exista y menor sea el tamaño de grano. Pitkowics (1965, en Bathurst, op. cit., p. 249) mostró que la presencia de Mg^{2+} en la solución de $CaCO_3$ a temperatura ambiente causa un gran incremento en el período de inducción (tiempo entre adición de Na_2CO_3 al agua de mar natural o artificial y el inicio de la precipitación). Akin y Lagerwerff (1965, en Bathurst, op. cit. p. 249) encontraron que la adición de Mg^{2+} ó SO_4^{2-} a soluciones de $CaCO_3$, naturales o sintéticas, incrementan la solubilidad de las mismas.

4.3. Efecto de inhibición de la adsorción de Mg^{2+} sobre el crecimiento de dolomita.

Teóricamente, si el agua de mar se evaporara, de acuerdo a su composición, el primer mineral en precipitar sería la dolomita. Sin embargo, el primer carbonato que precipita es la aragonita (Bathurst, op. cit,

p. 250). La posible explicación a este fenómeno se puede deber a que el crecimiento de la dolomita involucra la construcción de planos de cationes basales que consisten alternativamente de Ca^{2+} y Mg^{2+} . Esto provoca que el crecimiento sea extremadamente lento mientras que el crecimiento de la estructura de la calcita magnesiana es mucho más rápido. No obstante, a temperaturas más bajas el crecimiento puede ser más lento que el de la calcita pura.

4.4. Efectos de la historia de la superficie de los cristales sobre el equilibrio dolomita-calcita.

Weyl (1967, p. 194, en Bathurst, op. cit. p. 252) hizo un experimento donde mostró que la historia de la superficie del cristal es de importancia crítica; concluyó que en superficies lavadas con ácido, la calcita era más soluble que la dolomita; adicionando NaOH se formaron sobrecrecimientos de dolomita más solubles que los de calcita. Este estudio lo realizó en oolitos y notó que sobrecrecimientos posteriores fueron progresivamente más solubles hasta que las acumulaciones finales eran tan solubles que cualquier adición era inmediatamente convertida en solución.

Esta relación es importante en el aspecto de dolomitización por agua de mar. Si cristales limpios son introducidos en el agua de mar, la dolomita empezará a crecer a expensas de la calcita más soluble pero pronto este sobrecrecimiento será igualmente soluble que la calcita de la superficie. En este estado la superficie de los dos minerales puede coexistir en un pseudoequilibrio. La dolomita no puede disolverse debido a que la dolomita pura es menos soluble que la calcita; asimismo, la dolomita no puede crecer debido a que su sobrecrecimiento sería mas soluble que la calcita limpia y el sobrecrecimiento de calcita.

4.5. Influencia de películas orgánicas sobre las reacciones partícula-agua.

Las reacciones químicas entre partículas y las soluciones en que éstas

se encuentran son evitadas o modificadas por la existencia de películas de materia orgánica que cubren completamente, o casi, las superficies (externas o internas) de las partículas sedimentarias. (Chave, 1965 y otros, en Bathurst, op. cit., p. 252). Las superficies de las partículas también soportan colonias de gran variedad de microorganismos como diatomeas, algas, etc. que tienden a alojarse en cavidades y grietas de la superficie. Chave demostró que las partículas naturales de carbonatos en el agua de mar no reaccionan con HCl diluido aunque la calcita pura sí reacciona. Ese autor encontró una estabilidad anómala de la aragonita y de gran variedad de calcitas magnesianas así como una mayor supersaturación y solubilidad del agua somera de las Bermudas y una subsaturación de las mismas en invierno. Asimismo encontró que en un intento por elevar el nivel de supersaturación en el agua de mar para causar precipitación, aunque adicionara CaCl_2 o Na_2CO_3 , el CaCO_3 no se precipitaba hasta que algún compuesto orgánico hubiera precipitado. Este experimento llevó a indicar que el CaCO_3 no puede precipitar en el agua de mar que contenga cantidades normales de componentes orgánicos disueltos.

4.6. Mayor solubilidad de granos muy pequeños.

Chave y Schmalz (1966, p., 1045, en Bathurst, op. cit., p. 254) concluyeron que partículas de calcita con diámetros menores que 0.1 de micra (0.1μ) son muy inestables en agua de mar; asimismo, se debe esperar un incremento enorme en solubilidad para partículas entre 0.1μ y 0.01μ .

Por otra parte, al parecer existe una secuencia de formación de minerales carbonatos. Esto se observa en cementos de calcita donde la primera generación está constituida por numerosos cristales, comúnmente ricos en inclusiones y limitados por caras escalenoédricas. La segunda generación consiste de pocos cristales, claros y romboedrales. Usdowski (1963, en Bathurst op. cit., p. 260) encontró que un incremento en la concen...

tración y una elevación en la relación $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ favorece un crecimiento de calcita radial fibrosa mas bien que romboedral. Asimismo, Cloud (1962, en Bathurst, p. 260) estableció que el orden de precipitación vaterita-aragonita-calcita decrece con la supersaturación.

Un cristal puede contener gran variedad de información relacionada con su ambiente de crecimiento. Dicha información fue sepultada durante el crecimiento del cristal. Relaciones isotópicas de oxígeno y carbón o con centraciones de elementos traza como magnesio y estroncio pueden ofrecer claves valiosas no solo para la historia del crecimiento del cristal sino también de la solución de la cual fue precipitado.

La relación molar $m\text{Sr}^{2+} / m\text{Ca}^{2+}$ en la cara de crecimiento de un cristal está directamente relacionada a esa relación en la solución. Cambios en la composición de la solución en un poro dependen directamente de: (1) los radios de los iones que son removidos a las caras de crecimiento de cristales adyacentes, (2) los radios de los iones que son liberados por disolución de cristales, y (3) la velocidad o flujo de la solución fuera del poro y su reemplazamiento por soluciones de diferente composición. La magnitud del cambio de la relación molar en la solución, en la que los cristales están creciendo, está relacionada a la mineralogía y temperatura. Los efectos de la disolución de cristales en una solución diferente a ellos dependen de las diferentes relaciones del mineral y de la solución. Está claro entonces que durante el crecimiento o disolución de un cristal, la relación $m\text{Sr}^{2+} / m\text{Ca}^{2+}$ en la solución estará cambiando. Teniendo en mente estos conceptos se pueden hacer intentos para reconstruir la historia diagenética de las calizas en virtud de los procesos de disolución-precipitación involucrados.

Un ejemplo del proceso anterior está mostrado por Shearmen y Shirmohammads (1969, en Bathurst, op. cit. , p. 263) quienes hicieron estudios de calizas, dolomías y dolomías calcitizadas de las montañas

Jura, al sur de Francia. Por el estudio de láminas delgadas los autores cuantificaron los cambios progresivos de calcarenita a dolomía y de ésta a caliza compuesta por calcita secundaria. Estos cambios están reflejados por los valores de Sr^{2+} en p.p.m. Medidos por espectrometría de fluorescencia de Rayos X. Los resultados fueron los siguientes.

| | |
|---------------------------------|-------------|
| Caliza original no dolomitizada | 160-380 ppm |
| Dolomía pura | 110-220 ppm |
| Dolomía calcitizada | < 5 ppm |

Las calizas en general, tienen valores de Sr^{2+} normales entre 160-380 p.p.m., unas pocas varían entre 70-630 p.p.m. Los estudios petrográficos mostraron que un incremento de dolomita está ligado a una disminución de Sr^{2+} aproximadamente de 250 p.p.m. a 150 p.p.m. la calcitización de la caliza totalmente dolomitizada produjo una roca totalmente compuesta de calcita metasomática con Sr^{2+} menor a 5 p.p.m.

La aplicación de los análisis de Sr^{2+} a la diagénesis primaria de sedimentos carbonáticos está mostrada por la diferencia en contenido de Sr^{2+} en sedimentos carbonáticos recientes y antiguos la cual es de 3000-6000 p.p.m. para los sedimentos y de 50-150 p.p.m. en calizas litificadas.

Por otro lado, la solubilidad de $CaCO_3$ en el agua con un % constante en peso de CO_2 disuelto así como a temperatura constante se incrementa en dos maneras conforme la presión se eleva: (1) siguiendo un incremento de la presión hidrostática del sistema y (2) continuando un incremento en la presión líneal en la estructura del cristal con acompañamiento de esfuerzo elástico. El caso de la presión hidrostática es aplicable al estudio de las soluciones de $CaCO_3$ en aguas de océanos profundos y en calizas profundamente sepultadas. El caso de presión líneal se relaciona a la presión-solución a lo largo de estilolitos y contactos grano a grano. Estos casos se complican en la naturaleza por las variaciones en el contenido de CO_2 disuelto, el cual en el mar, indudablemen-

te varía con la profundidad. (fig. 3.5.).

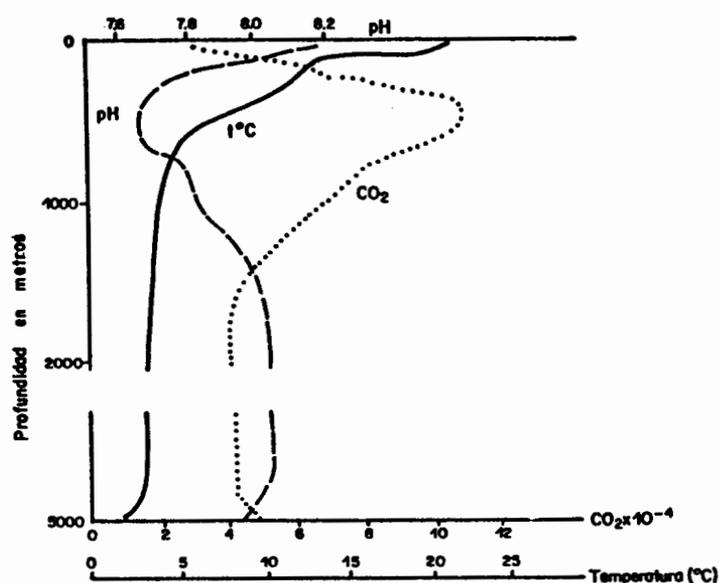


Fig. 3.5. Variación vertical de la concentración de CO_2 , del pH y de la temperatura en las latitudes medias del Atlántico (Bathurst, 1979, p. 266).

La distribución de CO_2 en el mar depende parcialmente del intercambio entre el agua y la atmósfera, de su liberación durante el decaimiento bacteriano de la materia orgánica, de la respiración o fotosíntesis y de su reacción con CaCO_3 pelágico, además de otras complejidades como turbulencias en gran escala de aguas oceánicas y la mezcla de masas de agua.

Es bien conocido que la concentración de CaCO_3 en los sedimentos de fondo del mar abierto disminuye con la profundidad del agua. Esta disminución en la concentración es particularmente rápida entre 4000 y 5000m. (Fig. 3.6) Este ni-

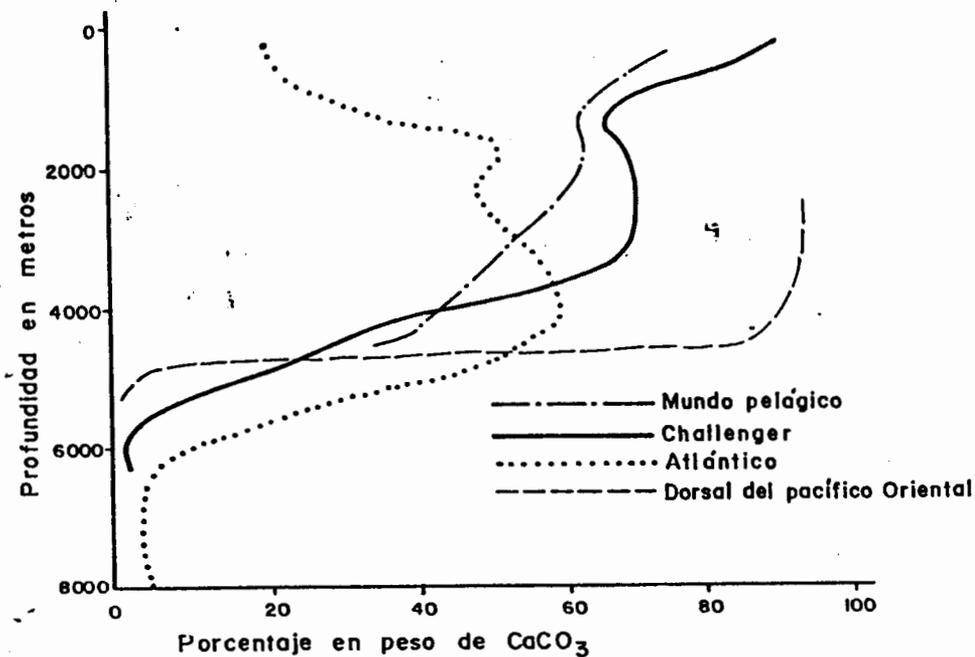


Fig. 3.6. Variación del contenido de CaCO_3 en los sedimentos del fondo oceánico de varias regiones con respecto a la profundidad. (Tomado de Bathurst, 1979, p. 266).

vel es llamado profundidad de compensación en el cual el aporte de CaCO_3 sólido iguala su pérdida por disolución. Abajo de 6000m permanece menos del 4% de CaCO_3 . Es claro que la pérdida de CaCO_3 no es una simple reducción en toda clase de carbonatos, por ejemplo la pérdida de aragonita es más rápida en profundidades más someras que para la calcita. Al parecer el orden de solubilidad decreciente es calcita rica en magnesio-aragonita-calcita baja en magnesio. El efecto del incremento de la presión hidrostática sobre la solubilidad del CaCO_3 quizá se deba a que el producto de solubilidad dependa del incremento de las constantes de disociación del H_2CO_3 bajo presión.

Por otra parte, el incremento de la presión hidrostática con la profundidad de sepultamiento de la corteza, es acompañado por un gran incremento en temperatura. Sippel y Glover (1964, en Bathurst, op. cit., p. 273) mostraron que para profundidades someras, asumiendo la presión hidrostática de los po-

ros como una función directa de la profundidad, el efecto de la presión sobre la solubilidad de CaCO_3 es considerablemente menor que el de la temperatura. Por ejemplo, a una profundidad de 1000m (119 Bars) y 220 mg/1 de CaCO_3 , un 10% de incremento de presión a temperatura constante causa un incremento imperceptible en concentración mientras que con un incremento de 10% de temperatura a presión constante produce un decremento aproximado de 30 mg/1 en la concentración (Ver fig. 3.7). Conforme se incrementa la profundidad, el efecto de un cambio en la presión empieza a ser relativamente más fuerte.

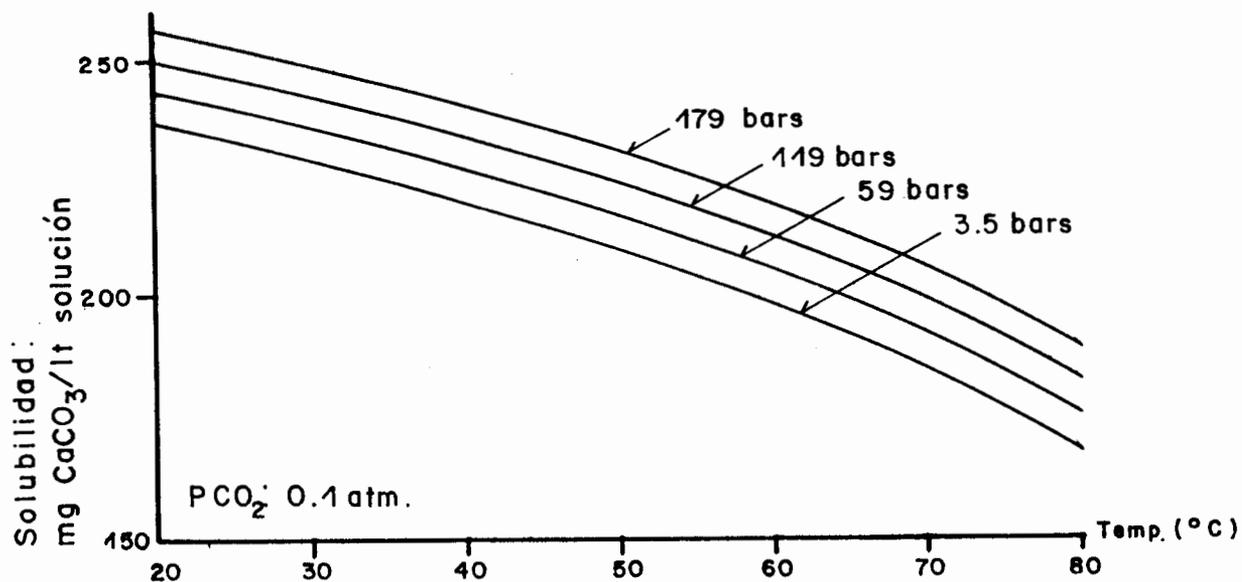


Fig. 3.7. Isobaras de solubilidad a de la calcita en agua, inicialmente en equilibrio a 0.1 atm de CO_2 (según Sippel y Glover, 1964).

IV. EL PROCESO PRESION-SOLUCION: ESTILOLITOS

El proceso presión-solución incluye aquellos fenómenos fisicoquímicos que se efectúan bajo una presión dirigida, es decir, estudia los cambios químico-mineralógicos y estructurales de un sistema no consolidado que se encuentra bajo el efecto de una carga. Algunos de los procesos involucrados son: disolución diferencial, precipitación preferencial y formación de estilolitos.

El proceso presión-solución puede tener una importancia tan grande que por ejemplo, en el caso de crecimiento de estilolitos puede ocasionar cambios comparables con los del fenómeno de erosión, produciendo reducciones en espesor (por efecto de la disolución) del 20 al 35%. Más aún, algunos autores como Dunnington (1967) han propuesto que en regiones donde la presión lateral ha sido muy activa, el encogimiento en este sentido, mediante la formación de estilolitos verticales, ha sido mayor que el causado por plegamiento, acortamiento de otro ajuste netamente tectónico.

La presencia de estilolitos es importante porque actúan como barreras de permeabilidad que influyen en la distribución de acuíferos y yacimientos petroleros; además, el CaCO_3 liberado por el crecimiento del estilolito constituye una gran fuente de cemento diagenético tardío.

1.- Teoría General sobre la Presión-Solución.

La teoría de Thomson y Riecke: En 1862, Thomson planteó que la cristalización y licuefacción por la influencia de los esfuerzos tendía a cambiar la forma de los cristales. Esto es importante ya que la disolución diferencial por presión de los granos bajo carga es un proceso importante en la diagénesis. En forma general estipuló que los esfuerzos tendientes a cambiar la forma de un cristal en las soluciones saturadas de las cuales han sido cristalizados, puede darles la tendencia a disolverse y generar en sustitución para ellos mismos, otros cristales libres del esfuerzo

aplicado.

Riecke (1895, en Bathurst, op. cit., p. 460) expuso matemáticamente las ideas de Thomson, mostrando como el punto de fusión de un cristal sería uniformemente deprimido a través de su estructura si un esfuerzo lineal uniforme le fuera aplicado.

La relevancia de la relación de Thomson-Riecke parece aparente cuando se considera a un grano detrítico en un sedimento bajo carga. El grano no está sujeto a esfuerzos uniformemente distribuidos sino que éstos se concentran en puntos - o superficies- de contacto con los granos adyacentes. Este tipo de esfuerzos puede representarse como la Fig. 4.1., asumiendo que el cuerpo sea elástico e isotrópico. La ecuación general para este caso fue establecida por Boussinesq.

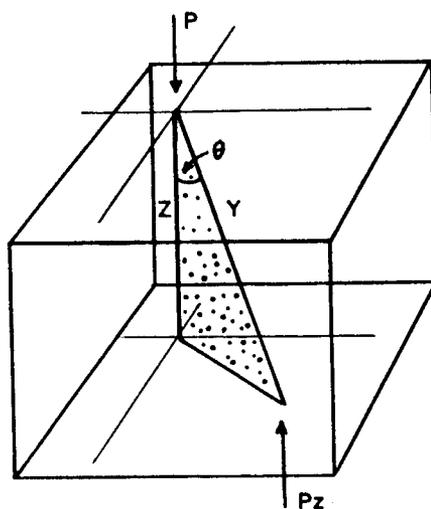


Fig. 4.2. Ilustración de la ecuación de Boussinesq que muestra la relación de esfuerzo vertical aplicado (P) en un sólido elástico e isotrópico, y el esfuerzo Pz en un punto del cuerpo definido por la coordenada z y el ángulo θ (Dallavalle, 1943)

$$P_z = \left(\frac{3 P}{2 \pi z^2} \right) \cos^5 \theta \dots\dots\dots(1)$$

Donde P_z representa al esfuerzo (en newtons) en un punto en el cuerpo de finido por la coordenada Z y el ángulo θ . Z es la coordenada vertical bajo el punto de aplicación de una carga P (en kilogramos) y θ es el ángulo entre la coordenada Z y la coordenada Y .

De la ecuación (1) puede verse que el esfuerzo P_z no solamente es inversamente proporcional a z^2 sino que también es proporcional al $\cos^5 \theta$ el cual disminuye rápidamente en valor con el incremento del ángulo θ . (Ver fig. 4.2.).

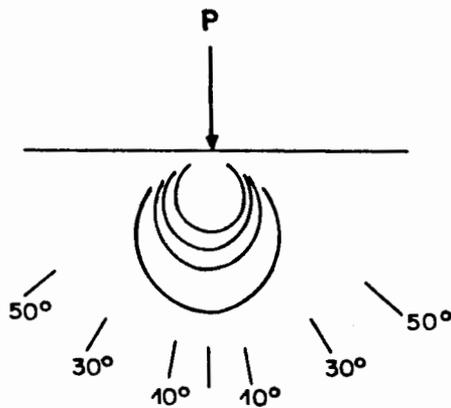


Fig. 4.2. Distribución bidimensional de esfuerzos en un material isotrópico elástico de límites no definidos que sigue la ecuación de Boussinesq. Los contornos marcados están a intervalos de igual esfuerzo. (Bathurst, 1979,p. 461).

2.Presión-Solución grano a grano en los sedimentos.

En condiciones naturales la variación del esfuerzo en un punto de carga es mucho más compleja que la mostrada en la figura 4.2 debido a que el cuerpo tiene un tamaño finito, no es perfectamente elástico y es anisotrópico; además, es probable que el esfuerzo aplicado tenga un elemento de cizalla. Sin embargo, el principio de localización del máximo esfuerzo y de deformación elástica en el contacto entre los dos granos es válido.

El relativo incremento del potencial químico y de ahí de su solubilidad puede ser localizado de una manera similar. Así, una deformación localizada en un cristal inmerso en su solución saturada puede producir zonas de disolución dirigidas. El proceso por el cual los granos sufren disolución a lo largo de ciertas direcciones es llamado presión-solución.

El resultado de la presión-solución es más claramente visto en los oolitos ya que la estructura de ellos es bastante simétrica. Durante la acción de la presión-solución, los puntos de contacto entre los granos cambian a superficies de contacto y éstas permiten identificar la intensidad del proceso. La forma de la superficie de contacto varía de acuerdo a las diferentes solubilidades del material sobre cada lado de la superficie. Los granos menos solubles penetran a los más solubles y sufren poco cambio. Tanto como continúe el proceso, los centros originales de cada grano se aproximarán.

En condiciones reales la reprecipitación tomará lugar sobre las superficies donde la nucleación heterogénea sea más fácil; su distribución entre los granos dependerá de la mineralogía y de la anisotropía de la fábrica. La distancia que el soluto pueda viajar depende no solamente del complejo gradiente de concentración sino también del movimiento de la solución misma. El proceso llamado difusión en que el solvente y el soluto son transportados en conjunto es un proceso lento, sin embargo, pudiera ser importante como fue puntualizado por Maxwell (1960). La acción combinada de presión solución seguida por precipitación ha sido llamada transferencia en solución.

En un sedimento carbonático no consolidado bajo carga, la distribución de esfuerzos en la superficie de los granos cerca de los puntos de contacto será una función de la orientación de los granos, tamaño, forma, anisotropía de la estructura del cristal y de la fábrica del mosaico cristalino (en granos policristalinos). A pesar de esa variación, la aplicación de

un esfuerzo predominantemente vertical causa disolución preferencial en aquellos puntos de contacto donde las tangentes a las superficies de contacto caen cerca de la horizontal. La disolución preferencial de las superficies inferiores o superiores de los granos puede o no estar acompañada de precipitación preferencial en las superficies laterales. En cada caso, el resultado es una orientación preferida de los ejes mayores en el plano horizontal.

La presión-solución grano a grano puede estar limitada a condiciones donde la presión direccional transmitida de grano a grano es mayor que la presión hidrostática de la solución en los poros. No puede tener lugar después de la precipitación de la segunda generación de cemento, que es el relleno final del poro. La presencia de ese cemento evita efectivamente el movimiento relativo entre los granos. Si la presión solución actúa después del emplazamiento de la segunda generación de cemento entonces se provoca la formación de estilolitos. Por otra parte, la presión-solución grano a grano puede actuar después de la precipitación de la primera generación de cemento debido a que la delgada capa de los cristales no evita el movimiento grano a grano. En este evento esa capa de cemento está involucrada y es localmente disuelta.

Si la presión-solución continúa, los esfuerzos serán continuamente transmitidos grano a grano a través de la superficie de contacto, al mismo tiempo una película en solución puede ser mantenida entre las superficies opuestas de tal manera que los iones disueltos pueden ser transportados. Los intentos para resolver esta aparente contradicción han llevado a formular dos hipótesis: una apelando a la acción de corte en la parte inferior y la otra, a la persistencia de una película continua de solución.

Hipótesis de corte basal: En ella, Bathurst sugirió que dos superficies de grano opuestas, bajo el proceso de presión-solución, tienen contacto topográficamente irregular, teniendo así un pequeño número de puntos en

contacto dejando áreas libres entre ellas. Estas limitan un sistema conectado en poros rellenos con solución. Esta hipótesis parece ser necesaria para asegurar que una capa de solución persiste entre las superficies opuestas. Si se desarrolla un contacto sólido-sólido entonces la solución y transferencia de iones a través de dicho contacto cesaría (Ver fig. 4.3.).

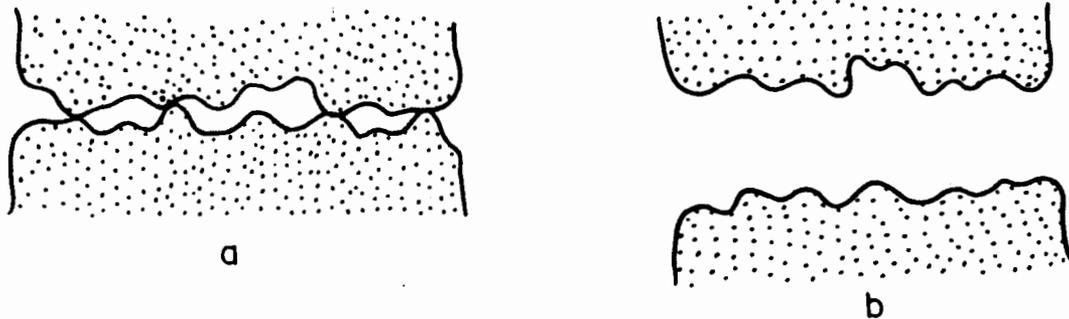


Fig. 4.3. Relación bidimensional entre dos granos en un proceso de presión-solución: a) Hipótesis de corte basal; b) Hipótesis de una película continua de solución. (Barhurst, 1979, p. 466)

Donde dos granos se unen en un punto es obvio que la remoción de sólido a ese punto puede tener dos resultados: Los granos se aproximarán uno con otro y el punto de contacto cambiará a superficie de contacto. Una vez que esto suceda, la solución es excluida de los lados opuestos de las superficies y la transferencia de iones cesa. Sin embargo, las estructuras deformadas adyacentes a la superficie de contacto estarán en contacto con la solución alrededor de dicha superficie. Así, la solución continuará en los bordes de la superficie de contacto de tal manera que dicha superficie es reducida y se vuelven a formar puntos de contacto.

Hipótesis de la película de solución: Weyl (1959b) propuso que durante el proceso de presión-solución existe una película continua de solución que separa los granos en contacto (fig. 4.3.b) . Su hipótesis está apoyada en los experimentos de Becker y Day (1916) quienes demostraron que el crecimiento de un cristal en una solución puede dejar una masa de material incrte en la parte superior del mismo. La acción de esta fuerza de cristalización implica la continuidad de una película de solución entre el cristal y su contraparte (otro grano o cristal); más aún, dicha película puede ser capaz de soportar un esfuerzo de cizalla (movimiento de los cristales) sin comportarse mecánicamente como un líquido. La película también tiene la particularidad de permitir la difusión de iones a través de ella. La observación de cortezas endurecidas ("hard grounds") y de planos de "empuje" podrían explicarse por un mecanismo de "congelación" debido a la fuerza de cristalización de tales películas.

El mecanismo propuesto por Weyl indica que la cristalización cesará y la presión-solución seguirá si el esfuerzo promedio normal efectivo a través de la película de solución sobrepasa la relación de la supersaturación al coeficiente de esfuerzos de solubilidad. De aquí que no es posible poner un simple límite a esta fuerza en términos de una cantidad específica de sobrecrecimiento arriba de la cual la fuerza de cristalización no pueda tener lugar.

3. Estilolitos.

Son conocidos como superficies de presión-solución. La superficie es un contacto complejo entre dos masas de roca, en la cual cada masa tiene estructuras columnares o digitadas entre esas columnas de masas opuestas. En esta estructura interdigitada, los ejes mayores de las columnas son paralelos uno a otro pero perpendiculares a la tendencia de la superficie. Los estilolitos difieren de los contactos suturados grano a grano solamente en es-

cala, involucran mas bien a la roca total que a granos aislados.

Existen diversidad de ideas sobre la formación de estilolitos; por ejemplo Shaub (1953, en Bathurst, p. 469) los atribuye a un proceso de contracción-presión. Prokopovitch (1952) los atribuyó a la acción de disolución en sedimentos suaves. Sin embargo, la hipótesis del origen de los estilolitos por presión-solución ha tenido mayor aceptación. Una de las formas para estudiar esta hipótesis es la preparación de secciones paralelas a los ejes de esfuerzo líneal.

La superficie inicial, donde empieza la disolución, generalmente es paralela a la estratificación aunque existen todas las orientaciones, incluyendo la perpendicular a la estratificación. El factor que controla dicha orientación es la orientación de los ejes de esfuerzo líneal, la cual es generalmente vertical como una simple consecuencia del sobrepeso. En consecuencia, los estilolitos pueden ser seguidos lateralmente dentro de los planos de estratificación. La forma zig-zag de la superficie se supone sea una consecuencia de variaciones laterales a lo largo del contacto y de diferencias en solubilidad de las rocas a través de dicho contacto. Donde una parte más soluble se confronta a una menos soluble, a través de la película de solución, entonces la parte más soluble se disolverá y la menos soluble ocupará el espacio dejado por la primera. El proceso es el mismo que la presión-solución grano a grano. En la fig. 4.4. se ilustra el proceso.

En ella puede observarse que los fragmentos de esqueletos carbonáticos (menos solubles bajo esfuerzos que la matriz micrítica) ocupan frecuentemente. Los extremos de las columnas o las " yemas de los dedos".

Teóricamente la migración de los iones de las superficies de disolución puede suceder de dos maneras, tanto en la superficie estilolítica en una roca totalmente cementada, o paralela al eje de esfuerzo líneal en una roca permeable. Comúnmente, la superficie estilolítica es una película de

de material residual no-carbonático rica en arcilla. Se ha visto que los estilolitos están situados, en su mayoría, en niveles donde la porosidad y la permeabilidad son bajas; fuera de esa zona hay una tendencia marcada a incrementarse. Esto indica que el CaCO_3 disuelto se movió paralelamente a los ejes de esfuerzo y perpendicularmente a la tendencia general del estilolito. Estas estructuras forman barreras impermeables debido a su contenido de arcilla inhibiendo el flujo a través de ellas.

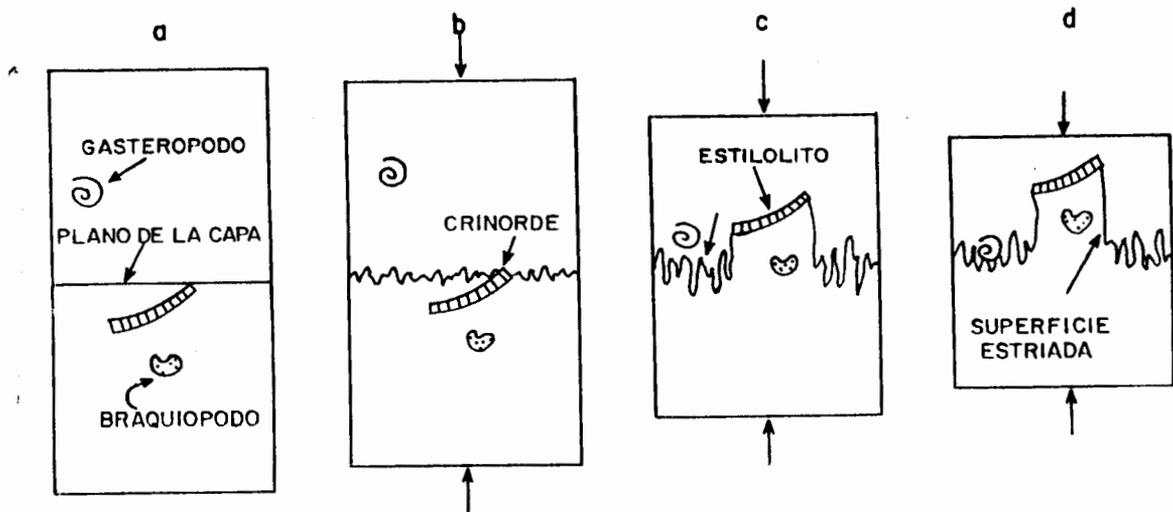


Fig. 4.4. Diagrama que ilustra el desarrollo de un estilolito a partir de un plano de estratificación con la aproximación sucesiva de un gasterópodo, un crinoide columnar y un braquiópodo. El fragmento de braquiópodo es preservado durante el avance de la capa inferior, protegido por el crinoide.

Por otra parte, es evidente que el origen de los estilolitos es posterior a la cementación porque atraviesan la micrita intergranular o al cementante en las biomicritas y bioespatitas. Podría ser que los estilolitos empiezan en sedimentos que están sólo ligeramente cementados, y al liberar CaCO_3 llevan el proceso de cementación a su culminación. Supuestamente el crecimiento de un estilolito se detiene cuando la permeabilidad en el sedimento adyacente ha disminuido tanto, como resultado de la cementación, que el transporte de iones fuera de la solución es particularmente imposi bilitado.

La amplitud de un estilolito así como la distancia entre las interdigitaciones de cualquier lado de la estructura varía en general desde menos de un milímetro hasta varios centímetros. La amplitud más grande vista por Bathurst es de un metro lo que da idea de la cantidad de roca disuelta. En los estilolitos de gran amplitud los lados de las columnas que actúan como fallas pistón están perforados; dichas perforaciones son paralelas a los ejes de las columnas.

3.1. Desarrollo de las suturas de arcilla secundarias (residuos insolubles).

El crecimiento de estilolitos es obviamente la causa de pérdidas enormes de volumen y compactación en una sucesión de carbonatos. Es un sentir generalizado que las suturas de arcillas en algunas calizas no son acumulaciones primarias simples de arcilla detrítica sino que son superficies estilolíticas a lo largo de las cuales la arcilla (y otros minerales) ha sido concentrada como un residuo insoluble. La diferencia en la relación arcilla/ CaCO_3 en la sutura arcillosa estilolítica y en la roca proporciona una idea de la cantidad de CaCO_3 disuelto. De acuerdo con Barrett, (1964, en Bathurst, op. cit., p. 471) y comparando el contenido de arcilla de una caliza con el espesor de las suturas se ha estimado que aunque todas las suturas fueran secundarias, el CaCO_3 liberado representa entre el 4 y el 16% del cemento en la caliza. El mismo autor dividió a las calizas en dos grupos (fig. 4.5): aquellas con bajo contenido de terrígenos, limo y arcilla pero con muchas suturas y aquellas con un alto contenido de limo y arcilla pero sin suturas. Concluyó que las calizas puras pudieron haber contenido inicialmente alta porosidad y permeabilidad y que las calizas arcillosas tenían inicialmente bajas porosidades y permeabilidades. En conclusión se puede decir que la presión-solución no solo requiere de una película de agua sino también de una ruta donde los iones en solución puedan escapar de esa película a la roca

adyacente.

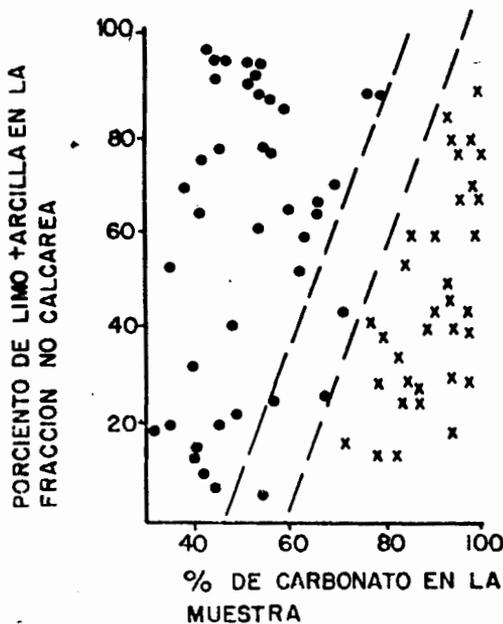


Fig. 4.5. Porcentaje de arenas y limos en la fracción no carbonatada de calcarenitas del Oligoceno, relacionado al porcentaje de carbonato. En círculos el contenido de terrígenos altos, en cruces, bajo. (Barret, 1964, en Bathurt, 1979, p. 472).

El problema para determinar la magnitud del esfuerzo directo aplicado para que suceda el fenómeno de presión-solución es complejo ya que existe la influencia de otras variables como la naturaleza del fluido del poro, la porosidad y permeabilidad local, el área superficial de las paredes del poro, la intensidad del flujo del fluido, la temperatura, la concentración de arcilla residual en la roca y la potencialidad en el estilolito.

Supuestamente los estilolitos se forman a cierta profundidad; Dunnington (1967) registró para la mayoría de los casos una sobrecarga de 600 a 900 metros aunque encontró calizas que los presentaron a solo 300 m de profundidad. El caso extremo es el encontrado en Guam en donde se encon-

traron 14. En sólo 10 mm de espesor. Para este caso, Dunnington estimó que la caliza no pudo estar sepultada a más de 90 m de profundidad. Schlanger (1964) por su parte, sugirió que la especial susceptibilidad de esta caliza (biomicrita) a formar estilolitos es debido a su contenido relativamente alto de arcilla y al fuerte movimiento lateral del agua subterránea.

3.2. Clasificación de estilolitos en rocas carbonatadas.

- Experimentos de compactación en seco de mezclas de fragmentos de minerales han producido contactos idénticos a los atribuidos al efecto de estilolitización.

Los estilolitos son zonas delgadas de discontinuidad dentro de las rocas. En sección delgada se observan suturas en zig-zag y en general consisten de proyecciones cónicas o columnares con sus correspondientes depresiones. Estas estructuras varían en tamaño desde contactos suturales microscópicos (microestilolitos) hasta estilolitos de varios metros de longitud. Según Park y Schott (1968) se pueden distinguir dos tipos fundamentales de estilolitos: agregados, que tienen amplitudes mayores que el tamaño del grano de la roca; y los estilolitos intergranulares con amplitudes menores que el tamaño del grano de la roca que los contiene.

Al ser considerados los estilolitos como resultado de procesos de presión-solución, esto involucra una disolución alrededor de los puntos de contacto entre los granos de minerales como respuesta a la presión ocasionada por el propio peso de la cubierta de roca o sedimentos, o por la acción de esfuerzos laterales de origen tectónico. Como ciertos minerales son más susceptibles de presión-solución que otros la estilolitización total puede ocurrir a diferentes profundidades.

Los fenómenos de presión-solución y estilolitización pueden cambiar la textura depositacional original y producir además nuevas texturas

diagenéticas. A fin de evitar confusiones, es conveniente utilizar una terminología independiente para describir los tipos de contactos entre partículas adyacentes, las estructuras y fracturamientos producidos por estos procesos, las texturas generadas y el tipo de roca finalmente formado. La terminología es la propuesta por Logan y Semeniuk (1976) se transcribe a continuación. Todos los términos están referidos a la fig. 4.6.

- a. Configuración de superficies presión-solución.
- b. Clasificación de estilolitos de presión-solución según su disposición.
- c. Clasificación de texturas de presión-solución.
- d. Clasificación de estructuras de presión-solución:

Granos soportados: Los "idens" forman una estructura auto-soportada por contactos puntuales. Un "iden" es un cuerpo que se comporta como una entidad estadísticamente homogénea bajo ciertas condiciones físicas o químicas.

Fábrica condensada. Los "idens" (granos) presentan un empaquetamiento más compacto. El sitio de contacto de los granos no es un punto sino una superficie.

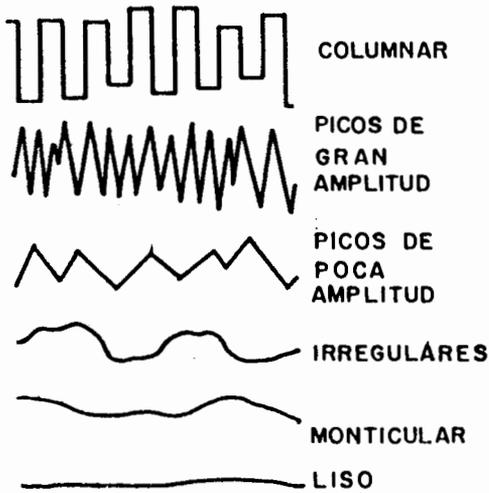
Fábrica compacta: Los granos están en contacto con sus vecinos mediante sus bordes comunes.

Soporte estilolítico acumulado/reaccionado: Los granos mayores están soportados por estiloacumulados de grano fino(materiales pasivamente acomodados como residuos insolubles a lo largo de una superficie de presión-solución); están compuestos de cuarzo, mica, dolomita y óxidos de Fe, o de granos de calcita relativamente insolubles como fragmentos de crinoides y braquiópodos).

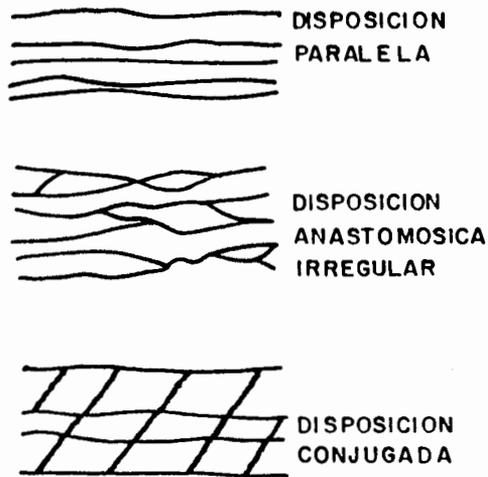
Estiloestratificación: Conjunto de estilolitos separados. Pueden ser o no paralelos a la estratificación original del sedimento.

Estilolaminación: Abundancia de estilolitos de poca amplitud (por

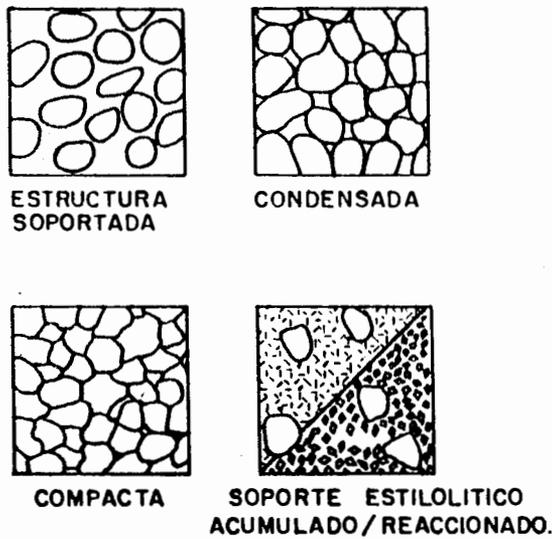
A. TIPOS DE SUPERFICIE



B. DISPOSICION DE LAS SUPERFICIES



C. TIPOS DE FABRICA



D. ESTRUCTURAS PRESION-SOLUCION

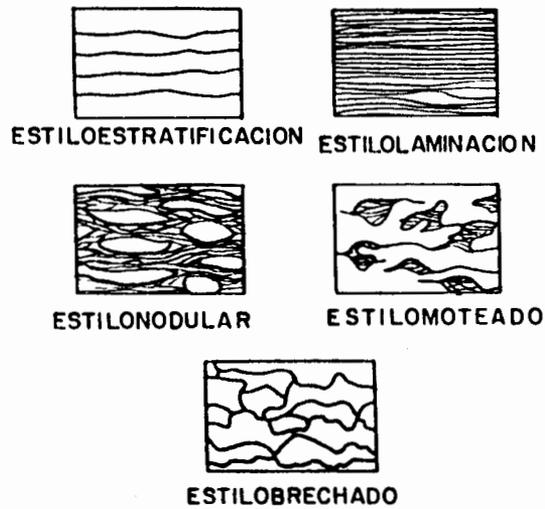


Fig. 4.6 CLASIFICACION DE ESTILOLITOS

ej., una estilolaminita cuarzosa se caracteriza por contener residuo de cuarzo entre los grupos de estilolitos). También existen las estilolaminitas calcáreas o dolomíticas.

Caliza estilonodulada: Lentes y nódulos de caliza se encuentran separados por capas y lentes de estilolaminitas.

Roca estilomoteada: Rocas carbonatadas con manchas irregulares de estilolitos acumulados y reaccionados. Estos materiales han crecido en los contactos aislados de presión-solución.

Estilobrecha: Brecha en la que los fragmentos están compuestos de estilolitos. Esta estructura se origina por un proceso de fracturamiento acompañado de presión-solución.

V. DIAGENESIS EN CARBONATOS

La diagénesis en carbonatos es un proceso extremadamente complejo dada la inestabilidad de sus componentes, la porosidad inicial de estos sedimentos (sea intragranular o intergranular) y por otras múltiples variables que intervienen.

Entre los principales procesos diagenéticos en carbonatos destacan la cementación, neomorfismo y la dolomitización. Otros procesos importantes son la dedolomitización, silicificación y autigénesis.

Para comprender los procesos anteriores es necesario conocer antes las características fundamentales de los ambientes diagenéticos en que éstos tendrán lugar, sobre todo lo relativo a la profundidad, su distancia relativa al continente u otra fuente de aporte y a las características geoquímicas de las aguas y fluidos que aportarán o transportarán los elementos dentro de las reacciones diagenéticas. En este capítulo se tratarán primero los ambientes diagenéticos para pasar luego a realizar una clasificación detallada de los principales procesos.

1. AMBIENTES DIAGENETICOS

La clasificación de ambientes diagenéticos se toma desde el punto de vista general dado por Flügel (1982) y un poco más detallado por Wilson (1975). Así, se tiene que dichos ambientes pueden ser divididos en dos grandes grupos: (figuras 5.1. y 5.2.)

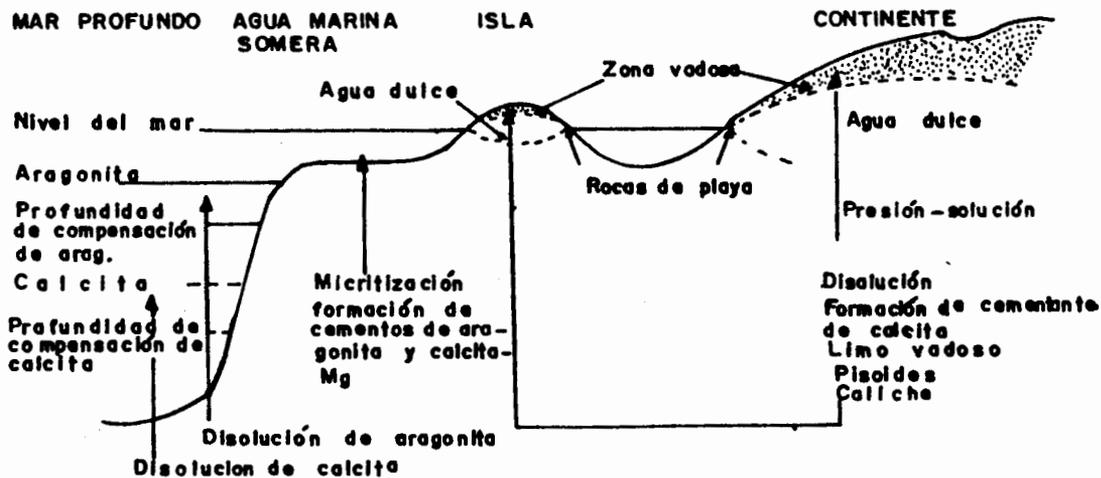


Fig. 5.1. Ambientes diagenéticos de sedimentos carbonatados. Tomada de Blätt, et. al., 1972; en Flugel, 1982, p. 63.

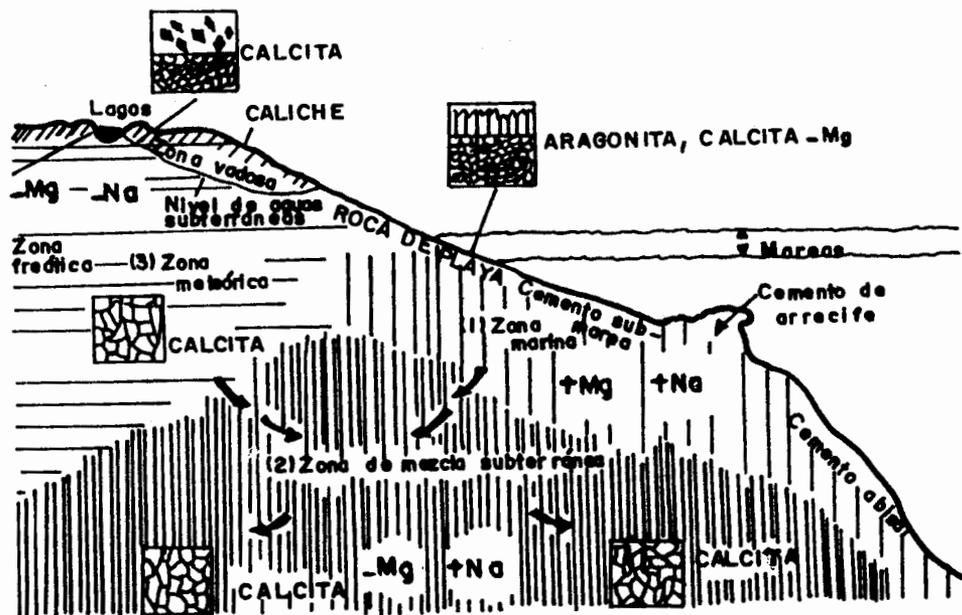


Fig. 5.2. Relaciones entre ambientes diagenéticos y formación de minerales carbonatados (Folk, 1974). Zona 1, alta en Na^+ y Mg^{2+} (zona marina); estructuras micríticas o fibrosas de cementantes de aragonita o calcita-Mg. Zona 2. Alta en Na^+ y baja en Mg^{2+} (removido por absorción dentro de minerales arcillosos o por Formación de dolomita). Tomado de Flugel, 1982, p. 64.

a.- Diagénesis submarina.

- En mares someros
- En partes profundas del océano

b.- Diagénesis meteórica (diagénesis de agua dulce).

- Ambiente vadoso
- Ambiente frático

Wilson, J. L. (1975, p. 79) Amplía un poco más los conceptos así como el número de posibles ambientes diagenéticos quedando estructurada su clasificación de la siguiente manera:

1.1.- Diagénesis en agua marina somera

a) En Lodos Calcáreos

En sedimentos carbonáticos de grano fino del Holoceno hay poca o ninguna alteración de los carbonatos, solamente una ligera compactación y rearrreglo textural tan pronto como el lodo se asienta en el fondo del mar. El cambio de densidad es de aproximadamente 80% de saturación de agua en los 20 cm superiores a 50% de agua en el espacio poroso después de que el ooze del fondo se ha asentado. El decaimiento de materia orgánica enterrada en un lodo de agua saturada, relativamente impermeable, se traduce en un ambiente reductor. Aparentemente no ha sucedido algo que tenga relevancia en el fondo marino durante los últimos 5 000 años. Las láminas delgadas de calizas antiguas muestran que normalmente no ocurre compactación adicional después de ser sepultadas en el subsuelo.

b) En Arenas Calcáreas.

- 1) El cemento que rellena los poros y circunda los granos de arena en forma equitativa puede ser precipitado como aragonita fibrosa o calcita alta en magnesio en una delgada película o cemento isopaco en forma de una palizada fina de cristales.
- 2) La roca de playa es formada como arena calcárea en la zona del frente de las olas y es cementada por aragonita y calcita- Mg, minerales que están presentes en la totalidad de los cementos marinos.
- 3) Los cristales de aragonita endurecen a los pelets y cementan los conjuntos de " grapestone" en áreas de circulación moderada de agua. Puede ser observada la formación de oolitos como un proceso de cementación submarina por la adición de agujas de aragonita tangenciales al núcleo móvil en el agua marina.
- 4) La alteración superficial de las partículas (corteza de micrita). El proceso es de relleno con carbonato micrítico de algas finas, de perforaciones de hongos y sobre los granos de arena calcárea. El proceso avanza hacia el centro del grano el cual puede ser completamente convertido en micrita. El proceso no está totalmente comprendido; es probablemente bioquímico; la aragonita y la calcita alta en Mg participan en él.

c) Cavidades Arrecifales,

Contienen forros y rellenos de aragonita y calcita alta en Mg llegan a profundidades de al menos 70 metros. Se conocen capas de drusas gruesas y de forros micríticos. Se desconoce si el car

bonato es orgánico, inorgánico o totalmente marino.

d) Cementación de Arenas.

En el contacto sedimento agua marina, se han descrito cortezas endurecidas en depósitos recientes y antiguos. Muchos de estos ejemplos pueden ser completamente marinos y representan tranquilidad en el depósito.

1.2. Diagénesis en agua Marina.

- a) Los ooze de globigerina (de 90 a 3 300m; en Bathurst, 1979) están cementados por calcita alta en Mg, pero algo de calcita baja en Mg está presente.
- b) Caliza nodular roja con incrustaciones de minerales de Fe y Mn. Se propuso un proceso de subsolución de aragonita y/o calcita para la creación de estos nódulos sobre el fondo del mar profundo. Son sedimentos comunes como depósitos batiales sobre protuberancias geosinclinales en muchos estratos jurásicos alpino-mediterráneos. Se ha descrito una solución aragonítica parcial y recementación en agua profunda,

1.3. Diagénesis por agua Meteórica en las zonas Vadosa y Fréatica.

- a) Los mecanismos de disolución y creación de huecos son los siguientes:

1.- Solución de granos de aragonita arriba del nivel fréatico o solución de anhidrita de reemplazamiento de granos carbonáticos.

- 2.- Brechación de colapso si las soluciones tienen lugar.
 - 3.- En lodos calcáreos ocurre algo de flujo de material para formar cavidades tales como las estructuras estromatactoides.
 - 4.- En lodos peloidales se tiene fábrica fenestral (estructuras ojo de pájaro) a través de la cual escapa el gas del decaimiento orgánico concomitante con la desecación.
 - 5.- Ocurre compactación-solución de arenas calcáreas cuando el agua dulce percola a través de granos disueltos en calcarenitas no consolidadas ni cementadas.
- b) Los tipos de cemento de relleno de poros son variados (todos son calcita baja en Mg).
- 1.- En arenas calcáreas: Cemento fibroso acicular; cemento de meniscos; cemento microestalactítico; granular (grueso o fino) - pervasivo en la zona freática- ; rellenos geopetales de limo vadoso; cemento anular sobre equinodermos.
 - 2.- En lodos calcáreos: Alteración de calcita baja en Mg y crecimiento de cristales de calcita granular a partir de agujas de aragonita; preservación de algo de la porosidad original, generalmente existe un decrecimiento del 50% (porosidad de empaque original normal) a 25 ó 30% cuando se forma textura cretosa.
 - 3.- Vetas de calcita: rellenos de fisura siguiendo juntas o líneas de debilidad en las brechas de colapso.
- c) Calcificación: desarrollo de micrita fina granular (quizá microespatita) con frecuencia peletoides o grumosa, con textura lami-

nar ondulante o con pisolitos concrecionales. Se observan granos micritizados y algunos remanentes de bioclastos incorporados. El agrietamiento circungranular forma brechas de varios tamaños. También aparecen partes de calcita granular gruesa o cristales poikilíticos. Se nota un color moteado alrededor de las raíces, de los calcos y del cemento acicular quizá siguiendo los contornos de hongos.

d) Cambios mineralógicos y reemplazamientos metasomáticos:

- 1) Exsolución de Mg de la estructura de las calcitas.
- 2) Formación de nódulos silíceos en antiguos niveles freáticos.
- 3) Cortezas de dolomita formadas por reemplazamiento de lodo aragonítico en superficies de exposición y capilaridad.
- 4) Dedolomitización por CaSO_4 por agua meteórica enriquecida que percola el sedimento arriba del nivel freático.

1.4. Diagénesis por Salmueras en áreas evaporíticas cerca de la superficie.

a) Procesos que preservan el espacio poroso:

- 1) Creación de textura cretosa por ausencia de cementación durante la litificación. El proceso probablemente involucra la transformación durante un gran intervalo de tiempo de aragonita a calcita granular en salmueras. Puede ocurrir directamente abajo del gradiente hidrológico de los depósitos evaporíticos.
- 2) Agrandamiento del espacio poroso por disolución y la consecuente reorientación y preservación de la porosidad por solución y reprecipitación del CO_3 local durante la dolomitización. Esto produce la textura sacarosa de la dolomía.

- b) Relleno de poros por yeso-anhidrita y reemplazamiento metasomático de calcita por sulfatos.
- c) Dolomitización en sedimentos aragoníticos ligeramente litificados debido al reflujo somero.

1.5. Aguas subterráneas connatas profundas (vagamente comprendido).

- a) Presión-solución después del sepultamiento profundo. Estilolitos; colapso de los granos bajo la carga debido a solución (oolitos deformados); posible solución de anhidrita.
- b) Procesos de cementación. Difíciles de distinguir de aquellos de la zona de diagénesis freática.
 - 1) Cementación anular sobre partículas de equinodermos, relleno final de huecos intergranulares (segunda generación de cementos).
 - 2) Cementación final de lodos calcáreos.
 - 3) Cementación de relleno de vetillas
- c) Quizá algo de dolomitización poslitificación. En tales texturas no hay evidencia de que la permeabilidad controle a la dolomitización.
- d) Desarrollo de calcita-microespatita neomórfica
- e) Reemplazamientos por anhidrita y solución subsecuente.

2. CLASIFICACION DE PROCESOS DIAGENETICOS

Para la interpretación de las microfacies es muy importante distinguir a los procesos diagenéticos ya que producen estructuras y texturas que pueden ser confundidas con las de origen primario. La diagénesis de carbonatos y rocas carbonáticas incluye a todos los procesos que involucran solución, cementación, litificación y alteración de los sedimentos durante el intervalo entre el depósito y el metamorfismo.

La cantidad de alteración relacionada con la diagénesis depende de los ambientes diagenéticos (ambientes post-depósito) que se analizaron.

De acuerdo a los factores que intervienen en el proceso de sedimentación, como en el sedimento mismo, los procesos diagenéticos pueden ser clasificados de acuerdo a Fuchbauer (1974), Milliam (1974) y Folk (1974; en Flugel E., 1982, p. 63) y se enmarcan como sigue:

2.1. Diagénesis destructiva- DEGRADACION DE CARBONATO:

Erosión biológica. Destruye a las partículas de carbonatos y substratos y crea cavidades. Los organismos que horadan en sedimentos y perforan a substratos duros son organismos destructores de carbonatos. (Véanse Tablas 5.1. y 5.2)

Erosión mecánica. Forma fracciones de grano fino y muy fino por fracturamiento y abrasión que puede destruir grandes bloques de arrecifes. La susceptibilidad a la destrucción depende de la microestructura de las conchas de organismos. En costas de alta energía, la erosión mecánica en general es lenta pero extensiva.

La disolución de CaCO_3 puede efectuarse en ambientes subsaturados de carbonatos. Los parámetros importantes que controlan esa subsaturación

Tabla 51 Construcción y destrucción de carbonatos por microorganismos epilíticos y endolíticos (Schnerder. 1976)

| | Proceso | | Significado en : | | |
|------------------------------|--|---|---|---|---|
| | | | Agua dulce | Agua marina | |
| Construcción de carbonatos | Atrapamiento y ligamiento de partículas | Los granos de sedimento son depositados mecánicamente y unidos por filamentos de algas | Formación de travertino y costras lacustres | Formación de depósitos lacustres, costras de calizas, estromatolitos y oncoides | Formación de cuerpos algaceos de supra, infra e intermarea (estromatolitos y oncoides) |
| | Cementación por CaCO_3 | Debido a que las algas asimilan CO_2 y HCO_3^- el Ph entre ellas es 10; entonces el CO_3^{2-} alcanza concentraciones altas y se puede precipitar inorgánicamente (micrita no orientada) | La calcita es relativamente comun | | Raramente aragonita debido a la presencia de Mg^{2+} o las sustancias inorgánicas impiden la precipitación |
| | Incrustación con CaCO_3 | Las algas azules, verdes y los hongos pueden incrustar sus filamentos e hifas con calcita micrítica formando estructuras en capas alrededor de tales filamentos | Unicamente calcita en agua dulce | | |
| | Precipitación de CaCO_3 con algas mucilaginosas | En colonias calcificadas de Rivularia, los cristales de calcita precipitan sobre tricomas intercalados con mucilageo algaceo | Calcita en lagos y ríos | | |
| Descomposición de Carbonatos | Corrosión biológica por organismos endolíticos | Perforaciones de algas verdes, verde-azules y rojas así como de hongos y líquenes que liberan el sustrato | En ambientes lacustres y terrestres así como en ambientes marinos | | |
| | Preparación para la disolución orgánica de la superficie de carbonatos | El sustrato liberado puede disolverse más facilmente por agua de lluvia | Particularmente en ambientes terrestres | | |
| | Abrasion biológica | El sustrato liberado es alimento de algunos microorganismos como gasterópodos equinodermos, peces, etc. | | | Particularmente en ambientes marinos |

Tabla 5.2. Erosión biológica por organismos perforadores. La destrucción de carbonatos no sólo es producida por las perforaciones de los organismos sino también por su actividad alimenticia. Los organismos herbívoros y otros que buscan su alimento entre los sedimentos (antrópodos) también contribuyen sustancialmente a la destrucción de carbonatos y la bioturbación del lodo calcáreo.

| Grupos de Organismos | E j e m p l o s | Biotipo |
|-----------------------|--|---|
| A. Hongos y Bacterias | El ataque bacterial de sustancias orgánicas produce la desintegración de los granos esqueléticos en los hongos perforadores, en contraste con la de las algas perforadoras, no depende de la luz sino de la cantidad de materia orgánica en el sustrato. Las perforaciones tienen diámetros menores de 4 μm . | Marino y no marino; aguas someras y profundas. |
| B. Algas | Las algas que hacen perforaciones en el carbonato y en las conchas de los moluscos son: las algas azul-verde, las eucarióticas verdes y, raramente, las algas rojas. La profundidad depende de la intensidad y calidad de la luz, debido al papel vital de la fotosíntesis. Se conocen algunas excepciones en las algas azul-verde. Cada especie produce perforaciones específicas. El diámetro de estas está entre 1 μm y 100 μm . Incluye la formación reciente de cubiertos de micrita y micritización. | Preferentemente en aguas marinas someras en el límite inferior de la zona fótica; con frecuencia en las zonas de intermarea. Principalmente participa en la desintegración bioerosional de cortezas calcáreas. Se conocen microperforaciones hasta a 1.6m en la interfase agua-sedimento. Pueden contribuir el desarrollo de porosidad durante el sepultamiento temprano. |
| C. Esponjas | Perforadores químico-mecánicos como clinoidae de la familia de la desmosponja. Durante el proceso de perforación se remueve el sedimento carbonatado. Ejemplo: <i>Cliona lampa</i> (intramarea), remueve cerca de 6-7 Kg/ m^2 de carbonato en 100 días. | Preferentemente en la zona más profunda de intermarea y en la de inframarea (prof. prom. 100m). Perforaciones en conchas y calizas. Destrucción de arrecifes coralinos recientes |
| D. Biozoarios | Perforaciones alargadas y ramificadas formando redes especialmente en conchas. Diámetros entre 100 y 200 μm . | Ambiente de litoral |
| E. Moluscos | Pelecípodos perforadores: Mitilidae Reciente y gastrochaenidae. Perforaciones mecánicas, menos frecuentes las químicas. | En varios ambientes marinos. Los pelecípodos especialmente en áreas someras. |
| F. | Sinpunculis y polichaetes; destrucción de colonias y corales | Marino, particularmente en aguas someras, zonas de marea y biotipos de arrecife. |
| G. Antrópodos | Cirripedia con <i>Lithotria</i> y Acrothoracicaceae | Particularmente en ambientes costeros y de marea. |
| H. Equinodermos | Equinoides principalmente regulares; destrucción de costas y arrecifes coralinos. Erosión biológica y producción de sedimentos. | Preferencialmente en la zona litoral y sublitoral; destrucción de costas carbonatadas tropicales. |

son: baja temperatura del agua, presión parcial alta de CO_2 o bajo pH e incremento de la presión hidrostática. En las zonas de mareas la disolución de carbonatos está fuertemente afectada por las fluctuaciones diarias y estacionales en la temperatura del agua en el sistema O_2 - CO_2 . Sin embargo, la intensidad de la disolución química por erosión en este ambiente parece ser relativamente baja. A la inversa, la disolución de CaCO_3 es de mayor importancia en los océanos más profundos donde la disolución es directamente proporcional a la presión hidrostática en aguas profundas y también está influenciada por la oxidación del material orgánico.

Los siguientes factores que pueden afectar la resistencia a la disolución pueden ser vistos en láminas delgadas:

- + Tipo de matriz entre bioclastos. Posibilidades: matriz homogénea o no homogénea (por ej. micrita homogénea o limolita calcárea); el tamaño de los cristales de micrita; porosidad intercrystalina visible o poros intergranulares; matriz de calcita, dolomita, SiO_2 , etc. Estos factores pueden afectar el curso de la diagénesis metabólica.
- + Sustancias orgánicas en los bioclastos o en la matriz. El decaimiento de las sustancias orgánicas puede producir un ácido destructivo y así dar mayor oportunidad a la disolución.
- + Mineralogía de los elementos de las conchas. Las solubilidades variadas de los minerales carbonatados llevan a una destrucción selectiva y a la formación de huecos.
- + Tamaño, forma y orientación de los cristales. La mayor relación superficie/volumen de los cristales elongados más pequeños incrementa la oportunidad de disolución.

+ Micro y ultraestructuras de las conchas. Conchas con poros en las paredes pueden ser más susceptibles a disolución que las conchas homogéneas.

2.2. Diagénesis constructiva- AGRADACION DE CARBONATOS

A- Isoquímica (sin cambio de la composición química de los sedimentos).

1.- Cementación: relleno de huecos primarios en o entre partículas; relleno de cavidades de solución por cementos precipitados químicamente. De esta manera los sedimentos se consolidan, la compactación es disminuida o evitada y se inicia la litificación.

a) Formación de cemento diagenético primario (cemento "A").

- A expensas de carbonatos inestables (por ejemplo aragonita en granos esqueléticos).
- Por evaporación del agua(de los poros)rica en carbonatos en la zona de supramarea.
- En el piso del océano.

b) Formación de cemento diagenético tardío (cemento "B"). Es el cemento formado después de la consolidación del sedimento o después de la compactación. El carbonato necesario puede ser generado por presión-solución.

2.- Neomorfismo. Este término fue introducido por Folk (1965, 21, en Flugel, op. cit., p. 64) como un "comprensivo término de ignorancia" para todas las transformaciones minerales en las

cuales el mineral puede permanecer intacto o ser convertido a un mineral polimorfo.

- a) Neomorfismo coalescivo. Es cuando los grandes cristales crecen a expensas de los más pequeños (es el neomorfismo de "agradación"; por ej. cambio de una concha de braquiópodo laminar calcítico a una concha de cristales ecuanes de calcita). También implica el crecimiento de pequeños cristales dentro de un gran cristal (es el neomorfismo de "degradación", por ej. en los restos de equinodermos).

 - b) Transformación (inversión) de aragonita a calcita por solución y precipitación *in situ* en un ambiente acuoso.
 - Transformación homoaxial con conservación de la forma del cristal (por ej., microestructuras esferulíticas en celenterados); algunas estructuras de oolitos; cemento "A" de calcita.

 - Transformación heteroaxial. No existe correspondencia óptica o estructural entre los cristales de calcita y aragonita. (por ej. en conchas de moluscos).

 - c) Recristalización (terminología de Folk, 1965, en Flugel op. cit., p. 65). Se refiere al crecimiento de cristales sin esfuerzos a expensas de cristales con esfuerzos del mismo mineral e incrementando las condiciones de temperatura y presión (metamorfismo).
- 3.- Proceso de disolución en los cuales el carbonato es selectivamente disuelto, por ej. en las suturas de arcilla (formación de estilolitos) ocurre porosidad secundaria.

B.- Aloquímica (cambio en la composición química de los sedimen
tos):

1.- Dolomitización.

a) Dolomitización diagenética primaria en sedimentos no liti
ficados, en ambientes evaporíticos con incremento de sa-
linidad.

b) Dolomitización diagenética tardía, después de la consoli
dación del sedimento.

2.- Dedolomitización (recalcificación): disolución de dolomita
y reemplazamiento por calcita, usualmente con influencia de
agua dulce.

3.- Disolución de Mg-Calcita y formación de calcita por lo que
las partes duras de carbonatos o cementos carbonáticos son
preservadas.

4.- Silicificación.

5.- Formación de minerales autigénicos.

Por la amplitud e importancia de los procesos anteriores es
conveniente tratarlos por separado en capítulos independien
tes.

VI. DIAGENESIS ISOQUIMICA: CIMENTACION

I. Introducción.

Este fenómeno es uno de los cambios diagenéticos más comunes. Se efectúa cuando se deposita cemento en los intersticios de los sedimentos. El cementante puede derivarse de la roca misma o de las soluciones que pasan a través de ella. La cementación puede ser contemporánea al depósito o posterior al mismo. En algunas ocasiones la cementación es función de una recristalización simultánea. Como resultado de este proceso también se reduce la porosidad y el mineral precipitado que cementa a los granos entre sí es posterior a los mismos. Los principales minerales que actúan como cementantes son la sílice (en forma de cuarzo) y la calcita (cemento espático). Otros minerales menos comunes como cementantes son la dolomita, siderita, hematita, geothita, limonita, calcedonia, ópalo, zeolitas, feldespató, anhidrita, yeso, barita, celestita, halita y minerales arcillosos.

Cuando la cementación por la sílice se produce en una arena cuarzosa, los elementos primitivos se agrandan y tienden a retomar la forma cristalográfica del cuarzo. (Fig. 6.1). En lámina delgada se distingue esta cementación porque el grano detrítico (generalmente redondeado) presenta en sus bordes impurezas (de hierro) sobrepuestas con cuarzo de neoformación. En otras palabras se dice que el cemento se deposita en continuidad cristalográfica sobre los granos detríticos. Si el cemento es mineralógicamente diferente se pueden presentar varias relaciones texturales. En el primer caso, cada poro está relleno con un cristal único, ocasionalmente, con dos o tres de esos cristales. En otras situaciones, los cristales de calcita son grandes. En un tercer caso, los granos de cuarzo están ampliamente separados en un campo de carbonato.

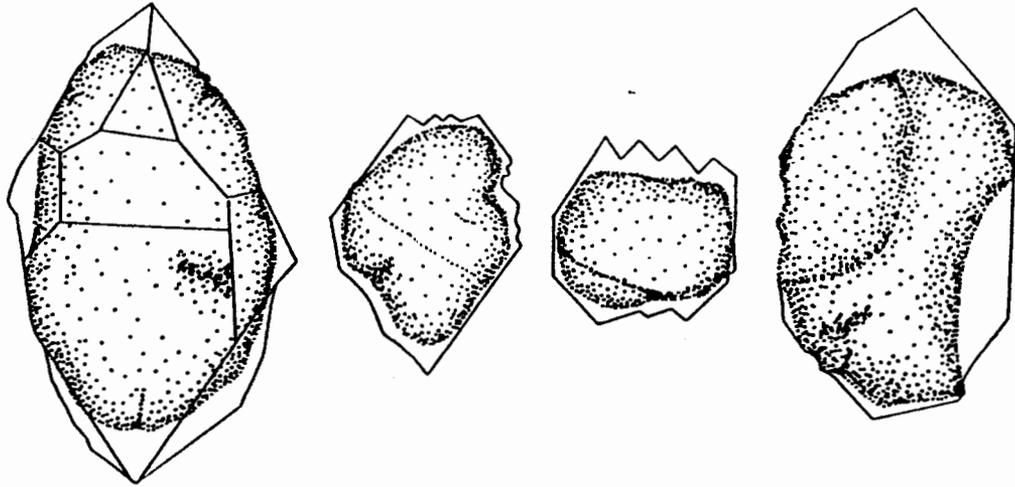


FIGURA 6.1. Cristales de cuarzo elongados por crecimiento secundario. Los contornos punteados representan los bordes originales de los granos de arena. Las líneas continuas representan el cristal reconstruido después del sobrecrecimiento. (tomado de Irving and Van Hise, 1884)

Existen diversas teorías para establecer la secuencia de depósito de varios minerales precipitados en una oquedad, sin embargo, los criterios que mejor definen la sucesión son los siguientes: los minerales precipitados primero estarán mejor formados, serán mas cuadradas y se presentarán adheridos a las paredes de los intersticios. Los minerales depositados en último término deben ocupar el espacio restante y amoldarse alrededor de los cristales formados primeramente. No obstante, hay que determinar si efectivamente esos minerales son resultado de precipitación en un hueco o son producto de reemplazo. Para esta última situación los criterios deberán aplicarse en forma contraria.

Para explicar la procedencia de los cementantes parece muy lógico adoptar la posición de Friedamn (p. 145, op. cit.) la que estipula que la remoción de material puede crear nuevos poros y asimismo puede ser la fuente de la sustancia cementante para su posterior precipitación a varios milímetros o kilómetros de distancia.

Se pueden hacer generalizaciones con respecto a los procesos y productos de cementación. Con reservas, esas consideraciones se pueden aplicar a los tres ambientes diagenéticos: 1) el subaéreo, es decir, el eogenético de agua dulce; 2) el submarino eogenético y 3) el cortical profundo o mesogenético. Las reacciones químicas y físicas en los tres ambientes están relacionadas y tienen mucho en común debido a que el principal proceso es la precipitación de una masa de cristales a partir de una solución. Entre las múltiples interrogantes sobre la génesis y emplazamiento del cementante se tienen las siguientes: ¿ Bajo qué condiciones crece el cemento?, ¿ Cómo fueron transportados los iones Ca^{2+} y HCO_3^- al sitio de crecimiento?, ¿ De dónde proviene la enorme cantidad de CaCO_3 precipitado? ¿ Es primaria la cantidad de CaCO_3 requerida y existe la compactación?. Téngase presente que las porosidades de lodos y arenas carbonáticas recientes varían entre 40 y 70% (Ginsburg, 1964 y otros; En: Bathurst, 1979, p. 415) pero en la mayoría de las calizas antiguas dicha porosidad es menor a 5%; además, muchas calizas muestran poco o nada de compactación por ajuste de empaque o fractura de granos. Se ve la necesidad de concluir que la alta porosidad primaria ha sido reducida por introducción de cemento.

La precipitación de un cemento no puede ser estudiada aisladamente ya que es solamente uno de los procesos en la complejidad de reacciones que acompañan la estabilización (litificación) de sedimentos carbonáticos. Es probable que la estabilización se logre principalmente como resultado de varias reacciones que involucran disolución y precipitación.

Queda claro entonces que el tratar separadamente a la cementación del

neomorfismo es una división artificial. Estos dos procesos causales son los miembros finales de un espectro de procesos: El tamaño de los poros en los cuales se efectúan las reacciones varía grandemente desde la cámara de un gasterópodo hasta el espacio más pequeño (en el que la precipitación y solución tienen lugar), como es el intersticio de un mosaico cristalino.

2.- RECONOCIMIENTO DEL CEMENTO EN SECCION DELGADA

No toda la calcita espática en las calizas es cemento; parte de ella es neomórfica. Este doble origen hace poner énfasis especial en la textura de la calcita espática de manera que se pueda distinguir con certeza un espacio relleno de cemento de una micrita neomórfica o de un molusco aragonítico calcitizado. La palabra cemento se toma para definir todo cemento precipitado pasivamente, es decir, cristales de carbonatos rellorando espacios que crecen adheridos a una superficie libre.

Los criterios para reconocer al cemento por su textura son:

- 1) El espato es intersticial (interpartícula) con partículas redondeadas y bien seleccionadas que están en contacto depositacional una con otra. La micrita de la cual pudo evolucionar el espato por neomorfismo de agradación es diferente y se considera improbable que haya estado en el sedimento original.
- 2) Hay dos o más generaciones de espato cuya distribución es improbable que se logre por neomorfismo de carbonato de grano fino, (fig. 6.2)!
- 3) No hay estructuras relictas tales como son vistas en el espato neomórfico.

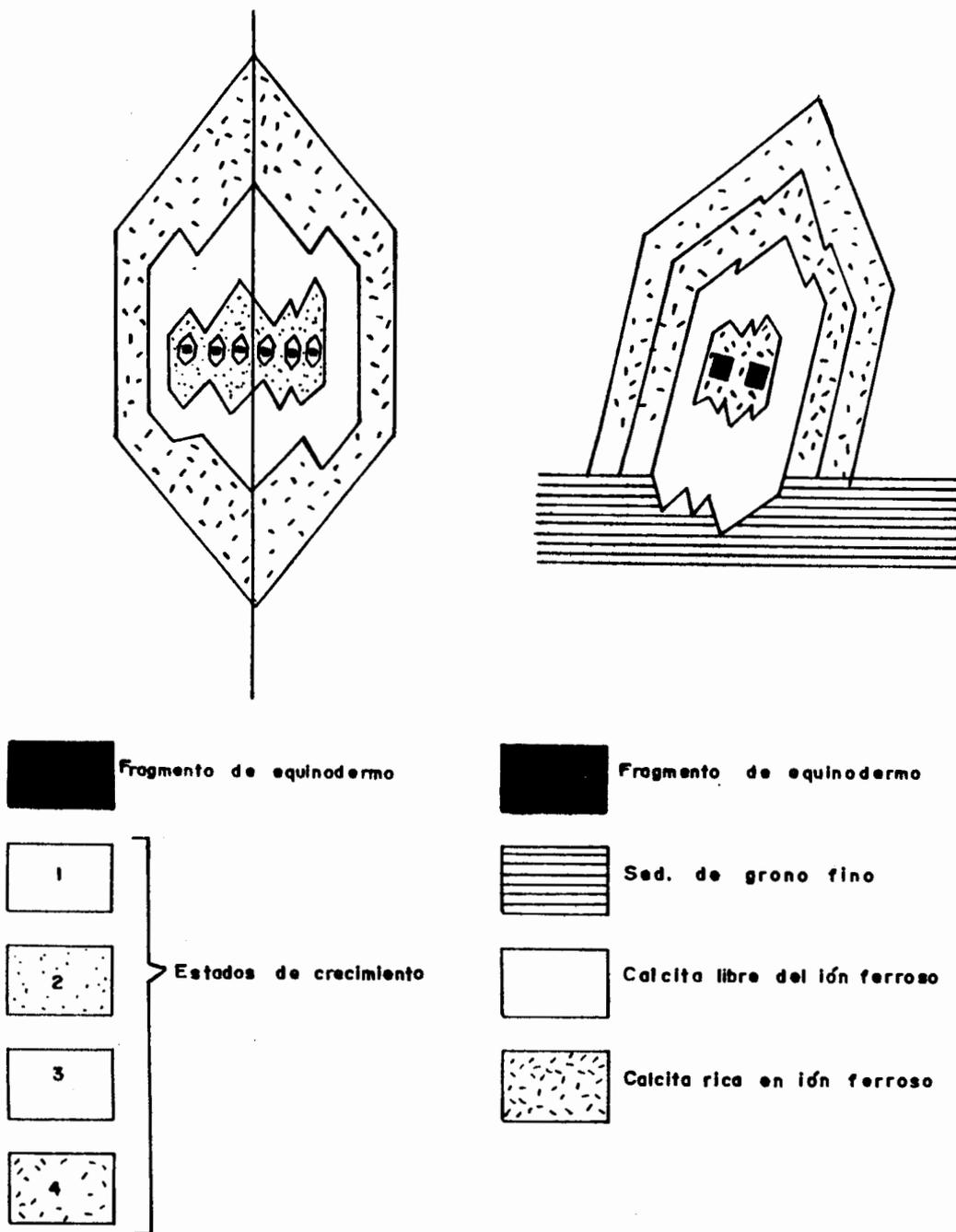


Fig.6 1. Izquierda. Representación esquemática de las etapas del crecimiento sintaxial del cemento de calcita sobre un fragmento de equinodermo. (Tomado de Evamy y Shearman, 1965). Fig. Derecha. Al igual que la figura izquierda muestra el cambio en el contenido de hierro ferroso con el tiempo. Después de un período de precipitación sin hierro, se depositó algo de lodo calcáreo en los poros restantes. La cubierta geopetal de este lodo fue enterrada posteriormente por una capa de cemento rico en hierro. El lodo suministró núcleos para muchos cristales de cemento, pero el sobrecrecimiento sintaxial sobre el equinoide continuó controlando el relleno de poros. (Tomado de -- Evamy y Shearman, 1965).

- 4) Las partículas compuestas de micrita (por ej. peloides) no son alteradas a espato.
- 5) Las coberturas de micrita sobre las partículas no son alteradas a espato neomórfico.
- 6) Micrita depositada mecánicamente; está presente pero sin alterar.
- 7) Los contactos entre el espato y las partículas son abruptos.
- 8) El margen del mosaico espático coincide con las superficies que alguna vez estuvieron libres, tales como las superficies de partículas esqueléticas o de oolitos o moldes de fragmentos de conchas aragoníticas.
- 9) El espato ocupa una cavidad que está incompletamente rellena.
- 10) El mosaico espático ocupa la parte superior de una cavidad cuya parte inferior está ocupada por sedimento interno con su cima más o menos aplanada (geopetal).
- 11) La masa del mosaico espático tiene la forma que puede esperarse de un relleno de poros o de una incrustación tal como tufa o estalactita.
- 12) Los límites intercristalinos en el mosaico están constituidos de contactos planos,
- 13) El tamaño de los cristales se incrementa hacia afuera del sub_trato del mosaico espático.
- 14) Los cristales del mosaico tienen una orientación preferida de los

ejes ópticos, perpendiculares al substrato inicial del mosaico.

- 15) Los cristales del mosaico espático tienen una orientación preferida de la forma con sus ejes mayores perpendiculares al substrato inicial del mosaico. Un ejemplo clásico son las fibras radiales en las rocas de playa.
- 16) Los mosaicos están caracterizados por un alto porcentaje de juntas enfaciales (fig. 6.3.) entre juntas triples; los porcentajes varían de 30 a 37% mientras que para el espato neomórfico varía entre 2 y 5%.
- 17) Las texturas características de espato neomórfico están ausentes.

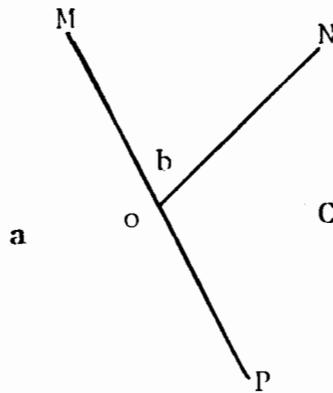


Fig. 6.3. Diagrama de la unión triple entre los cristales a,b,c.
Como MP es una línea recta esta unión triple es una junta enfacial.

Según Bergenback y Terriere (1953, en Bathurst, op. cit., p. 420) los criterios del 1 al 5 indican que la calcita espática fue un cemento. Nelson (1959, en Bathurst, op. cit., p. 420) estableció la presencia característica de dos generaciones de cemento y la improbabilidad que el lodo pudiera ser depositado con granos abrasionados (criterios 6 y 7).

Estos siete criterios conducen a: a) puede ser demostrable que la calcita nunca estuvo presente en el sedimento; b) donde la micrita está presente, su estado inalterado demuestra que no ha habido neomorfismo; c) que el contacto entre una matriz micrita neomórfica y los granos de calcarenita no puede ser abrupto; d) dos generaciones de espatita, una finamente cristalina y una posterior más gruesamente cristalina no pueden ser producidas en un espató neomórfico.

Los criterios 12 al 15 son de esperarse si los cristales espáticos han sido precipitados de una solución y han crecido adheridos a una superficie libre. Sin embargo, la alta frecuencia de juntas enfaciales en cementos comparada con el espató neomórfico así como las dos generaciones de cemento son los dos criterios más definitivos para distinguir entre dos tipos de espató.

3. TERMINOLOGIA DE TIPOS DE CEMENTOS (FIGS. 6.4. y 6.5.)

En tabla 6.1 se incluyen definiciones, génesis y sinónimos para unos pocos de los numerosos tipos de cementos carbonáticos. De acuerdo a Milliman (1974, en Flügel, op. cit, p. 72) las diferencias en el tipo de cementación aparecen en los ambientes de intermarea y submarea. En las zonas de submarea, Milliman diferencia entre tipo marino somero (A-relleno de huecos primarios y perforaciones biogénicas con sedimento interno y posterior litificación; B - cementación de partículas aisladas por cemento micríticos y fibrosos, típico para ambiente de plataforma) y cinco tipos de aguas más profundas.

En muchas calizas pueden ser vistos dos clases de cementos caracterizados por diferentes tipos de fábrica debido a que la cementación frecuen

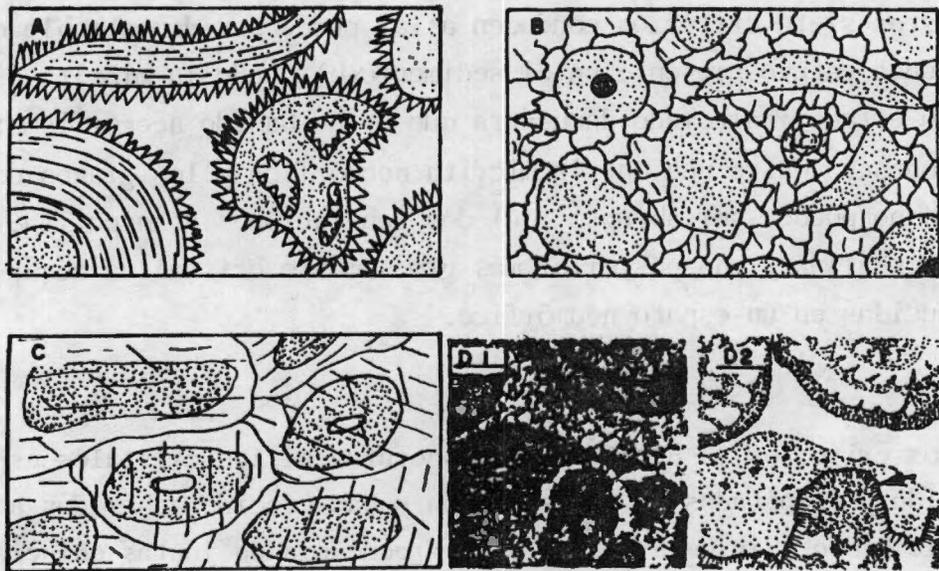


Fig.6.4. Tipos de cementos carbonatados. A. Cementos fibrosos como sobrecrecimientos sobre bioclastos. Este cemento consiste de cristales que crecen en disposición normal a la superficie, como un "cemento de drusa". Este corresponde a cemento tipo A (usualmente diagenético temprano). Los poros remanentes están rellenos con cemento B (generalmente diagenético tardío). B. Cemento granular. C. Anillo de cemento syntaxial alrededor de remanentes de equinoides, en continuidad óptica con los cristales originales. D₁ y D₂. Cristales vadosos de limo en los intersticios ligados por cementos fibrosos.

Leyenda: Puntos finos sedimento micrítico original; líneas paralelas, cementos fibrosos; puntos gruesos, limo vadosos; áreas en blanco: cemento granular. Tomado de Dunham (1969 en Flugel, 1982, p. 73).

Otra terminología para la descripción de cementos es la propuesta por Folk (1965) para calcita precipitada directamente. En la tabla 6.2 aparecen los tipos de calcita "precipitadas" normalmente.

| TIPO DE TEXTURA | FABRICAS DE CEMENTANTE CARBONATADO | | |
|--------------------------------------|--|--|--|
| | DEFINICION | GENESIS | SINONIMOS |
| 1. Fibrosa | El eje de alargamiento del cristal es perpendicular a las paredes del poro o a las superficies de las partículas; cristales aserrados; - cristales pardos. | Generalmente forma un cementante diagenético tipo A. Submarino: fibras alargadas de cemento aragonítico; fibras cortas de calcita Mg; inversión a calcita. Intermarea; cementante de calcita. Frecuentemente en aguas someras, litorales y sublitorales; raramente en aguas profundas; en rocas de playa. | A circular; espatita fibrosa; cemento palizado; cemento fibroso-radial cemento bandeado fibroso. |
| 2. Granular | Cristales anedrales a subedrales, - generalmente mayores de 10 a 60 milímetros; normalmente no hay una orientación preferencial de cristales. | Forma cemento B; normalmente se forma después de la litificación del sedimento; comúnmente después de la compactación en un medio amb. - submarino; usualmente después de la formación del cemento A; Únicamente el cemento isométrico es similar al cemento B en medios ambientes subaéreos; también, en medios ambientes marinos profundos. | Se sugirió originalmente para texturas interpartículas. Actualmente se usa como opuesto a fibroso, o como un término general; algunas veces es un sinónimo para drúsico; cemento granular. |
| 3. Drúsico | Cristales anedrales a subedrales, - normalmente mayores a 10 milímetros, el tamaño de los cristales aumenta desde las paredes de los poros hacia el centro de las cavidades; uníforme con nicoles cruzados, extinción no ondulante; los bordes de los cristales son planos; más del 50% de los cristales forma un ángulo de 180° (formando juntas encajadas) en la intersección de tres cristales; frecuentemente Fe-Ca. | Forma cemento B (diagenético tardío). Rellena el espacio libre remanente después de la cementación en medios ambientes submarinos. También se encuentra en medios ambientes marinos, someros y profundos, así como en medios ambientes subaéreos. Los cristales crecen sobre superficies libres en solución supersaturada. El cemento drúsico también se encuentra en zonas vadosas y freáticas. | Mosaico drúsico; originalmente se sugirió para cementos en poros primarios o secundarios; cemento de mosaico drúsico. |
| 4. Cemento fibroso radial | Cristales de cemento con láminas macladas, cruzadas; ejes ópticos convergentes y ejes de alargamiento divergentes en subcristales; - sobrecrecimiento perpendicular a las paredes del poro; extinción ondulante, límites intercristalinos no planares; inclusiones. | Controvertida: zona submarina o vadosa | Estructuras de espacio abierto en calizas de arrecife representan un desarrollo especial de texturas radiales. |
| 5. Cemento micrita | Cristales menores de 4 milímetros o menos de 30 milímetros. | A veces como cemento A (como calcita de Mg-criptocristalina), por ejemplo, en rocas de playa; en huecos de arrecife. Submarino: en medios ambientes con poca velocidad de sedimentación, por ejemplo Guyots. | Cemento submicrocristalino. |
| 6. Cemento de borde sintaxial. | Crecimiento sintaxial de aragonita o calcita sobre un núcleo existente; bien documentado para cristales de fragmentos de equinodermo, pero también se conoce en conchas de foraminíferos, moluscos y corales. | Desarrollo de grandes cristales ópticamente continuos sobre los cristales individuales de fragmentos de equinodermo o de conchas. - Indica una subsuperficie de agua dulce o cementación subaérea, o una cementación marina temprana. | Cemento de borde; sobrecrecimiento sintaxial; cemento de calcita sintaxial. |
| 7. Cemento en menisco | En poros intergranulares, entre, pero especialmente, debajo de las partículas. | Consiste de calcita Mg o aragonita; se origina en la zona vadosa por la precipitación de carbonato de películas capilares. | |
| 8. Cemento colgante o estalactítico. | Costras más gruesas de cemento A; en los techos de cavidades o debajo de las partículas. | Después de salidas repetidas, las gotas quedan colgando preferentemente de los techos de cavidades (medio ambiente vadoso). Esporádicamente también en la zona de intermarea o supramarea. | Drusa microstalactítica; cemento gravitacional; sinter o microsinter. |
| 9. Cemento diente de perro. | Cemento drúsico o granular con esquinas de diente de perro aserradas. | Se encuentra en medios ambientes meteóricos; - posiblemente en las zonas subaérea e intermarea. | Cemento dentado, cemento de calcita escalenoédrica. |

Tabla 6.2. Código de nomenclatura para calcita directamente precipitada.
 NOTA: El mecanismo formativo es precipitación directa (P).

| Fundamento | Forma del grano | Término | Símbolo | Término de Bathurst (1958) |
|---|--|--|-------------|--|
| Sobrecrecimiento sin-taxial (0) | Ecuante; sobre núcleos monocristalinos. | X- Sobrecrecimiento monocristalino (1) | P.E.* Om | Borde de cemento |
| | Ecuante; sobre núcleos policristalinos. | X- Sobrecrecimiento ecuante | P.E. * 0 | Cemento granular (si está entre aloquímicos). Mosaico drústico (dentro de fósiles, etc.) |
| | Hojosa - sobre núcleos policristalinos. | X- Sobrecrecimiento hojoso | P.B. * 0 | |
| | Fibroso - sobre núcleos policristalinos. | X- Sobrecrecimiento fibroso | P.F. * 0 | |
| Cortezas (C) orientada físicamente sobre las superficies. | Ecuante | Corteza ecuante | P.E. * C(w) | |
| | Hojoso | Corteza hojosa | P.B. * C(w) | |
| | Fibroso | Corteza fibrosa | P.F. * C(w) | |
| Orientadas al azar | Ecuante | X-Mosaico | P.E. * | |
| | Hojoso | Muy rara o nula; pudieran existir "mosaicos hojosos"; los "mosaicos fibrosos" probablemente no existen | | |
| | Fibroso | | | |

* Agregue el número del tamaño cristalino. Por ej. P.E.₄ Om, P. F.₂C.

X- Agregue el término del tamaño cristalino. Por ej. sobrecrecimiento hojoso fino (o sobrecrecimiento hojoso finamente cristalino).

1. Los monocristales pueden ser hojosos o más raramente fibrosos; utilice "sobrecrecimiento monocristalino hojoso". P.B. Om, etc.

(Tomado de Folk, 1981, p. 42)

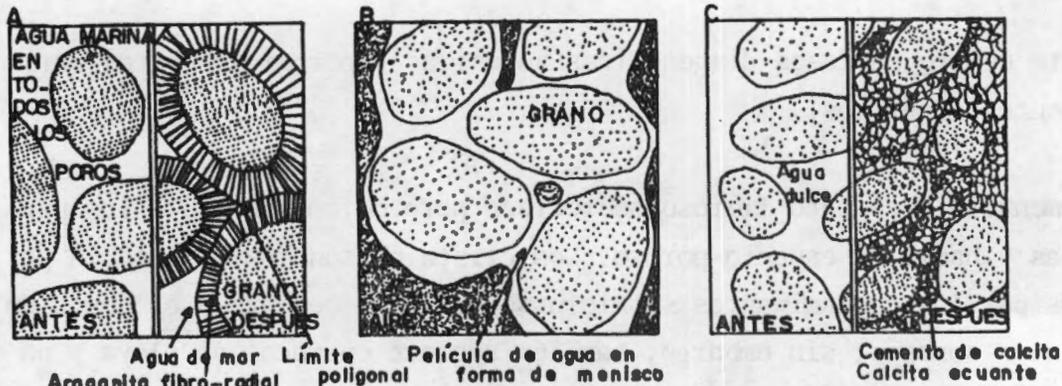
temente ocurre en fases diagenéticas sucesivas (por ej. cementos marinos y cementos freáticos).

El cemento A o cemento fibroso sobrecrece perpendicularmente a las partículas y hacia el espacio poroso. Los cristales son con frecuencia par ducos por los contaminantes submicroscópicos. El cemento A es común en ambientes someros; sin embargo, también aparece en rocas de playa y en ambientes marinos más profundos con sedimentación restringida (fosas de océano profundo, Guyots). Es común en calizas arrecifales y calciruditas y en brechas prearrecifales. Los cementos encontrados en cavidades de solución han sido atribuidos a fases de emersión (zona vadosa).

El cemento B. El relleno del espacio poroso permanece aun después de ce mentación previa. El mosaico granular o de drusas está constituido de cristales anedrales ecuanter. Se puede observar que los cristales crecen hacia el centro del hueco; en huecos grandes los cristales elongados pueden crecer perpendicularmente a la pared del poro (cemento radial-fi broso). Este tipo de cemento es encontrado en ambientes marinos (mares someros y profundos) tanto como en zonas meteóricas. Los cementos forma dos por calcita equigranular se forman en presencia de agua dulce; el cemento A no se forma. En esta clase de ambiente el cemento B está compuesto fundamentalmente por calcita ferrosa. Por su parte, el cemento A no contiene este tipo de calcita.

4. TEXTURA DE CEMENTOS CARBONATICOS COMO CRITERIOS DE FACIES

El conocimiento de los tipos y texturas de cementos es esencial para el reconocimiento de los ambientes diagenéticos mayores y para la interpre tación de la tendencia de la porosidad en las rocas carbonáticas. La fi gura 6.5 resume las características de los diferentes ambientes diagené ticos someros del subsuelo. Las etapas diagenéticas aparecen en la ta-



ZONA MARINA FREÁTICA

ZONA ESTANCADA

Procesos

1. Poca o ninguna circulación de agua entre los sedimentos
 2. Control bacterial de la cementación (?)
 3. Agua saturada en $CaCO_3$
- Productos**
1. Poca cementación excepto en microporos esquelet.
 2. Sin lixiviación
 3. Sin alteración de granos
 4. Micritización

ZONA ACTIVA

Procesos

1. Agua forzada
2. Todos los poros llenos de agua marina
3. Sin lixiviación en ambientes marinos someros

Productos

1. Agujas de aragonita
2. Aragonita fibrosa isopaca
3. Aragonita botroidal
4. Micrita - Calcita de Mg
5. Calcita Mg fibrosa
6. Seudo pellets de calcita
7. Límites poligonales
8. Cementante y sedimentos intercalados

ZONA VADOSA DE AGUA DULCE

ZONA DE SOLUCION

Procesos

1. Solución por aguas meteóricas subsaturadas
2. Producción de CO_2 en la zona de aporte de soluciones del suelo

Productos

1. Solución extensiva
2. Eliminación preferencial de aragonita si está presente
3. Formación de cavidades en calizas

ZONA DE PRECIPITACION

Procesos

1. Meniscos e escurrimiento de aguas
2. Pérdida de CO_2 por evap.

Productos

1. Cementación menor
2. Cemento en meniscos
3. Cemento colgante
4. Calcita ecuante
5. Preservación de porosidad

ZONA FREÁTICA DE AGUA DULCE

ZONA DE SOLUCION

Procesos

1. Soluc. por aguas meteóricas subsaturadas
2. Posible neomorfismo de granos inestables

ZONA DE ESTANCAMIENTO

Procesos

1. Poca o ningún movimiento del agua
2. Agua saturada con $CaCO_3$

Productos

1. Poca cementación
2. Estabilización de calcita Mg y aragonita
3. Poca o ninguna lixiviación
4. Preservación de la porosidad
5. Neomorfismo de granos de aragonita con preservación de texturas

ZONA ACTIVA

Procesos

1. Activa circulación de aguas
2. Lixiviación de la aragonita. Puede estar acompañada de reemplazamiento de calcita
3. Cementación rápida

Productos

1. Abundante cemento de calcita ecuante
2. Cemento de calcita en hojas isopacas
3. Cristales intercrecidos.
4. Cristales gruesos hacia el centro de los poros.
5. Reemplazamiento completo de aragonita por calcita ecuante
6. Sobrecrecimientos sintaxiales sobre equinodermos
7. Relativamente baja porosidad

Fig.6.4 Efectos diagenéticos en carbonatos de aguas someras.

bla 6.3.

4.1. Zona marina freática.

Se refiere a mares someros templados (menores a 100m) con sedimentos o rocas en las cuales todos los espacios porosos están rellenos con agua marina normal. Este ambiente puede ser dividido en dos zonas: a) Zona marina freática activa en la cual el movimiento de agua en combinación con otros procesos (por ej. fotosíntesis, respiración de organismos, pérdida de CO_2 , bacterias) produce cementación y b) Zona marina freática estancada en la cual el movimiento de agua a través del sedimento es relativamente lento y la cementación no ocurre.

a) Zona marina freática activa. La cementación ocurre donde las mareas, olas y corrientes son capaces de mover el agua de mar dentro de los sedimentos. El mecanismo trabaja mejor en los márgenes de la plataforma con rígidos sustratos formados por esqueletos o ligazones orgánicas (por ej. arrecifes) y en algunas barras de arena carbonática cercanas a la costa. Los cementos precipitados dominantes en este ambiente son calcita-Mg y aragonita.

El cemento de calcita-Mg forma costras isopacas sobre los granos consistiendo de cristales micríticos rómicos. El cemento de aragonita marina está típicamente presente como cristales fibrosos en una variedad de texturas las que pueden ser causadas por: el sustrato sobre el cual tiene lugar la cementación, la naturaleza de la cavidad y la velocidad de cristalización.

El principal criterio de cemento marino es la textura fibrosa.

TABLA 6.3 Etapas típicas diagenéticas de rocas carbonatadas (Lungman, 1980). La diagénesis de muchos carbonatos empieza en aguas someras marinas, en zonas freáticas y termina en la etapa 6. La emersión de calizas hacia aguas dulces de zonas vadosas puede provocar una solución adicional en aguas meteóricas subsaturadas, produciendo alguna porosidad secundaria (etapa 7). La etapa 8 representa una nueva situación bajo la superficie caracterizada por una reducción de la porosidad.

| ETAPAS | AMBIENTE | CARACTERÍSTICAS | POROSIDAD |
|---|--|---|-----------|
| 1. Depósito | Freático marino, marino somero | Depósito de bioclastos (p.ej. algas rojas, foraminíferos, moluscos, equinodermos), el sedimento contiene calcita-Mg y aragonita | 45% ± 10% |
| 2. Micritización y cementación submarina intragrano. | Freático marino | Micritización de grano por microbiota perforadora (lo que produce envolturas de micrita). Cementación menor en pequeños poros de bioclastos. No hay alteración de granos, no hay lixiviación. | 40% ± 10% |
| 3. Cementación Marina intragranular. | Freático marino activo | Cementación intragranular por aragonita y calcita-Mg. El cemento forma márgenes isopacos en todos los granos. | 20% ± 10% |
| 4. Precipitación de cementos de calcita espática. | Cambio de freático marino a freático de agua dulce | Todo el espacio de los poros está relleno con calcita ecuanter, que se engruesa hacia el centro de los poros. Pueden encontrarse calcitas hojosas así como sobrecrecimientos sintaxiales en fragmentos de equinodermos. | 10% ± 10% |
| 5. Lixiviación de aragonita y algo de calcita Mg a calcita. | Freático de agua dulce subsaturado con aragonita | La aragonita y algo de calcita-Mg se lixivian, produciendo porosidad móldica. Muchos granos de calcita-Mg se pueden neomorforizar a granos de calcita normal. | 20% ± 10% |
| 6. Recristalización final de granos inestables y micrita a calcita. | Freático de agua dulce | Cementación de toda la porosidad móldica por calcita. Las formas y texturas de los granos se pueden conservar aún. La micrita puede recristalizarse a microespatita | 5% ± 10% |
| 7. Formación de porosidad cavernosa y recristalización de micrita. | Agua dulce vadosa | La porosidad cavernosa corta tanto los granos como el cemento. Se puede presentar lixiviación selectiva de fósiles. | 10% ± 5% |
| 8. Relleno de cavernas con calcita espática. | Freático de agua dulce. | La porosidad cavernosa se puede rellenar con calcita ecuanter. | 5% ± 5% |

Para distinguir calcita-Mg marina fibrosa antigua de cemento aragonítico se utiliza la morfología del cristal. La aragonita ortoclínica generalmente tiene fibras con puntas cuadradas. Si esta forma es preservada después del neomorfismo a calcita dará evidencia de la existencia de aragonita primaria.

Otras características útiles en la identificación de antiguos cementos marinos freáticos incluyen organismos marinos (por ej. costras de algas) encubriendo los cementos, así como sedimentación interna en los cementos siguiendo perforaciones extensas. El carácter sindeposicional de cementos submarinos puede ser evidente por las múltiples generaciones de cemento encubiertas por algas, presencia de residuos esqueléticos y peloides entre varias capas de cementos y las coberturas isopacas de pequeños cristales fibrosos sobre costras litificadas de algas rotas o sobre material arrecifal litificado.

- b) Zona marina freática estancada. Ocurre poca cementación debido a que el movimiento de agua es demasiado lento a través de los sedimentos o debido a otros factores tales como la química de los fluidos que inhibe la cementación. Los sedimentos depositados en lagunas, partes más profundas de pendientes suaves de carbonatos o taludes distantes empiezan típicamente su historia diagenética en este ambiente. Puede ocurrir una cementación intragranular menor causada por decaimiento de materia orgánica, por micritización o perforación de algas y hongos.

4.2. Zona vadosa de agua dulce.

El ambiente diagenético vadoso es la zona subaérea que se encuentra entre la superficie del terreno y el nivel freático. El aire y el agua pueden estar presentes en los poros. Debido a que la zona

no está saturada de agua, ésta tiende a permanecer entre los granos por fuerzas de capilaridad o bajo los granos como gotas colgantes. La cementación está fuertemente influenciada por la frecuente humedad y/o aridez. El agua en esta zona es generalmente meteórica (lluvia) y provoca solución. Asimismo la producción de CO_2 por decaimiento de material orgánico en la zona de suelo, en la parte superior de la zona vadosa, puede también producir procesos de solución. Una vez que el agua vadosa alcanza la saturación empieza la precipitación de calcita por evaporación o por pérdida de CO_2 .

La zona vadosa puede dividirse en dos partes (Longman,1980) las cuales son: a) La zona de suelo o zona de solución y b) La zona bandeada de capilaridad o zona de precipitación. El límite entre estas zonas es gradual y puede fluctuar considerablemente, particularmente como resultado de la lluvia y dependiendo del clima.

- a) Zona de solución: Cualquier forma de carbonato de calcio puede ser disuelta en esta zona que es la cima de la zona vadosa. La aragonita es particularmente susceptible a lixivarse y tenderá a moverse junto con los granos de calcita o cemento. Puede ocurrir la disolución de calizas produciendo una gran carsticidad. En climas más moderados la solución de calizas homogéneas puede producir superficies de afloramientos con cavidades y oquedades. La única cementación que se presenta en la zona es la formación de caliche evaporítico y/o biológico en/o cerca del contacto aire-roca.
- b) Zona de precipitación, La cementación puede presentarse en la parte inferior de la zona vadosa. La morfología del cemento tiende a reflejar la distribución de agua en los poros; si el agua del poro es distribuida entre los granos en forma de meniscos, el cemento asumirá una textura de meniscos. Si el agua está pre

sente como gotas en la parte inferior de los granos, se formará un cemento "colgante". Los cementos vadosos son generalmente en forma de cristales muy finos ecuantes. Los cristales euedrales son raros. La diferencia entre cementos de agua dulce vadosa con los cementos de agua marina vadosa es que estos últimos son formados en playas marinas y están constituidos por aragonita fibrosa y calcita -Mg fibrosa o micrita (ambos cementantes puede exhibir texturas de meniscos o "colgantes").

El cemento de meniscos puede confundirse con sobrecrecimientos sintaxiales submarinos desarrollados en las superficies inferiores de fragmentos de equinodermos.

Los limos vadosos pueden dar una pauta para el reconocimiento de ambientes vadosos de agua dulce y de exposición subaérea del sedimento. El sedimento diagenético está caracterizado por los siguientes criterios:

- Sedimento mecánicamente depositado (del tamaño del limo) es encontrado en cavidades de solución, intersticios o cavidades primarias.
- Los cristales de limo difieren de los sedimentos internos ordinarios en su relación con el cemento, en su ocurrencia en huecos secundarios y en su textura.
- Generalmente la sedimentación interna es posterior a la precipitación del cemento fibroso o de drusas.
- Estos cementos muestran características de erosión interna.
- El limo vadoso generalmente está sobreyacido por cementos gra

nulares.

- El limo vadoso está compuesto de cristales simples de calcita fina (cristal de limo) o bien agregados de peletes del tamaño del limo, bien seleccionados, probablemente definidos y de sordenados- (peletes de 50 micras aprox.)
- Las partículas de esqueletos reconocibles son escasas o ausentes dentro del limo (cristales o peletes).

Se cree que el limo vadoso se formó dentro de rocas carbonáticas preexistentes y resquebrajadas en la zona vadosa de una isla o costa durante una emersión temprana (Dunham, 1969).

Otro criterio que puede ser usado para el reconocimiento de un ambiente diagenético vadoso son los pisolitos. Los pisolitos vadosos están caracterizados por:

- Granos generalmente grandes que consisten de láminas concéntricas muy finas.
- Núcleos formados por pisolitos rotos.
- Límites correspondientes a pisolitos adyacentes
- Gruesas láminas en la parte inferior de los pisolitos
- Ocurrencia de pisolitos dentro de cortezas calcáreas laminadas.
- Ocurrencia de limo vadoso entre pisolitos.
- Fuerte brechamiento de calizas pisolíticas.
- No hay bioclastos.
- No existen estructuras sedimentarias.

4.3. Zona freática de agua dulce.

Esta zona se localiza entre la zona vadosa y la zona marina freática de agua dulce. Todos los espacios porosos están rellenos con agua meteórica que contiene cantidades variables de carbonato freático; el límite inferior es gradual con aguas marinas en áreas próximas al mar. En áreas continentales la zona freática de agua dulce gradúa hacia abajo a una zona con fluidos subterráneos que pueden contener salmueras derivadas de compactación de sedimentos, deshidratación de arcilla y otros procesos. La geometría de la zona meteórica de agua dulce está controlada por la topografía, lluvia y la distribución de la porosidad y permeabilidad de las rocas.

La saturación de agua con CaCO_3 puede incrementarse tanto como el agua descienda por eso se desarrollan tres zonas de solución:

- a) Zona subsaturada: Si los patrones de permeabilidad tales como fracturas, cavidades o sumideros son aprovechados, el agua meteórica puede pasar a través de la zona vadosa sin saturarse de CaCO_3 . En la zona meteórica de agua dulce, el agua meteórica puede disolver al sedimento produciendo una porosidad mólida o cavemosa (Vuggy) la cual es similar a la de la zona vadosa.
- b) Zona saturada activa: Es característica la cementación extensiva y rápida de la parte circulante activa de la zona freática de agua dulce. El cemento calcítico es distribuido igualmente alrededor de todos los granos. El primer cemento puede nuclearse sobre los cristales, sobre la superficie de los granos y crecer hacia afuera para producir anillos de calcita isopaca hojosa. La calcita ecuante es más común que la hojosa. Los cristales

les de calcita gruesa en los centros del poro puede ser una característica distintiva de cementación temprana en un ambiente freático de agua dulce (Loycks, 1977). Se ha visto que otra de las características para reconocer ambientes freáticos de agua dulce son los sobrecrecimientos sintaxiales sobre los fragmentos de equinodermos. Estos cementos se forman más rápidamente en la zona freática de agua dulce y generalmente rodean a los granos.

c) Zona freática de agua dulce estancada. En las partes más profundas de muchos ambientes freáticos de agua dulce y en muchos climas áridos el movimiento de agua es muy lento y ocurre poca cementación. Un proceso importante puede ser la recristalización de calcita a aragonita.

Un criterio para distinguir cementos freáticos de vadosos es el contenido de fierro de dichos cementos (estimado por teñido con ferrocianuro de potasio). Las calcitas conteniendo fierro ferroso son probablemente precipitadas en la zona freática donde el agua intersticial tiene un bajo Eh. Las aguas vadosas son normalmente oxidantes y la mayoría del fierro está presente en forma férrica la cual no se sustituye por calcio. Los cambios de temperatura, presión y pH con la profundidad pueden permitir la remoción de fierro ferroso de las arcillas y la sustitución de ese hierro en la estructura de la calcita. (Oldershaw y Scoffin, 1967). Por otra parte, Burgess en 1979 planteó que sedimentos ricos en fierro también son encontrados en sedimentos laminados de algas (debido a que las algas y las bacterias concentran fierro durante su proceso de vida) y que el contenido de fierro de las aguas freáticas puede ser cambiado por factores climáticos y la influencia de vegetación.

4.4. Ambiente de zona mixta.

El límite entre el ambiente marino freático y el freático de agua dulce está marcado por agua salobre. La mezcla de agua de mar con agua dulce puede formar una solución ligeramente subsaturada con calcita y sobresaturada con dolomita. La dolomitización puede ocurrir en una zona de ambientes mixtos con buena circulación de agua (Badiozamani, 1973).

La interpretación de secuencias diagenéticas es una tarea muy compleja debido al gran número de ambientes diagenéticos y también debido a que esos ambientes influyen la historia diagenética de un sedimento. El cambio de los tipos de cemento a través del nivel freático puede ser usado para identificar paleoniveles freáticos.

Los isótopos de carbono y oxígeno así como los elementos traza pueden ser utilizados para determinar los varios eventos diagenéticos en los diferentes tipos de cemento carbonático. Todos los parámetros muestran una fluctuación rítmica en capas sucesivas de cemento. Esto refleja un cambio similar en las condiciones de salinidad durante la cementación. Los procesos de rellenos de poros pueden haber empezado en los estados primarios como un sistema semicerrado. Hasta la mineralogía original de los cementos pudo haber sido influenciada por estas fluctuaciones en la salinidad, pudiendo formarse una alternancia de capas de aragonita y calcita. La inversión y el crecimiento de los granos son los responsables de la formación de amplios cementos de calcita fibrosa dentro de un ambiente submarino restringido. La calcita granular representa el último estado de cementación (quizá a pocos metros bajo la superficie de un arrecife).

5. CEMENTACION POR DIAGENESIS METEORICA

Una cantidad suficiente de carbonatos disueltos está disponible para la formación de cemento en ambientes marinos someros y en zonas permeables (con agua dulce), dependiendo de las estabilidades de los minerales carbonatos.

Ambiente submarino: Calcita > Calcita Magnésiana (> 12% mol $Mg CO_3$) > Aragonita; Calcita con alto Mg (> 12% Mol $MgCO_3$).

Ambiente meteórico: Calcita > Aragonita > Calcita con alto Mg.

5.1. Aspectos texturales.

Las partículas de aragonita son disueltas en agua dulce ligeramente ácida; por esto se originan huecos entre las partículas (su tamaño depende de la disolución de las partículas o cemento formados primeramente) o en las partículas (su tamaño depende de la envoltura micrítica, ésta evita la disolución de la partícula total). Durante la disolución de una gran cantidad de material o de evaporitas se producen estructuras de colapso en las que la calcita es precipitada como cemento en los huecos o entre las partículas. De esta manera se forma en la zona freática cemento en drusas o granular. En la zona vadosa los espacios porosos están rellenos con aire la mayoría de las veces. Se conocen excepciones para contactos grano a grano, en los cuales los cementos se forman a partir de una fina película de agua entre las partículas (cementos de meniscos, cemento microstalactítico o cemento colgante). Generalmente, en la zona vadosa los poros permanecen abiertos y las estructuras originales permanecen intactas. En contraste, en la zona freática las

aguas saturadas o supersaturadas de carbonato precipitan cemento de calcita el cual cierra rápidamente los poros originales. Las texturas originales son destruidas esencialmente por neomorfismo, exceptuando a los bioclastos con calcita alta en Mg (por ej. algas coralinas) que se invierten a calcita sin destruir su textura original (Richter D.K. , 1979).

La diagénesis vadosa y freática puede ser reconocida por los mosaicos diferentes de calcita. El mosaico de calcita freática consiste con frecuencia de cristales gruesos (tamaño de varios milímetros) que se extienden hacia afuera de los esqueletos coralinos dentro del cemento que llevan los huecos. Por otra parte, los mosaicos vadosos son llamados textura selectiva ya que los límites de la cavidad primaria rellena sirven como límites para los cristales del mosaico de calcita. Estos dos mosaicos son resultado de dos formas diferentes de inversión aragonita/calcita en las zonas freática y vadosa. La transformación vadosa tiene lugar a través de película de agua (con espesor de micras), la aragonita empieza a ser disuelta por un lado y la calcita precipitada por el otro.

Frecuentemente, la diagénesis freática involucra el desarrollo de zonas de aragonita cretosa (de varios milímetros) entre el esqueleto coralino y el mosaico de calcita. La disolución continua de los corales deja una textura cretosa friable y produce una calcita con zonas de porosidad secundarias y cementos de calcita. Los cristales de calcita pueden tener gran dimensión y extenderse desde el coral hasta los huecos primarios, produciendo un mosaico característico denominado " cross-cutting".

La diagénesis meteórica está indicada por: los tipos de cementos (antes descritos), la existencia de horizontes de limo vadoso formados de antiguos niveles freáticos, cortezas de dolomita " subáe-

rea" y la existencia de zonas dedolomitizadas.

5.2. Precipitación del cemento

El crecimiento de cemento está controlado por diversos factores en tre los cuales están: a) influencia del sustrato, b) cambios de composición de la solución de los poros, c) aporte y distribución del CaCO_3 , d) nivel de sobresaturación de la solución y e) velocidad de las reacciones.

a) Influencia del sustrato. En los poros de un sedimento hay una variedad de sustratos sobre los cuales puede tener lugar la nu cleación del cemento. Las paredes del poro varían en mineralogía, tamaño y orientación de los cristales de que están constituidos y en el grado de pureza de las superficies. Cuando el mineral del sustrato es el mismo que el cemento, por ejemplo calcita, y es finamente policristalino (tal como la superficie de un milió lido) y limpio, pueden suponerse que los cristales en la super ficie del miliólido actúan como sustrato para sobrecrecimiento sintaxial de calcita (nucleación heterogénea o epitaxial). El crecimiento de cemento empezará en muchos puntos y dará como re sultado un mosaico de cristales. Los cristales primarios de ce mento estarán supuestamente en continuidad estructural con los cristales preexistentes en la superficie libre original. Tanto como el crecimiento continúe, la concurrencia resultará en la su pervivencia de los cristales más favorables orientados mientras que otros cesarán su crecimiento debido a que son obstruidos o sobrecrecidos por cristales sobrevivientes. Al mismo tiempo, el arreglo de los límites planos se desarrolla entre los cristales tanto como interfieren en el crecimiento de uno sobre otro. El resultado final es una orientación preferida de los ejes C y ejes mayores de forma elongada, perpendicular a la superficie

original, en una reducción en el número de cristales y en un incremento del tamaño del cristal a partir de la superficie.

Donde el substrato no es el mismo mineral que el cemento, por ej. cuando la calcita crece sobre aragonita o cuarzo, o si el substrato es sucio (con una cubierta de micrita o materia orgánica) no hay núcleo aprovechable en la superficie libre para sobrecrecimiento sintaxial de calcita. En este caso muchos cristales de calcita nucleán lentamente sobre la superficie. El resultado es un mosaico similar a aquél sobre la superficie de una calcita policristalina. Usualmente, el volumen de este mosaico en el sistema de poros es pequeño, no obstante el crecimiento lento y la rápida expansión de cristales vecinos del cementante, los cuales empezaron a crecer primeramente sobre substratos más favorables.

Cuando ambos polimorfos, aragonita y calcita, son aprovechables como substratos, entonces el cemento aragonítico crecerá sobre el substrato de aragonita y la calcita sobre el de calcita siempre y cuando la solución del poro y otros factores (al tiempo de crecimiento) lo permitan.

Cuando existan grandes cristales milimétricos (1 a 10mm) en el substrato el principio es el mismo pero la concentración de núcleos adecuados en la superficie libre se ve reducida comparada con el mosaico cristalino del tamaño de micras (-0 a 10 micras) en un miliólido. Es posible ver que los cristales de cemento son sintaxiales con los cristales huéspedes en el substrato. Un caso extremo es la partícula sedimentaria construida de un solo cristal, por ej. un crinoideo columnar o cualquier resto de esqueleto de equinodermos. Este proceso de cementación por sobrecrecimiento sintaxial es llamado por Hatch, cementación

por agrandamiento, agrandamiento secundario por Pettijohn y por Bathurst, cementación anular. El uso de la palabra sintaxial indica sobrecrecimiento de un cristal, de tal manera que el cristal original y el sobrecrecimiento forman un solo cristal más grande compartiendo los mismos ejes cristalográficos y es sinónimo con continuidad óptica, continuidad estructural y epitaxial. Esto se verá con algún detalle.

El crinoideo columnar es una estructura porosa cuyos cristales tienen una orientación del eje C paralela al tronco del crinoideo. El sobrecrecimiento sintaxial puede ser estudiado mediante técnicas de teñido de carbonatos con ferrocianuro de potasio. Esta técnica permite detectar cambios abruptos en la composición del cemento precipitado ya que una variación en el contenido de hierro de la calcita producirá una coloración azul en ésta. De otra manera (por métodos ópticos) no se podrían observar cambios en la composición de la solución que precipitó el cemento ni los sobrecrecimientos.

En la figura 6.2 (a y b) se muestra el desarrollo de un sobrecrecimiento sintaxial sobre el esqueleto de un equinodermo. A medida que los poros del espécimen se van llenando, el volumen del cemento sintaxial se incrementa y el número de caras piramidales se reduce. Sobre estas últimas el crecimiento es más rápido, siendo ésta la razón por la cual el cemento se elonga progresivamente en la dirección del eje C. Por otra parte, la orientación y la distancia entre dos núcleos de equinodermos determinarán la forma y el tipo de límites que aparecerán como consecuencia del sobrecrecimiento. Así, cuanto más corta sea la distancia entre los fragmentos de equinodermos, mayor será la disposición zigzagante de los bordes del cristal.

Evamy y Shearman (1965,1969) notaron que el volumen del cemento anular sobre el grano de un equinodermo normalmente excede al vo lumen del mosaico cementante sobre los granos multicristalinos asociados. En casos extremos el cemento sintaxial es poikilotópico, es decir, en un mismo cristal de cemento anular quedan ence rrados muchos granos policristalinos. Esta textura se produce cuando al llenar completamente un poro, el cemento se extiende cubriendo al grano policristalino grande, alrededor del cual el crecimiento del cemento es mucho más rápido que sobre un sustrato policristalino de microcristales (0-10 micras). Por último, se ha observado que el crecimiento de un cemento anular es evitado cuando la superficie del equinodermo está cubierta por micrita o cuando los poros exteriores del esqueleto están rellenos de esta misma.

- b) Cambios de composición de la solución de los poros. En muchas calizas es claro que tienen lugar cambios en la composición relativamente repentinos. El teñido de láminas delgadas con ferrocianuro de potasio produce comúnmente bandas de calcita teñida (sombras de azul) y calcita sin teñir. Entre más fuerte sea el azul indica mayor concentración de fierro en la estructura de la calcita. La aparición de estas coloraciones permite detectar antiguas caras de un cristal,

Otros métodos auxiliares para conocer la historia química del agua del poro y de los cristales son la luminiscencia y el estu dio de concreciones. En la primera se detectan cambios en la luminiscencia de un cristal producidos por la variación en la concentración de algún componente, inclusive traza, lo cual denota una variación en la composición del fluido. En la otra técnica, el crecimiento concrecional preserva tanto la historia química

del agua del poro como de la compactación del sedimento (Raiswell, 1971).

Mediante técnicas como las anteriores puede comprobarse que en muchas calizas hay más de una generación de cemento. Usualmente existen dos generaciones. Una generación se distingue de otra solamente si hay evidencia de que un intervalo de tiempo separó el crecimiento de la primera del de la segunda. El caso más simple es el de la interestratificación de un sedimento depositado mecánicamente entre dos capas de cemento. Esto puede indicar solamente un pequeño intervalo de tiempo, quizá de minutos o días. Intervalos mucho mayores (en calizas son fáciles de detectar cuando éstas han sido fragmentadas durante la compactación), la primera generación de cemento aparecerá como cristales finos sobre las superficies pre-fracturamiento mientras que las superficies de fractura estarán cubiertas por cristales más grandes de la segunda generación. Así los dos períodos de precipitación estarán separados por uno de compactación y fractura. La primera generación de cristales además de ser más pequeños son comúnmente escalenoedrales (calcita diente de perro); estas caras son preservadas bajo el sobrecrecimiento posterior de la segunda generación romboedral. Aun cuando los criterios anteriores son suficientes para evidenciar la existencia de ese intervalo de tiempo, la distinción entre las diferentes generaciones también se puede reconocer con ferrocianuro de potasio. La primera generación no se tiñe y la segunda rica en hierro ferroso adquiere un tono azul, supuestamente precipitada en un ambiente reductor de la zona freática.

Las razones para que las discontinuidades en el crecimiento de los cementos sean consecuencia del cambio químico en la solución o del intervalo de tiempo, solamente pueden ser inferidas. Así,

por ejemplo, el origen del cemento primario de cristales relativamente pequeños se atribuye a la disolución de aragonita y precipitación de calcita baja en magnesio en un ambiente subaéreo de agua dulce (Eogenético) con poca sobrecarga. El origen eogenético de un cemento primario como el descrito puede reforzarse por su edad precompactación. Si la porosidad no es obstruida durante la fase eogenética, puede pasar un lapso de millones de años antes de que una nueva fuente de CaCO_3 empiece a ser aprovechada en un ambiente mesogenético. Esta nueva fuente puede ser el carbonato liberado durante la presión - solución. Harms, Choquette y otros (1965 en Bathurst, op. cit, p. 434), han encontrado una relación positiva entre la frecuencia de estilolitos en calizas y la cantidad de cemento; cuanto más próximo es un estilolito menor es la porosidad.

Los planteamientos expuestos, y otros más, son importantes porque conducen a enfatizar que la cementación puede tener una larga historia y que los procesos eogenético (subaéreo o submarino) y mesogenético (subterráneo profundo) juegan un papel que puede tener un significado volumétricamente importantes en la litificación de una caliza.

- c) El aporte y distribución del CaCO_3 para cementación en ambientes subaéreos de agua dulce y corticales profundos. Es necesaria una clara comprensión del origen y transporte de CaCO_3 no solamente para la cementación sino también para explicar los enormes volúmenes de calizas.

Se tienen dos problemas (petrográficos) para conocer la fuente del CaCO_3 . El primero es que las calizas muestran escasas evidencias de compactación; el segundo es la alta porosidad de sedimentos carbonáticos recientes no consolidados, la cual varía

comúnmente de 40 a 70%. Se puede inferir que: (1) La cementación empieza en las primeras etapas, antes de la compactación y (2) aproximadamente la mitad del volumen en muchas calizas ha sido introducida desde afuera hacia el sedimento. Claro está, surgen enormes dificultades para explicar la disminución de la porosidad en las calizas como en el caso de la redistribución de carbonatos por disolución de aragonita y reprecipitación de calcita, proceso que únicamente incrementa cerca de un 8% al volumen de calcita, el cual no es suficiente para llenar los poros originales. Es necesario entonces buscar otras fuentes de CaCO_3 . A continuación se tratarán someramente algunas posibilidades.

Donde la parte superior de un sedimento carbonático está expuesta subaéreamente, el agua dulce que se mueve a través de él disolverá al sedimento y precipitará la solución en la parte inferior del mismo. Esto significa que si por ejemplo, una capa de 10m de espesor con una porosidad de 50% está totalmente cementada, teóricamente tuvo que tener una sobrecarga de 10m suponiendo que todos esos metros se disolvieron para producir CaCO_3 como cemento.

Las costras superficiales cementadas que se forman aproximadamente en un año por pérdida del carbonato expuesto al agua de lluvia no pueden depender solamente del aporte de CaCO_3 por disolución del sedimento sobreyacente. Debe suponerse que un gran volumen de CaCO_3 se transporta hacia arriba por flujo de fluidos como causa de la evaporación y que el agua perdida en el sistema de poros es reemplazada por acción de capilaridad.

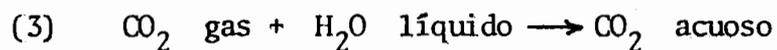
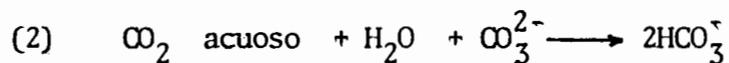
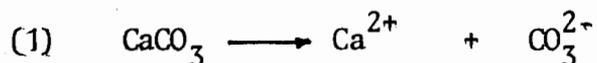
Asimismo, la presión-solución es una explicación como fuente de CaCO_3 disuelto. La cantidad de carbonato liberado en unas oospa titas soldadas por presión se calculó de medidas realizadas en sección delgada a partir de la estimación losoolitos parcialmen-

te disueltos. También se ha calculado la cantidad de sedimentos disueltos a partir de los estilolitos.

La producción de CaCO_3 es tan poca por los fenómenos antes explicados que es necesario conocer una complejidad de eventos para tratar de comprender la evolución de un sedimento carbonático, entre ellos los procesos de supersaturación.

- d) Nivel de sobresaturación de la solución. El agua de los poros se mueve con tal lentitud que se logra un equilibrio entre la superficie de las partículas y la solución debido que la velocidad de la reacción en la superficie de la partícula es rápida comparada con el transporte del fluido (Weyl, 1958). En un sedimento monomineral se cree que la solución está saturada virtualmente para los minerales componentes de las partículas adyacentes. Cambios laterales en la temperatura o en la presión causarían que la solubilidad de los productos varíe. Como la solución se mueve a través del sedimento, el sólido es disuelto en algunos lugares y precipitado en otros. Sin embargo, existe otro argumento que en un sedimento carbonático monomineral el sistema $\text{CaCO}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ es totalmente estable (Sippel y Glover, 1964 p. 1417; En Bathurst, op. cit., p. 442).

Para resolver algunas de las interrogantes que se presentan para la disolución de CaCO_3 , Weyl (op. cit.) propuso cuatro pasos:



(4) Movimiento hacia afuera del sólido de iones a través de la solución por difusión y flujo de fluidos.

Los pasos 1-3 son las ecuaciones 4 y 5 del capítulo de consideraciones químico-mineralógicas (Cap. III).

Weyl encontró en un experimento con flujo de agua a través de fragmentos de calcita que, cuando el agua saturada con CO_2 entra en un paquete poroso de cristales de calcita con la velocidad esperada en aguas subterráneas naturales, se alcanzaba el equilibrio instantáneamente y concluyó que en condiciones normales bajo el nivel freático, el agua que rellena los espacios porosos en la roca está siempre saturada con respecto a la roca. Estas conclusiones son aceptables para calcita sin Mg^{2+} o baja en magnesio. Este experimento lo llevó a cabo en condiciones de presión y temperatura uniformes. Por tanto, el paso número 4 es un factor primordial en el control de la precipitación de CaCO_3 .

Otros factores que influyen en la solubilidad de carbonatos son la temperatura y la presión, las cuales tienen variaciones propias que dependen de la profundidad (gradiente geotérmico y presión litostática). A este respecto se ha observado que el agua subterránea que fluye hacia arriba ocasiona una caída en el gradiente geotérmico en la parte superior de la formación permeable mientras que cuando el flujo es hacia abajo, la caída es en la parte inferior. No obstante, el gradiente geotérmico normal puede persistir en distancias verticales apreciables para velocidades de flujo entre 30 y 300 cm/año, rango en que se encuentran la mayoría de los flujos subterráneos. Por otra parte, el efecto del flujo vertical en los cambios de densidad de la roca han sido estimados por Sippel y Glover (1964) en flujos

de 300 cm/año para un período de 106 años dando valores de alrededor del 4%, lo cual hace pensar que dicho flujo carece de importancia en el proceso de cementación o disolución de calizas. Estas observaciones llevan a la conclusión de que la fuente del carbonato en la cementación es ante todo extraformacional.

Otra explicación más para la precipitación de cemento es la intervención de la presión parcial del CO_2 (P_{CO_2}). La reacción que puede llevar a una precipitación sustancial de cemento es la mezcla de dos aguas subterráneas cada una saturada con CaCO_3 pero con diferentes valores de P_{CO_2} .

En general se puede decir que la solución saturada de CaCO_3 que fluye lentamente a través de un sistema de poros de un sedimento monomineral, ajusta su concentración a cambios verticales en la presión y el gradiente geotérmico y no es capaz de ser agente de cementación en gran escala por lo que debe pensarse en un modelo que permita la operación de dos regímenes de transferencia de iones: (1) disolución local y precipitación dentro de una formación sin aporte exterior de carbonato y precipitación dentro de una formación sin aporte exterior de CaCO_3 y (2) el transporte de grandes cantidades de CaCO_3 entre formaciones y la precipitación de este material como cementante.

En una roca compuesta de dos minerales de CaCO_3 de diferente solubilidad, la solución no es saturada, pero tiende hacia la saturación para el polimorfo más soluble, en este caso la aragonita; en consecuencia, está supersaturada para el polimorfo menos soluble, la calcita, y como resultado nueva calcita es continuamente precipitada; lo anterior da por resultado la aparición de un gradiente permanente entre el crecimiento de calcita y la disolución de aragonita: Ca^{2+} y HCO_3^- , es decir, surge una

difusión iónica de la aragonita a la calcita. De esta manera, sin intervención externa, un sedimento primario de aragonita-calcita puede ser cambiado, por un proceso de disolución precipitación (autolitificación) a una roca compuesta por calcita primaria y calcita cementante.

- e) Velocidad de las reacciones. La velocidad del proceso combinado disolución-precipitación y la principal concentración del gradiente de concentración depende de velocidades individuales de disolución y precipitación. Si la velocidad de precipitación de la calcita excede grandemente la velocidad de disolución de la aragonita, la principal concentración estará próxima al producto de solubilidad para la calcita y la velocidad que controla los procesos será la disolución de la aragonita y viceversa. Es importante entonces conocer si estas dos velocidades son fuertemente discrepantes y, si lo son, cuál es la más rápida. Schmalz (1967, en Bathurst, op. cit, p. 447) realizó experimentos con una variedad de fases sólidas de carbonatos y encontró que la alcalinidad se incrementa en la medida en que lo hace la solubilidad: calcita-aragonita-calcita magnesiánica (con decrecimiento Ca/Mg). Asimismo obtuvo dos resultados: (1) entre más soluble sea la fase, más rápido se alcanza el equilibrio, siempre disolviéndose a una velocidad mayor que la precipitación para cualquier fase menos soluble y (2) para una mezcla de fases el estado constante de p^H fue comparable estrechamente con la fase más soluble en la mezcla. Lo relacionado con la mezcla de carbonatos es que la intensidad de disolución de la fase más soluble excede grandemente la intensidad de precipitación de la fase menos soluble; consecuentemente, la lenta precipitación de la calcita cementante limita la velocidad de los procesos diagenéticos disolución-precipitación.

La velocidad de precipitación de la calcita dependerá también de la disponibilidad de núcleos de calcita en el sedimento. Matthews, (1968) concluyó que la lenta nucleación inicial de la calcita con trola la velocidad del cambio diagenético.

En general, las explicaciones hasta ahora expuestas son relativamente complejas aunque pudieran ser más simples que en los sistemas reales, particularmente en un ambiente meteórico, yadoso o subaéreo, donde existen variables adicionales causadas por agua procedente de lluvias esporádicas, liberación de CO_2 de ácidos orgánicos por decaimiento bacterial o enfriamiento causado por cam bios en el clima; todos estos factores tienden a incrementar la disolución de carbonatos.

La cementación de una caliza por CaCO_3 derivado de la disolución de otra caliza conlleva al concepto de caliza generadora y receptora. El CaCO_3 de la caliza generadora es lixiviado para producir cemento para la caliza receptora. El porcentaje de donación de CaCO_3 dependerá de la proporción de partículas de diferentes solubilidades y de la velocidad de las corrientes subterráneas. Puede suponerse que la disolución de la caliza generadora es total, en cuyo caso la pérdida es para siempre; pero, si la pérdida es parcial, en algún tiempo posterior, la caliza generadora puede volverse receptora y sus poros pueden ser rellenos con CaCO_3 lixiviado de una nueva generadora. Podría pensarse en una caliza receptora, espe rando una segunda generación de cemento, constituida de calcita baja en magnesio; por consecuencia esta caliza nunca producirá otra vez solución casi saturada para los carbonatos más solubles y supersatu rada para cemento de calcita baja en magnesio. Las calizas monominera les no pueden ser generadoras.

6. CEMENTACION POR DIAGENESIS MARINA

6.1. Agua Somera

- a) Rocas de playa. La cementación (en áreas costeras) en climas templados y aguas supersaturadas con carbonatos causa la formación de cemento aragonítico fibroso y cemento micrítico de calcita-Mg. La precipitación del cemento puede ser causada por evaporación, variaciones en la química del agua vadosa o por procesos metabólicos de microorganismos (algas verde-azul, diatomeas).
- b) Zonas de marea. Cementación iniciada por algas verde-azul.
- c) Arenas carbonáticas. Cemento aragonítico fibroso o cemento micrítico-Mg o cemento en palizada (cemento anular) crece alrededor de las partículas de carbonato.
- d) Arrecifes. Cemento aragonítico fibroso y cemento micrítico de calcita-Mg así como cemento grueso en drusas.
- e) Areas de no-depósito, Formación de cortezas endurecidas (Hard-Grounds) por cementación de aragonita y calcita-Mg.
- f) Ambientes de salinidad incrementada. A temperaturas sobre 30°C y con hipersalinidad (Mar Muerto) se forman cementos aragoníticos fibrosos y micríticos.
- g) Ambientes restringidos. Las bacterias reductoras de sulfatos forman cementos de calcita (Mar Rojo).

6.2. Océanos profundos

La mayoría de cementos carbonáticos de mar profundo, estudiados hasta ahora, consisten de calcita-Mg criptocristalina. Se puede suponer que la cementación tiene lugar preferentemente durante períodos de no-depósito o sedimentación restringida.

La precipitación de calcita-Mg bajo condiciones de mar abierto está controlada por la temperatura. Las calcitas-Mg con más de 10 mol% $MgCO_3$ tienden a ocurrir en aguas con profundidad menor a 1000m.

Con la disminución de la temperatura del agua e incremento de la profundidad, el contenido de cemento de calcita así como la saturación de carbonatos en el agua de mar, empiezan a disminuir en el transcurso de la diagénesis en el fondo del mar, llegando a valores cercanos a los de diagénesis de agua dulce. Además, pueden ser posibles una cementación con calcita primaria baja en Mg o una rápida conversión de calcita alta en Mg a calcita en el piso del mar.

Una peculiaridad característica de todos los cementos submarinos recientes y terciarios es que no son calcita baja en magnesio sino que son calcitas ricas en magnesio. El cemento interpartícula en los fecales (en las Bahamas) es aragonita, lo mismo que en cámaras de esqueletos, en oolitos y en grapestones. Las costras de los oozes de globigerina-cocólitos, están compuestas de una matriz microcristalina (calcita) rica en magnesio, la cual ha reemplazado parcialmente a los esqueletos de aragonita y calcita baja en magnesio.

Una segunda peculiaridad de los cementos submarinos es la aparente

fuelle alóctona de CaCO_3 . Los peletes fecales cuando litifican dejan un tenue contorno y no muestran signos de disolución al haber liberado CaCO_3 . El cemento de las cámaras de foraminíferos y de horadaciones algáceas, obviamente es derivado de una fuente externa a ellas. Similarmente, en los grapestones, el cemento no está acompañado por signos de disolución en los granos. Los signos de disolución en los granos, tan característicos del ambiente meteórico eogenético, están ausentes.

Los argumentos antes mencionados y otros más, fortifican la idea de que el agua de mar sea la fuente de CaCO_3 para el cementante donde se supone que dicha agua necesita una especie de "bomba" que mantenga su flujo a través de los poros del sedimento. El flujo puede ser controlado por corrientes de marea y de viento-oleaje. Al parecer la diferencia más notable entre cementos submarinos y cementos formados por diagénesis meteórica es que los primeros son más finamente cristalinos que las texturas que han sido identificadas como cementos en calizas antiguas; por tanto, no es de dudarse que los cementantes atribuidos a diagénesis meteórica (textura calcilutítica, micritas y microspatitas) sean de hecho, cementos submarinos,

Los descubrimientos recientes (en el Golfo Pérsico) así como la ausencia de compactación en la mayoría de las calizas han incrementado la posibilidad de que la cementación submarina sea la responsable, en el pasado, de la litificación de grandes espesores de calizas. Es razonable pensar en un proceso más o menos continuo de cementación del sedimento conforme se vaya acumulando, esto es, se desarrolla una estructura rígida donde el agua de mar es la aportadora de grandes cantidades de CaCO_3 disuelto.

Resumiendo algunas de las consideraciones aquí expuestas se tiene que debido a la alta porosidad primaria de la mayoría de los sedimentos carbonatados (40-70%) y a la ausencia de compactación, es necesario explicar la reducción de la porosidad (a menos de 5%) por un proceso de cementación temprana y pensar en un suministro vasto de CaCO_3 , en un transporte altamente eficiente y de precipitación de CaCO_3 en los poros.

Para poder reconocer el cemento pueden ser muy útiles ciertos criterios texturales. Como consecuencia del crecimiento concurrente de los cristales del cemento, estos tienen contactos planos; su tamaño aumenta conforme se incrementa la distancia al sustrato encajonante. También se pueden encontrar orientaciones preferenciales. Los criterios anteriormente expuestos no son infalibles puesto que ocasionalmente se pueden encontrar en espato neomórfico, pero junto con otros criterios, conducen a una identificación precisa del cementante. No obstante, la presencia de dos generaciones de cristales y el porcentaje de juntas enfaciales son al parecer los criterios más definitivos para distinguir entre cemento y espato neomórfico.

Durante el crecimiento del cemento, la mineralogía y la textura del sustrato encajonante influyen sobre la mineralogía y la textura del cemento así como en la velocidad de oclusión de los poros por los diferentes tipos de cemento. La nucleación de los cristales de cemento involucra sobrecrecimiento sintaxial en el sustrato encajonante y formación de nuevos cristales con orientación única.

En lo referente al suministro de CaCO_3 al sistema de poros y su precipitación, en la zona freática o a mayor profundidad, se puede pensar en una mezcla de fases sólidas de CaCO_3 de diferentes

solubilidades y un flujo de fluidos; es así como se explica una transferencia adecuada de CaCO_3 desde la caliza donadora a la receptora. Una roca monominerálica pura es demasiado estable para permitir la disolución-precipitación en su sistema poroso a una escala adecuada. La disolución de aragonita y precipitación de cemento de calcita (autolitificación) así como la presión-solución, no son procesos que expliquen satisfactoriamente la cementación de la roca como se encuentra en la actualidad. Con relación a la cementación en el contacto agua marina-sedimento, la mineralogía de los cementos y la ausencia del proceso de disolución, además de otros factores, indican que la precipitación tiene lugar a partir del agua de mar que continuamente rellena a los poros. Por otra parte, experimentalmente se identificaron dos grupos de calizas; aquellas que fueron cementadas antes del fracturamiento de sus granos por compactación y aquellas que fueron cementadas después.

VII DIAGENESIS ISOQUIMICA: COMPACTACION

La compactación de los sedimentos es una reducción de su volumen expresado como una reducción de la porosidad original del sedimento. Quizá la principal causa de la compactación sea el peso de los sedimentos sobreyacentes a la capa compactada. La magnitud del efecto es una función de la porosidad, del contenido de agua original del sedimento, de la forma y tamaño de sus partículas, de la velocidad de depósito, del espesor de los estratos sobreyacentes y del tiempo. La compactación afecta a todos los sedimentos, pero los cambios más pronunciados son en sedimentos de grano fino, tales como limos y arcillas. Los minerales arcillosos se presentan como plaquillas de tamaño muy pequeño (menores a 2 micras), las cuales antes de la compactación presentan un empaque abierto aleatorio, (Fig. 7.1A) gobernado por la carga electrostática superficial que aparentemente depende de la velocidad de sedimentación y del grado de concentración de las arcillas en el agua. La porosidad inicial de estos sedimentos es muy grande (70% según Friedman, p. 145, op. cit). Durante el sepultamiento, la presión sobreyacente provoca un reajuste de las plaquillas orientándolas en los estados primarios de la compactación. (Fig. 7.1B). Siguiendo a Friedman, la pérdida de porosidad con el incremento de la profundidad, aún en lutitas, parece estar controlada más bien por procesos químicos, involucrando precipitación de cementos, que por resultado de compresión mecánica.

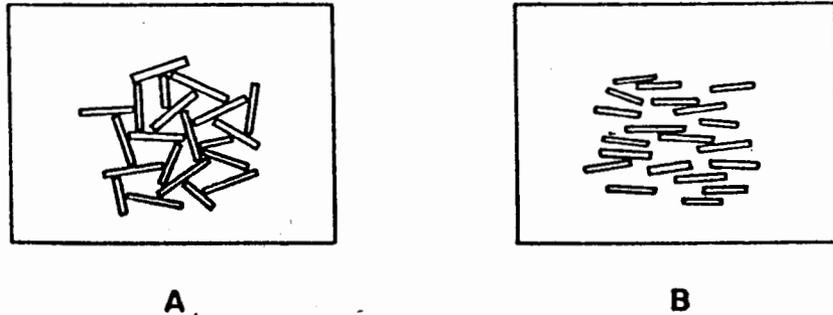


FIGURA 71 Laminillas de minerales arcillosos: A. Antes de la compactación y B. Después de la compactación. Tomado de R. H. Meade, 1966.

- Compactación de carbonatos

Los sedimentos carbonáticos son sorprendentemente menos sujetos a la compactación de lo que podría esperarse. La sepultación de estos sedimentos responde más a los mecanismos de presión-solución que a los de reajuste físico o trituramiento de las partículas.

Estudios realizados en calizas han revelado que la mayoría de las partículas, incluyendo a las del lodo calcáreo, no han sido deformadas, apartándose del comportamiento general de las partículas de grano fino: el de compactarse en gran escala tal como ocurre en las arcillas. Se ha observado, por ejemplo, que muchos lodos calcáreos empiezan a ser peleletizados en la zona de depósito por la acción de organismos sin que los peletes muestren evidencia de haber sido aplastados.

Para explicar esa casi ausencia de compactación en las calizas muchos investigadores creen que los lodos calcáreos se compactan muy poco debido a una cementación temprana (Bathurst, 1979, entre otros) o bien, debido a la dolomitización (Manus, 1975). Las evidencias apoyando este punto de vista son diversas pero quizá la más persuasiva sea la presencia de delicadas conchas sin triturar o completas embebidas en muchas calcilutitas; aunque el lodo calcáreo recién depositado sufre una pérdida temprana de agua, aparentemente retiene su alta porosidad.

Sin embargo, hay evidencias contrarias para el problema de la compactación. Terzaghi (1940, en Pettijohn, p. 369) llamó la atención sobre los echados anómalos (sobre-empinados) de las capas que flanquean a los arrecifes, los que atribuyó a la mayor compactación de esas capas comparadas con el núcleo arrecifal. Biggs (1957, p. 23, en Pettijohn, p. 369) notó que delicadas formas fosilíferas fueron preservadas en los nódulos de pedernal mientras sus contrapartes en la caliza huésped fueron

trituras. Esto lo atribuyó a una silicificación (pedernal) anterior a la compactación del lodo.

La compactación se refiere a cualquier proceso que disminuya el volumen de la roca. Entre estos se incluyen: los procesos mecánicos que disminuyen el volumen de un grano simple (deformación del grano); los que producen un empaquetamiento más cerrado de estos (reorientación), y los de presión-solución que disminuyen los volúmenes de los granos y de los minerales del cemento.

Muchos carbonatos sufren relativamente poca compactación o solamente son afectados por compactación en un estado de sepultamiento profundo. Datos experimentales muestran que las arenas carbonáticas necesitan una sobrecarga litostática mayor a 1000m de espesor para empezar a ser compactadas mientras que se necesitan incrementos exponenciales de presión para la compactación de lodos calcáreos.

La estimación del grado de compactación de calcilutitas o calcarenitas es difícil por la gran diversidad de variables clave que pueden influir sobre la conducta de los sedimentos. La compactación de calcarenitas (arenas carbonáticas) puede ser afectada por factores como:

- Volumen de sobrecarga.
- Duración de la tensión de sepultamiento.
- Presión del poro.
- Química del agua de los poros (entre mayor sea el grado de subsaturación con respecto a CaCO_3 menor es la cantidad de sobrecarga necesaria para causar presión-solución intergranular-intragranular).
- Contenido de arcilla de los carbonatos.
- Diagénesis pre-compactación (cementación temprana y dolomitización).
- Tamaño de grano.
- Mineralogía del grano.

Los criterios comunes para el reconocimiento de la compactación en Grainstones y Packstones son:

- Rotura de granos.
- Flexión plástica y colapso.
- Fragmentación de valvas intactas o conchas simples (ostrácodos, braquiópodos).
- Colapsamiento y telescopio de conchas.
- Masa de granos esqueléticos frágiles entre los granos resistentes a la compactación (fragmentos de briozoarios entre equinodermos).
- Rotación de granos (visto en fábrica geopetal rotada).
- Texturas de arrastre (debido a la reorientación y "estilolitización") con los granos elongados mostrando alineamiento paralelo o subparalelo a los granos resistentes a la compactación.
- Presión -solución intergranular en el contacto entre los granos (microestilolitos planares circunidénicos).
- Truncamiento de granos por granos adyacentes.
- Interpenetración de granos.
- Granos densamente empacados (sobrepacamiento) formando una estructura masiva casi sin espacio intergranular.

Muchos de estos efectos son también observados en arenas carbonáticas incipientemente compactadas (por ejemplo, rotura de granos, empaque sobrecerrado). Por otra parte, la escasez de partículas deformadas no puede ser usada como buena evidencia únicamente de compactación débil debido a que las conchas frágiles pueden resistir altas presiones si están incluidas dentro de una matriz plástica (Pray, 1960). Lo anterior se ha visto mediante pruebas de compresión en varias mezclas preparadas con varias proporciones de oolitos calcáreos, los cuales permanecen sin deformación, encontrándose que existe una relación lineal entre el incre

mento en la proporción de lodo calcáreo y la proporción de oolitos no deformados (Friedman et, al., 1979). De aquí que los oolitos y los fragmentos de concha permanezcan sin trituración o deformación en calizas micríticas aunque el carbonato original haya sufrido significativa compactación.

Se han hecho intentos para cuantificar la compactación en grainstones. Los efectos principales medibles en la compactación de arenas carbonáticas son dos: 1) incremento en el porcentaje del volumen de granos, comparado con el sedimento original no compactado y 2) incremento en la proximidad de los granos como reflejo del incremento del número de granos por unidad de volumen, los cuales tienen contactos entre sí. Se han propuesto varios índices para medir la compactación: El índice de densidad de empaque (Coogan, 1970), el índice de empaque (Mason, 1951) y el índice de compactación (Coogan, 1970). Sin embargo, no se conocen resultados concluyentes a este respecto.

VIII. DIAGENESIS ISOQUIMICA: NEOMORFISMO

1. Procesos Neomórficos.

Folk (1965) propuso el término neomorfismo para abarcar todas las transformaciones de un mineral a un polimorfo, sin incluir los minerales formados en el relleno de poros. En su definición la condición es que los nuevos cristales tengan alguna variación en cuanto a forma o tamaño con respecto a los preexistentes. De esta manera, los cristales más antiguos pueden haber sido consumidos gradualmente siendo ocupado su lugar simultáneamente por cristales nuevos del mismo mineral o por un polimorfo (Figura 8.1).

De hecho, neomorfismo abarca a dos procesos *in situ*: (A) Transformación polimórfica y (B) Recristalización. El término es útil debido a que puede ser usado cuando cierta textura de carbonatos ha sido modificada *in situ*, pero se desconoce si la transformación polimórfica, o la recrystalización o ambas estuvieron involucradas. El uso de este término también permite la utilización de la palabra recristalización para conservar el sentido restringido de la misma, es decir, el proceso que afecta a una especie mineral inalterable.

El concepto de neomorfismo es muy amplio e involucra a muchos procesos, aunque algunos de ellos sólo se han llevado a cabo parcialmente en la diagénesis de carbonatos. Por ejemplo, no se conoce evidencia de que la transformación polimórfica en seco se haya efectuado en un dominio diagenético submetamórfico. A continuación se enlistan los procesos neomórficos más importantes; se han incluido algunos que aparentemente no son diagenéticos pero esto se debe a que no existe un profundo conocimiento del alcance de la diagénesis:

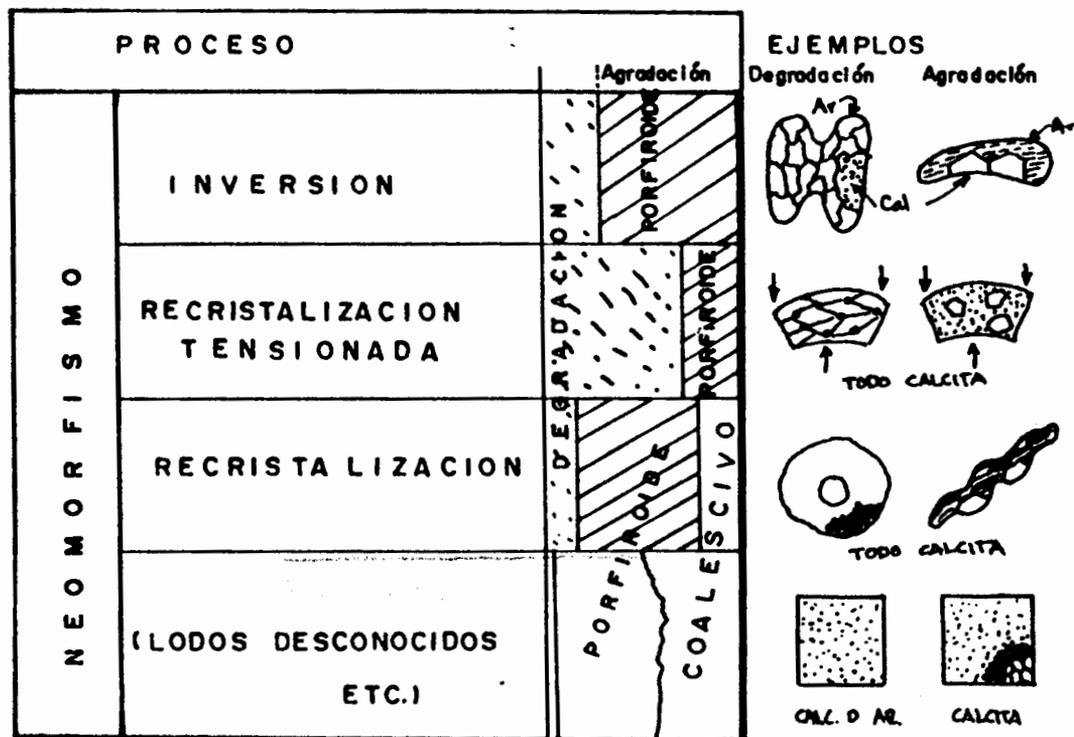


Fig.8.1. Tipos y ejemplos de neomorfismo. El sombreado con rayas indica la abundancia relativa estimada. En el neomorfismo degradante el tamaño de los cristales decrece, mientras que en el neomorfismo agradante puede ser porfiroide o coalescivo. En el proceso de inversión los parches de calcita se muestran reemplazando esqueletos de aragonita; el tamaño de los cristales puede ser más fino o más grueso que los originales. En la recristalización tensionada los cristales ecuanes aparecen reemplazando una fábrica original - tensionada. En los lodos, la calcita gruesa (microespatita) está en crecimiento coalescivo. (Tomado de Folk, 1965, p. 23)'

- A. Transformaciones polimórficas (inversión de Folk)
- a) Transformación seca, *in situ*, de aragonita a calcita (inversión en estado sólido). Desconocida en diagénesis de carbonatos.
 - b) Transformación seca, *in situ*, de calcita a aragonita (inversión en estado sólido). Desconocida en diagénesis de carbonatos.
 - c) Transformación húmeda, *in situ*, de aragonita a calcita. Común en diagénesis de carbonatos.
 - d) Transformación húmeda, *in situ*, de calcita a aragonita. Desconocida en diagénesis de carbonatos.
- B. Recristalización. (La mineralogía permanece inalterable durante la reacción, exceptuando la reacción calcita rica en magnesio → calcita baja en magnesio).
- a) Recristalización primaria. Seca, en estado sólido, desconocida en diagénesis de carbonatos; restringida a un ambiente metamórfico (recristalización degradante de Folk).
 - b) Crecimiento de granos. Seco, en estado sólido. Desconocido en diagénesis de carbonatos. Restringido a un ambiente metamórfico. (Neomorfismo agradante de Folk).
 - c) Recristalización húmeda. Probablemente de importancia en diagénesis de carbonatos, solamente en los estados tardíos de neomorfismo agradante donde los cristales de calcita están creciendo a expensas de otros cristales de calcita.
- C. Neomorfismo agradante. Es el proceso por el cual un mosaico de carbonato finamente cristalino es reemplazado por un mosaico más grueso.

so (espático). Es un proceso complejo que combina a algunos de los procesos in situ mencionados anteriormente, esto es, transformaciones polimórficas y recristalización.

En la definición de Folk se excluye la disolución pasiva y la precipitación, sin embargo, ambos procesos están inevitablemente involucrados donde una micrita porosa es reemplazada por un espato neomórfico.

Este último término se emplea aquí para definir un espato que ha sido formado por reemplazamiento in situ de un mosaico finamente cristalino.

Como algunos de estos procesos ya se han visto en temas anteriores y otros se verán más adelante, este capítulo se restringirá a la recristalización y al crecimiento de espato neomórfico.

2. - RECRISTALIZACION

Este proceso involucra a cualquier cambio de la textura de un mineral o sedimento monomineral. El mineral es el mismo antes y después de la reacción. Pueden efectuarse tres posibles cambios involucrando: (1) Volumen del cristal, (2) Forma del cristal y (3) Orientación de la estructura del cristal.

2.1. Recristalización Primaria

Es un proceso en seco que actúa durante el reordenamiento de un sólido cristalino deformado como podría ser una estructura cristalina que ha sido deformada plásticamente en frío por curvamiento o por doblamiento. El núcleo del nuevo cristal sin tensión se forma

en o cerca del contacto entre cristales tensionados o en los planos de deslizamiento. Estos nuevos cristales crecen hasta que el antiguo mosaico cristalino ha sido reemplazado por un nuevo mosaico relativamente libre de esfuerzos con un tamaño de grano casi uniforme.

Voll (1960, p. 517) encontró en sus observaciones microscópicas parches de calcita micrítica en crinoideos columnares de una caliza británica. Estos fueron atribuidos a recristalización primaria ya que los esqueletos de equinodermos contienen comúnmente algo de micrita que pudo haberse infiltrado en los poros como un sedimento, o haber sido precipitada en los poros como cemento de grano fino, o bien haber evolucionado por micritización de las algas. Debido a tantas hipótesis sólo es posible concluir que la micrita en los granos de equinodermos ha crecido por recristalización primaria si está restringida a la proximidad de límites intercristalinos o planos de deslizamiento o a partes fuertemente deformadas de un cristal (como en mármoles). Folk (1965, p. 23) denomina a la recristalización primaria como recristalización degradante.

La recristalización primaria que cuenta con suficiente evidencia es por ejemplo de la Cadena Armoricana al SE de Eire en donde la textura característica se ha observado tanto en calizas fuertemente deformadas como débilmente deformadas (consideradas comúnmente como no deformadas). Cerca de un 80% de la caliza mencionada parece haber sido recristalizada a un mosaico de calcita con tamaños entre 5 y 15 micras, sensiblemente menores al tamaño original. Este mosaico tiene, por ejemplo, crinoideos columnares reemplazados, entre otros.

La razón para concluir que el crecimiento del nuevo mosaico en tamaño de micras es el resultado de recristalización primaria, es que

dicho mosaico está alineado a lo largo de fracturas de cizalla dentro de grandes cristales de calcita que están deformados y entre los contactos de maclas laminares. De acuerdo con Wardliaw (1962; en Bathurst, op. cit, p. 478) el mosaico ha reemplazado a los crinoideos columnares por lo cual puede decirse que un gran cristal ha sido reemplazado por otros más pequeños debido a la recristalización. Es conveniente aclarar que la presencia de micrita o microespatita dentro de un cristal esquelético no es por sí mismo evidencia suficiente de recristalización por disminución de grano puesto que es necesario demostrar primero que la calcita finamente cristalina (supuestamente secundaria) no ha sido depositada como sedimento o como producto de micritización de algas. Así mismo se debe comprobar que los cristales preexistentes fueron verdaderamente más grandes que sus reemplazantes. También es importante tomar en cuenta el tamaño normal original de los cristales del esqueleto, especialmente en algas coralinas las cuales supuestamente sufrieron disminución de grano.

2.2.Crecimiento de Grano.

Se refiere a un estado de cristalización que sigue a la consumación de la recristalización primaria en que algunos nuevos cristales no tensionados continúan creciendo a expensas de sus vecinos. Este proceso se realiza en seco, en estado sólido.

Este término fue introducido para describir la conocida alteración de micrita a espatita. Según Bathurst (op. cit.) el crecimiento de grano no se realiza como proceso seco ya que casi siempre existe demasiada agua (la cual juega un papel importante). Además, el desarrollo de aparentes caras cristalinas en los nuevos cristales secundarios no corresponde a un proceso seco ya que los bordes de éstas están bien definidos y no tienen límites cristalinos curva-

dos que son característicos del proceso en seco. Por último, este autor remarca que el crecimiento en seco corresponde al ámbito del metamorfismo y no al de petrología sedimentaria.

2.3. Recristalización Húmeda.

Existen texturas carbonáticas que demuestran ser el producto de cambios diagenéticos sin cambios en la mineralogía lo que parece ser raro. Sin embargo, en los estados tardíos de crecimiento de espato neomórfico se ha observado un crecimiento de calcita a expensas de calcita durante la migración confinada en un mosaico de calcita. Las texturas de calcita primaria en los esqueletos son particularmente estables durante la diagénesis y la mayoría de los cambios texturales tienen un elemento importante de transformación polimórfica. También es obvio que muchos cambios diagenéticos en sedimentos carbonáticos involucran algún intercambio de iones Mg^{2+} (u otros) y sería aventurado atribuir estos cambios a un simple proceso.

3. NEOMORFISMO AGRADANTE: CRECIMIENTO DE ESPATO NEOMORFICO

El neomorfismo agradante es el proceso por el cual los mosaicos de cristales más finos son reemplazados por cristales más grandes del mismo mineral o su polimorfo, *in situ*, es decir, sin la formación intermedia de porosidad visible. El proceso incluye la alteración diagenética común de micrita o textura esquelética del tamaño de micras a calcita espática. El término "neomorfismo agradante" se utilizará para cualquier reemplazamiento espático de un mosaico cristalino, cualquiera que sea su índole. De acuerdo con Cullis y Schlanger, el crecimiento neomórfico de espato se inicia en el sedimento parcialmente consolidado. En consecuencia, el proceso no es solamente de recristalización sino que involucra también en sus estados primarios, la transformación húmeda de arago

nita a calcita y alguna disolución-precipitación pasiva.

El cambio diagenético visible más relevante que tiene lugar en la evolución de una caliza es el incremento en el contenido de espatita. Este incremento se concibe como un proceso de crecimiento de espato secundario por reemplazamiento, *in situ*, de CaCO_3 preexistente del tamaño de micras sin la formación de cavidades pasivas. La calcita del tamaño de micras puede provenir entre otros de lodos de aragonita acicular, de las paredes o caparazones de moluscos o foraminíferos, de una micrita compuesta de una mezcla de fases de carbonatos sólidos o de cualquier otra textura del tamaño de micras. El proceso de neomorfismo es mejor conocido en calizas del carbonífero en donde se ha observado a calcita secundaria reemplazando directamente a las texturas primarias del tamaño de micras, por otra parte, la relación entre el tamaño de los cristales primarios y el crecimiento de espatita neomórfica en calizas cenozoicas no se conoce en detalle pero se analizará a continuación.

3.1. Texturas de espatita neomórfica

Ciertos mosaicos de cristales de calcita del tamaño de micras, anteriormente continuos, están ahora interrumpidos tanto por calcita espática (del tamaño decimicra-centimicra), o por un borde sintaxial sobre esqueletos huéspedes tales como granos de equinodermos o braquiópodos. El material original del tamaño de micras incluye carbonato no consolidado como ooze, peloides, paredes de foraminíferos, moluscos, algas calcáreas, oolitos y otros materiales de cristales micríticos.

3.2. Texturas de calcita espática.

Las texturas conocidas de espato neomórfico listadas a continuación están basadas principalmente en estudios de calizas carboníferas y

otras pre-terciarias.

- 1) Diámetro de los cristales (máximo aparente en sección delgada).
Los rangos varían arriba de 4 micras. Son comunes los diámetros de 50 a 100 micras aunque existen diámetros mayores.
- 2) El contacto entre material inalterado (de tamaño de micras) y espato secundario es generalmente abrupto, pero también puede ser tan gradual que el límite entre los cristales grandes y finos es imposible de definir.
- 3) El tamaño de los cristales en el espato varía irregular y aisladamente de lugar a lugar. En esto se diferencia del cambio vectorial regular del tamaño de los cristales en cementos y del tamaño relativamente uniforme, bien seleccionado, del cemento anular. Los porfirotopos son excepcionales, sin embargo, es posible hablar de un espato neomórfico porfiroide o de un espato neomórfico equigranular (Figura 8.4).
- 4) Estructura radial fibrosa. En algunas calizas británicas existe un arreglo aparente de formas cristalinas radiales o fibrosas, como masas estelares subesféricas de espato que ocurren libremente diseminadas en ciertas pseudobrechas, y que no deben ser confundidas con algas calcáreas.
 - a) El centro de cada masa estelar consiste de microespato equigranular de tamaño de decimicras,
 - b) La masa central está rodeada por cristales elongados más grandes con sus ejes mayores radialmente distribuidos.
 - c) Muchos de los cristales elongados se agudizan hacia el centro

de la estructura estelada, La apariencia general es de una esfe

- rulita poco desarrollada con un núcleo de un mosaico equigranular,

- 5) Los contactos intergranulares en las espatitas británicas varían de curvados a ondulantes. Los contactos planos (típicos del cemento) son poco comunes. En la estructura estelada los contactos intercristalinos son comúnmente planos. (figura 8.2)

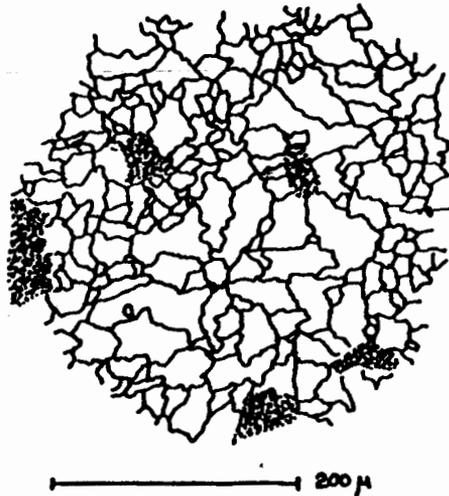


Fig.8.2. Parches relictos de micrita (punteada) en espatita neomórfica. Dibujada de la imagen de un microproyector. Caliza carbonífera, Igleton, Yorkshire. (Tomado de Bathurst, 1971, p. 485).

- 6) Embahiamientos, Algunos cristales grandes en las márgenes de las masas espáticas, embahían a la micrita detrítica adyacente. Muchos de estos embahiamientos son de lados aplanados (dentados), Comúnmente aparecen vestigios de mosaico (de 0-10 micras) como hilillos o madejas en el espato. A veces las conchas de fo

raminíferos y otros fósiles han sido tan sustituidas por espato que sólo aparecen vestigios aislados de conchas. No obstante, esas partes aisladas conservan su orientación original. En general, el espato neomórfico atraviesa texturas más antiguas, aún teniendo la forma de vetillas.

- 7) Vestigios flotantes: materiales (de 0 a 10 micras) como manchas de micrita, paredes esqueléticas, peloides, etc, están totalmente rodeados - en tres dimensiones - por espato. El reconocimiento de los granos flotantes es difícil debido a que sus formas son muy variables (figura 3).



Figura 8.3, Siluetas de granos arenosos esqueléticos en contacto tridimensional. Preparada por esparcimiento sobre un medio fundido. Dibujada de la imagen de un microproyector (Tomado de Bathurst, 1971,p.485).

- 8) Calcitización de conchas de moluscos. En algunas calizas cenozoicas las estructuras esqueléticas originalmente compuestas de aragonita o calcita alta en magnesio, de 0 a 10 micras) están atravesadas o totalmente reemplazadas por espatita. Las características de estas texturas son las siguientes:

- a) La pared de una concha del molusco está ocupada parcial o totalmente por un mosaico de espatita.
- b) Los cristales de espatita varían en diámetro aparente máximo principalmente de 10 a 300 micras cuando son equiaxiales. Los cristales elongados tienen en sus ejes mayores dimensiones de más de 500 micras.
- c) Los cristales más pequeños están comúnmente, pero no invariablemente, concentrados en las márgenes de la pared de la concha.
- d) Los contactos intercristalinos son ondulantes, suavemente curvados o esporádicamente planos.
- e) Las juntas triples con un ángulo igual a 180° (juntas enfaciales) son raras.
- f) En muchas paredes de conchas rellenas con espatita, aparece un arreglo lineal de inclusiones (restos de matriz orgánica) cortando el mosaico de calcita a través de los límites intercristalinos. Los arreglos lineales de límites intercristalinos también ocurren. Estos patrones lineales semejan las paredes de conchas de moluscos inalterados. Donde el espatita ha reemplazado *in situ* la calcita radial-fibrosa de cavidades oolíticas que pierden su matriz orgánica, no hay vestigios de esa textura en el espatita.
- g) En algunas paredes de moluscos, el espatita es pardo pálido y pleocroico, lo que parece estar relacionado a inclusiones de materia orgánica residual.
- h) Algunos cristales de espatita tienen extinción ondulante. Un cristal de 150 micras de longitud puede tener un rango de án-

gulo de extinción de 10° . A veces la extinción ondulante está relacionada a la forma de la pared de la concha.

i) En algunas paredes los cristales tienen una elongación preferencial, perpendicular a las márgenes de la pared.

j) Comúnmente, donde las conchas alteradas han sido rotas durante la compactación, si se juntaran esas partes separadas formarían una estructura cristalina continua. Esto significa que el crecimiento del espato sucedió antes de la fractura por compactación.

9) Aragonita neomórfica en esqueletos aragoníticos. Algunas estructuras esqueléticas aragoníticas han sido reemplazadas por aragonita espática. Se ha informado que la aragonita primaria fue distorsionada en el proceso (Tebbutt, 1967 en Bathurst, op. cit, p. 489) y que los restos de la estructura primaria en el espato neomórfico han sido rotados o desplazados de su posición original. Por otra parte, donde los cristales grandes de aragonita alcanzan la parte exterior de la pared, se extienden más allá de la superficie original.

10) Cuantificación de juntas triples. Los moluscos calcitizados de algunas calizas británicas muestran que pocas de las juntas triples tienen un ángulo de 180° . Los porcentajes de juntas enfaciales para conchas de moluscos calcitizados y manchas espáticas posteriores a la micrita varían de 3 a 5% (en 7 muestras) comparadas con el 30 a 73% para el cemento calcítico.

11) Sobrecrecimientos sobre cristales del cemento. Se ha mostrado que el reemplazamiento de texturas esqueléticas (de 0 a 10 micras) por espatita sucede tanto en bionmicritas como en biospatiti

tas. En algunas calizas, los cristales del cemento espático se extienden sintaxialmente hasta la textura (de 0 a 10 micras) de un aloquímico peloidal o una pared esquelética. Así, un simple cristal de espato puede tener un doble origen; la parte más antigua pertenece al cemento y la parte más joven al reemplazamiento neomórfico de alguna textura pre-existente de tamaño de micras.

- 12) Orden de reemplazamiento. Es aparente que unas texturas fueron más rápidamente reemplazadas que otras. Bathurst propone un orden ascendente de resistencia al reemplazamiento y es como sigue: micrita, peloides y algas calcáreas, foraminíferos y oolitos. Banner y Wood (1964 en Bathurst, op. cit, p. 490) proponen una secuencia de reemplazamiento para un caso particular de caliza fosilífera, en los microfósiles.

3.3. Textura de bordes de calcita sintaxial

- 1) Resemblanza al borde de cemento. El crecimiento anular neomórfico sintaxial se parece en su continuidad estructural con su huésped y en sus dimensiones con el centro anular sintaxial del que no es fácilmente distinguible. El huésped puede ser un grano de equinodermo, un cristal grande en la pared de un braquiópodo o una concha de molusco calcitizado.
- 2) El borde sintaxial, o el aloquímico huésped donde no están bordeados localmente, están en contacto con una matriz de micrita preexistente (a diferencia del borde cementado), o con otros bordes y otros aloquímicos. Se debe tener cuidado para distinguir entre una matriz micrítica pre-borde y una micrita depositada internamente a través de un sistema de poros después del crecimiento del borde del cemento.

- 3) El borde puede atravesar la textura de una partícula esquelética, comúnmente "embahfa" las superficies de peloides.
- 4) Margen sierra dentada. Este borde puede tener un margen exterior de esa forma adoptando la forma de pequeñas flechas aplastadas con las puntas de las mismas dirigidas hacia el eje C.
- 5) Bordos sobre las conchas calcitizadas. En algunas calizas los cristales secundarios de espatita en las conchas pueden extenderse syntaxialmente dentro de la matriz micrítica adyacente.
- 6) Cemento syntaxial con espato neomórfico. En las paredes de las conchas de los moluscos calcitizados de algunas calizas, algunos de los cristales espáticos en la pared son syntaxiales con los cristales espáticos del cemento adyacente.

3.4. Interpenetración de las texturas de espato neomórfico

El reemplazamiento de texturas de cristales (0 - 10 - micras) de aragonita y calcita, *in situ*, por cristales de espatita con tamaños de decimicras a centimicras se conoce en calizas de muchas edades, desde el Paleozoico hasta el Reciente. Estas calizas han sido más o menos cambiadas desde sedimentos carbonáticos originalmente no consolidados (suponiendo una mezcla de aragonita y una variedad de calcitas magnesianas) inmersos en el agua de mar, a una textura de calcita baja en magnesio con porosidad entre 1 y 3 por ciento. El reemplazamiento ha tenido tres etapas: 1) parches de reemplazamiento espático de micrita detrítica, 2) reemplazamiento espático de texturas esqueléticas tales como las paredes de moluscos o foraminíferos y 3) reemplazamiento de micrita detrítica por crecimiento de cristales syntaxiales hacia afuera en las paredes de aloquímico, por

ejemplo, el crecimiento sintaxial de crinoideos columnares y el crecimiento sintaxial de espatita neomórfica en las paredes de conchas de moluscos.

Es necesario prestar atención en los siguientes aspectos: reemplazamiento *in situ*, alargamiento de los cristales, disolución-precipitación, transformación polimórfica, migración de películas de solución (contactos intercristalinos húmedos), la dirección de crecimiento del cristal y la relativa inestabilidad de diferentes texturas carbonáticas de tamaño de 0 - 10 micras. No obstante, es importante recordar que primero hay que distinguir el espato neomórfico del cemento.

Evidencias de reemplazamiento *in situ*. Algunos criterios que pueden tomarse en cuenta, con cierta reserva, son los siguientes: distribución irregular de tamaño de cristales, escasez de límites planos intercristalinos y bajo porcentaje de juntas enfaciales entre juntas triples. Sin embargo, existen algunas excepciones a estas evidencias; por ejemplo, en algunas conchas de moluscos reemplazadas por espatita hay una cierta regularidad en el incremento del tamaño de los cristales al alejarse de las superficies de las conchas, pero debido a que el mosaico espático está comúnmente truncado por líneas de inclusiones o línea de límites de cristales no hay duda del carácter neomórfico del espato. La mayor frecuencia de límites planos intercristalinos en algunas paredes de conchas calcitizadas que en la espatita posmicrita se puede explicar por la siguiente evidencia de reemplazamiento *in situ*: en las estructuras radial-fibrosa se pueden ver límites planos intercristalinos entre los cristales mayores pero estas estructuras, por otras razones, tienen un origen claro de reemplazamiento *in situ*. En conjunto con las manchas diseminadas de mosaico espático, las mismas radial-fibrosas son comparables con los aloquímicos asociados,

aunque ellas no tienen los contornos suavizados y erosionados de los gujarros; en lugar de ellos poseen contornos bastante irregulares. Todas estas manchas diseminadas de espato atraviesan lo que parece haber sido una textura continua de carbonato detrítico y contienen dentro de ellas mismas masas irregulares del mismo detrito, como pedazos de biomicrita, bioespatita, etc. Las masas englobadas parecen estar circundadas por espato en tres dimensiones y muestran varios grados de combinación con los cristales de espato como si estuvieran parcialmente alterados; tienen la apariencia de relictos. El borde del espato, donde sea que esté, en contacto con micrita puede ser sierra-dentado, una forma propia del crecimiento de cristales de espato a expensas de la micrita.

Los bordes syntaxiales con o sin márgenes dentadas pueden ocurrir como cementantes por ejemplo en crinoideos. Por tanto, es necesario precisar si la micrita encerrada fue depositada antes o después del crecimiento del borde. Es válido tomar como evidencia de sobrecrecimiento, la presencia de puntas syntaxiales finas sobre granos de crinoideos; sin embargo, la micrita pudo haber sido post-depósito o más joven que el sobrecrecimiento. Si la caliza es un mudstone o un wackestone entonces el sedimento (la micrita) fue depositado en un sólo episodio y el borde syntaxial puede haber sido un reemplazamiento, *in situ*, supuestamente post-depósito. Si la caliza es un packstone, entonces el borde del crecimiento syntaxial pudo haber precedido al paso de la micrita dentro de la porosidad intergranular: así, el borde pudo ser tanto cemento syntaxial como reemplazamiento syntaxial de la micrita. Si este último caso es cierto será necesario tomar en cuenta otra evidencia: si el relleno de los poros con micrita entre los aloquímicos es incompleto, particularmente si la matriz micritica está geopetalmente distribuida, entonces la probabilidad de que la micrita se haya filtrado dentro de la calcarenita después de la depositación del aloquímico es muy alta. Por lo

que los bordes sintaxiales así obtenidos serán probablemente cemento. Evamy y Shearman (op. cit.) notaron que no ocurre crecimiento de cementante si la superficie huésped potencial está cubierta con micrita. Si la biomicrita está pobremente seleccionada pero sin ser fuertemente bimodal, aumenta la posibilidad de que el sedimento haya sido depositado en un solo evento; en este caso es probable que el borde sintaxial sea un reemplazamiento *in situ*. También existe la posibilidad de que la matriz micrítica se haya introducido en el packstone posteriormente y sufrido un reemplazamiento *in situ* por un borde sintaxial nucleado, por ejemplo como en un grano de equinodermo. Esto se explica en el capítulo de cementación. Finalmente, si el borde sintaxial atraviesa un objeto rígido tal como un grano esquelético, entonces pudo haber sido reemplazamiento *in situ*.

Se ha expuesto otra posibilidad para explicar el crecimiento de bordes sintaxiales denominada crecimiento desplazante (Folk, 1962, p. 557), la cual aún no ha tenido comprobaciones exitosas. Folk estableció que los cristales de calcita (cemento) en el interior de ostrácodos, incluidos en lutita, crecieron hacia adentro a partir de la superficie interior de las valvas del ostrácodo, desplazando a la lutita por el empuje debido a que el mismo crecimiento de calcita fibrosa forzó la separación de conchas, algunas veces incrementando al doble al volumen de la caliza.

Es decir, la calcita espática creó espacio para sí misma empujando hacia los lados al lodo carbonático o a los aloquímicos circundantes por la fuerza de crecimiento del cristal. Como se ha planteado, Folk denominó a este proceso como precipitación desplazante considerándolo como un proceso relativamente raro y utilizó la nomenclatura que se muestra en la Tabla 8.1

Tabla 81. Código de nomenclatura para calcita desplazante

Nota: El mecanismo formativo es precipitación desplazante (D)

| Fundamento | Forma de grano | Término | Símbolo |
|---|--|--|------------|
| Sobrecrecimiento Sintaxial (0) | Ecuante; sobre núcleos monocristalinos | Sobrecrecimiento monocristalinos -X desplazante. | D.E. * Om. |
| | Ecuante; sobre núcleos policristalinos | Sobrecrecimiento - - ecuante -X desplazante | D.E. * 0 |
| | Hojoso; sobre núcleos policristalinos | Sobrecrecimiento (1) hojoso -X desplazante | D.B. * 0 |
| | Fibroso; sobre núcleos policristalinos | Sobrecrecimiento (1) fibroso -X desplazante | D.F. * 0 |
| Corteza (C) orientadas físicamente sobre la superficie. | Ecuante | Corteza ecuante -X desplazante | D.E. * C |
| | Hojoso | Corteza hojosa desplazante | D.B. * C |
| | Fibroso | Corteza fibrosa -X desplazante | D.F. * C |
| Orientadas al Azar | Ecuante | (Posibilidades raras) | D.E. * |
| | Hojoso | | D.B. * |
| | Fibroso | | D.F. * |

* Agregue el número del tamaño cristalino. Por ej. D.B_aC, D.E.₄0

x Agregue el término del tamaño cristalino. Por ej. Corteza hojosa gruesa desplazante, sobrecrecimiento fibroso fino desplazante.

1 Únicamente los tipos comunes

Tomado de Folk, 1981, p. 43

Algunos argumentos desacordes con este proceso son los siguientes:

1) El crecimiento de bordes requiere de una fuente adicional de CaCO_3 . La fuente más próxima para el crecimiento del borde es la micrita adyacente por lo cual dicho crecimiento en lugar de desplazar a la micrita la disolvería. 2) El primer efecto de la exposición al agua dulce de un sedimento carbonático multifase es la precipitación de cementante suficiente para producir una estructura rígida. 3) Algunos bordes sintaxiales atraviesan estructuras esqueléticas y el contacto entre el fósil y el borde es plano; esto sugiere mas bien un reemplazamiento *in situ* que un relleno de una fractura por un cementante, Las superficies rotas no son normalmente planas; el crecimiento de las caras cristalinas si produce esos planos.

Generalmente, en algunas calizas, la existencia de todos los estados de reemplazamiento espático, desde el apenas perceptible hasta el completo, nunca está acompañada de cavidades visibles, siendo éstas incompatibles con el reemplazamiento por disolución y la precipitación del cemento de calcita. Esto sólo puede explicarse por neomorfismo *in situ*. Otra evidencia para reemplazamiento *in situ* de conchas de moluscos es la presencia de relictos de estructura laminar que ocurren como líneas de inclusiones que atraviesan la textura de la calcita espática. Asimismo, otros autores han señalado que el mosaico espático secundario es comúnmente rico en inclusiones o pardo. Esta coloración puede ser el resultado de un residuo dejado por la estructura esquelética primaria, pero la presencia de inclusiones no es necesariamente un criterio infalible de reemplazamiento *in situ*, ya que cementantes claramente identificados contienen inclusiones, especialmente la primera generación de cementante.

Evidencias para agrandamiento de un cristal. Donde ha sido posible

determinar el tamaño original de los cristales, se ha visto que el tamaño de los cristales de reemplazamiento es mayor exceptuando los cristales de recristalización primaria. Además, el mosaico equigranular secundario es más desordenado geométricamente que la textura esquelética primaria intrincadamente organizada. Aún cuando el mosaico secundario sea micrita (0.5 a 4.5 micras) es más grueso que el mosaico primario.

Evidencias para disolución-precipitación: Se trata de evidencias indirectas. Bathurst explica este proceso como una reacción húmeda por la existencia de límites planos entre mosaicos espáticos y micrita o en las conchas de moluscos calcitizados. Los bordes curvados corresponden a reacciones en estado sólido, seco.

Evidencias para transformación polimórfica: El neomorfismo agradante ha producido espatita donde el material original fue aragonita (0 - 10 - micras) fenómeno que se ha observado en los reemplazamientos por espatita en conchas de moluscos en rocas de muchas edades. En consecuencia, la transformación de aragonita en espatita puede ser incluida en el ámbito de neomorfismo agradante.

Argumentos para la migración de películas de solución: Si el proceso de neomorfismo es húmedo entonces debió haber existido un sistema de cavidades con solución. Además si cada cristal de un mosaico espático ha crecido a partir de un cristal pequeño sus superficies debieron estar en contacto con alguna solución acuosa.

El sistema de cavidades pudo haber estado situado entre paredes separadas una de otra por distancias moleculares, así, cualquier agua residual pudo haber residido dentro de ese contacto intercristalino y en ese espacio solamente es posible el movimiento por difusión (Heling, 1968).

El agua intercrystalina antes descrita es llamada película de disolución. Dentro de este tipo de contactos intercrystalinos la agitación termal y otro tipo de vibraciones atómicas aseguran un intercambio continuo de iones entre dos estructuras. Donde el intercambio fue desigual un cristal crecerá a expensas de otro por un proceso de migración húmeda confinada.

Razones de la inestabilidad de texturas finas (0 a 10 micras). Estas razones se tratan en el tema de ambientes diagenéticos en términos de la supersolubilidad, mayor densidad de bordes y acúñamientos, tensiones causadas por abrasión y la presencia de fases más solubles de aragonita y calcita rica en magnesio.

3.5. Los procesos de neoformismo agradante.

Bathurst (op. cit, p. 499) ha establecido una hipótesis para describir los procesos de neomorfismo agradante en ambientes de agua dulce eogenéticos. A partir del conocimiento de que los cristales de espatita aparecen en sedimentos carbonáticos parcialmente litificados. Esos cristales crecen hasta que la textura original es totalmente reemplazada por espato y algunos de ellos continúan su crecimiento a expensas de otros hasta que el mosaico de calcita (en centimicras) ha evolucionado. Sin embargo, el estudio de los procesos no es muy profundo porque los sedimentos estudiados han sido analizados someramente desde el punto de vista del neomorfismo y que las láminas delgadas de tales sedimentos son difíciles de hacer. La respuesta del sedimento carbonático al ataque del neomorfismo no es muy conocida. No obstante no existe razón para eliminar la multiminerología, la alta porosidad y la humedad. Asimismo, el neomorfismo se sobrepone en tiempo a la litificación de la micrita.

El desarrollo del neomorfismo agradante puede considerarse en tres

etapas, aunque la evolución de éstas es irregular, en tiempo y espacio en cualquier sedimento carbonático. Esas etapas son : (a) nucleación, (b) estructura y (c) película de disolución. La existencia de esas etapas se basa en el supuesto de que el crecimiento del espato secundario empieza en un sedimento levemente consolidado y finaliza después de la formación de espato de centimicras, con porosidad inferior a 3 ó 4%.

a) Etapa de nucleación,

En esta etapa se puede suponer que ciertos cristales de calcita relativamente estables empiezan a crecer a expensas de otros. Los cristales de calcita que pueden actuar como núcleo para el neomorfismo son: detrito original (fragmentos fósiles) o espata secundaria formada por calcitización (neomorfismo primario), moluscos de conchas o, en menor escala, agujas de aragonita. Las razones para suponer que el crecimiento sucede en un núcleo preexistente se dan en el capítulo de cementación . La estabilidad relativa de los cristales puede depender de la mineralogía, del contenido de $MgCO_3$, tamaño, forma, tensión causada por abrasión y distribución de una película orgánica, entre otros factores. Se asume que el sedimento sujeto a nucleación está suficientemente cementado para estar rígido dentro de un poro en el cual se lleva a cabo la precipitación. El primer resultado visible de la exposición de un sedimento carbonático al agua dulce es la aparición de un precipitado de cemento de calcita baja en magnesio, causando una cohesión de los granos. El desarrollo rápido de una estructura es la consecuencia directa de la composición multifase inestable del sedimento. Con lo cual este es altamente poroso y permeable.

Las fuentes del carbonato para el crecimiento de la calcita es

probable que sean: cristales disueltos localmente y CaCO_3 externo llevado por el flujo de fluidos. El crecimiento de los cristales de calcita tendrá lugar por precipitación sintaxial parcialmente en cavidades pasivas (poros primarios y secundarios así como huecos de disolución) y parcialmente en la película de solución existente en contactos intercristalinos, causando migración confinada húmeda. El material reemplazado, del tamaño de micras, es aragonítico y calcítico.

La selección de ciertos cristales en lugar de otros para ser los núcleos de espatita neomórfica está relacionada seguramente a un neomorfismo selectivo como el descrito por la escala de susceptibilidad de Bathurst. Dicha escala indica que la estabilidad se incrementa con el grado de ordenamiento de la textura cristalina. Esta a su vez puede influir en el acceso de agua dentro de los límites intercristalinos. En pruebas realizadas en ejemplares de Rotalina se vio que la calcita baja en magnesio es más estable que la rica en ese elemento.

b) Etapa estructural.

Cuando los cristales de calcita crecen en número suficiente hasta encontrarse entre ellos, forman una estructura rígida de espatito neomórfico el que es mecánicamente independiente de otros componentes residuales de la caliza. En esta etapa la porosidad pasiva y la permeabilidad se reducen y el papel de la película de solución, en los contactos intercristalinos, es correspondientemente incrementado. Este estado puede no ser tan transitorio como es de esperarse debido a que el crecimiento de los cristales de calcita es mucho más lento y depende más bien del incremento del transporte de iones por difusión que del flujo de fluidos.

c) Etapa de la película de solución.

Se alcanza eventualmente este estado cuando la roca es calcita espática pura, la porosidad es de 1-2% en las películas de solución de los contactos intercrystalinos y la porosidad es menor que un milidarcy. El espato continúa creciendo a expensas de sus vecinos por la migración confinada húmeda y la difusión de Ca^{2+} y CO_3^{2-} (o HCO_3^-) de una estructura a otra a través de la película de solución. Bausch (1968 en Bathurst, op. cit, p. 501) mostró que un contenido de minerales arcillosos mayor a 2% en algunas calizas inhibe este proceso. En esta etapa de neomorfismo el proceso es recristalización húmeda mientras que en las primeras están involucrados otros procesos, es decir, disolución-precipitación (pasiva), transformación húmeda de aragonita a calcita e intercambio de Mg^{2+} de calcitas altamente magnesianas con Ca^{2+} en la solución del poro.

Es esencial tratar de estimar la importancia cuantitativa de la migración confinada húmeda en el desarrollo de un mosaico de calcita de tamaño de centimicras. ¿ Cuánto neomorfismo agrandante es resultado de disolución-precipitación vía película de solución? Después de todo, este es el proceso que está normalmente implicado en el uso del término *in situ* en conexión con la textura neomórfica. Es evidente que el proceso variará de acuerdo a la densidad inicial de nucleación. De esta forma, cuando los núcleos de calcita forman una textura porfirotópica, prevalecerá la formación de un mosaico espático (neomorfismo porfiroide de Folk) y los porfirotópos de calcita aparecerán embebidos en un residuo notablemente más fino de carbonato de tamaño de micras. Por el contrario, si la nucleación es relativamente densa, el agrandamiento de cristales producirá contactos entre sí y no se desarrollará textura porfirotópica (neo-

morfismo coalescivo de Folk). (Ver figura 8,4),

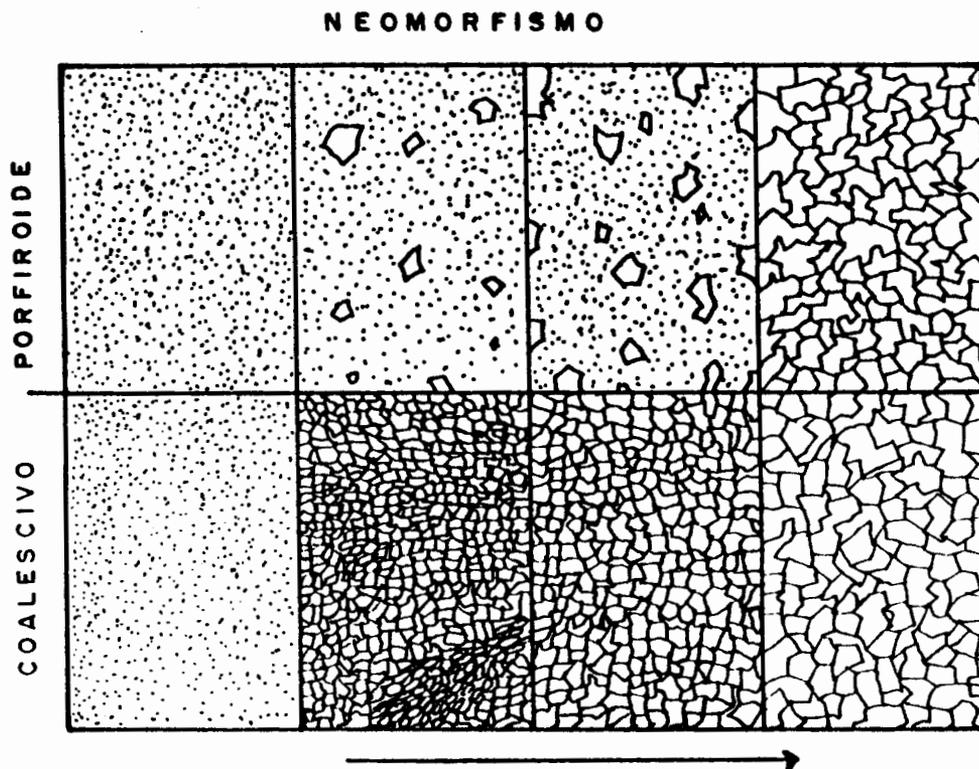


Fig. 8.4. La conversión de cristales pequeños a más grandes puede ocurrir ya sea: 1) por el crecimiento de unos pocos cristales grandes en una masa estática (neomorfismo porfiroide); ó 2) por agrandamientos gradual: manteniéndose uniforme el tamaño del grano durante el proceso (neomorfismo coalescivo). Los puntos finales no se distinguen.

Bathurst realizó una estimación de la cantidad de crecimiento de un cristal durante el estado de la película de solución (migración

confinada húmeda) en unas calizas británicas; los resultados a que llegó son: Los porfirotopos son raros en los estados intermedios preservados y por esta razón, las distancias entre los centros de los núcleos de calcita no pueden haber excedido a 10 micras. Distancias mayores entre centros iniciales de cristales alargados de calcita de una matriz micrítica deberían llevar a una textura porfirotóptica. Estimó que por el tiempo necesario para alcanzar un diámetro de los cristales de 15 micras, la textura pudo haber alcanzado la etapa de película de solución. Como los cristales de una espatita totalmente desarrollada tienen diámetros de 50 a 100 micras es claro que en términos de incremento de volumen, de 97 a 99% o más, el crecimiento de espato neomórfico tuvo que haber sucedido durante el estado de película de solución, como resultado de migración confinada húmeda.

Etapas fosilizadas. Es de suma importancia no confundir los estados intermedios fosilizados de neomorfismo con las etapas mismas. En calizas diagenéticamente inmaduras, la textura y mineralogía de una micrita inalterada pueden indicar la condición normal prevaleciente mientras el neomorfismo está activo. Sin embargo, en calizas diagenéticamente maduras, las cuales tienen calcita baja en magnesio, la micrita presente puede ser diferente de su precursor mineralógicamente heterogéneo el cual existió cuando el neomorfismo estaba actuando. En otras palabras, cuando se observan manchas de espato secundario bajo en magnesio asociado con micrita residual baja en magnesio, no se puede pensar que el espato sea recristalización de la micrita sino que es un producto neomórfico de un material que ya no existe, y que la micrita original (más finamente cristalina, más porosa y mineralógicamente heterogénea) ha sido cambiada a calcita baja en magnesio con porosidad entre 1 y 2%. Esta es otra forma de decir que el neomorfismo probablemente ocurre en algunas rocas durante la litificación.

3.6 Litificación y neomorfismo

La litificación de la micrita y el crecimiento de espato neomórfico producen, entre ambos, un rango de texturas de calcita las cuales una vez que evolucionan, parecen resistir fuertemente cualquier cambio diagenético posterior. Estas se han clasificado arbitrariamente en micrita (0.5-4 micras), microespatita (5-50 micras) y pseudoespatita (50-100 micras). (Véase apéndice).

Una explicación acerca de la resistencia al cambio diagenético radica en que parece probable que la acción del neomorfismo depende del aporte de cristales inestables (aragonita o calcita altamente magnesianas o muy solubles). Tan pronto como es alcanzada la litificación, cuando la caliza es prácticamente calcita pura baja en magnesio con porosidad limitada a película de solución, entonces el aporte de cristales inestables ya no existe, con lo cual el desarrollo de texturas neomórficas estaría ligado al desarrollo de litificación. Por tanto entre más retardada sea la litificación habrá más tiempo para que proceda el neomorfismo. A este respecto la litificación retardada solamente es posible cuando los núcleos de los espatos neomórficos están separados, explicándose así que porciones de micrita parcialmente litificada puedan persistir entre los porfirotopos neomórficos durante períodos prolongados. La pseudoespatita puede representar la litificación más retardada así como una separación más espaciada de los núcleos. Por su parte la microespatita y la micrita muestran menores retardos así como un espaciamiento entre los núcleos más cerrados consecutivamente. Claro está, esta hipótesis no debe tomarse a pie juntillas hasta que pueda ser probada a la luz de otros datos. Por otra parte, la presencia de porfirotopos en calizas afectadas por neomorfismo no es tan rara como pudiera pensarse; inclusive, algunas estructuras fibro-radiales representan un tipo de neomorfismo porfirotópico en que los grandes cristales fibro-radiales han continuado creciendo a expensas de la micrita que los rodea.

3.7. Criterios texturales para la espatita neomórfica.

La distinción en sección delgada entre mosaico espático de calcita formada por cementación y por neomorfismo agradante es a veces muy difícil. Para resolver este problema es bueno emplear tantos criterios como sean posibles ya que en muchos casos todos apuntan hacia una misma dirección que es la que se busca. Tomar uno solo para la interpretación de una textura puede conducir a juicios erróneos, por ejemplo, los límites entre los planos intercrystalinos, cambios vectoriales en el tamaño de grano, anillos sintaxiales etc. El origen neomórfico de un cristal será probable sólo si no existen límites cristalinos rectos, si el tamaño se incrementa en todas direcciones a partir de un punto, si los bordes sintaxiales están en un mudstone o un wackestone y si se cumplen otros criterios por el estilo. La posibilidad de un origen neomórfico puede interpretarse como alta si las juntas enfaciales son menos del 5% de todas las juntas triples.

Por otra parte, Folk establece una nomenclatura para calcita neomórfica que difiere en cierto grado de la estipulada por Bathurst; esta nomenclatura se resume en la Tabla No. 8.2.

Otros criterios petrográficos pueden consultarse en el apéndice de estas notas.

TABLA 2. CODIGO DE NOMENCLATURA PARA CALCITA NEOMORFICA

| MECANISMO FORMATICO | FUNDAMENTO | FORMA DE GRANO | TERMINO | SIMBOLO | TERMINO DE BATHURST (1958) Y ORME Y BROWN (1963) | |
|---|--|--|---|--|---|---|
| El Neomorfismo (N) incluye recristalización (Nr) y/o inversión (Ni) | Probablemente siempre agradante | Sobrecrecimiento sintaxial -- ópticamente -- orientado por los núcleos (0) | Ecuante; núcleos monocristalinos | Sobrecrecimiento monocristalinos -X neomórfico | N.E. * 0m | Borde de reemplazamiento sintaxial |
| | | | Ecuante; sobre núcleos policristalinos | Sobrecrecimiento ecuante -X neomórfico | N.E. * 0 | |
| | | | Hojoso; sobre núcleos policristalinos. | Sobrecrecimiento hojoso -X neomórfico. | N.E. * 0 | |
| | | | Fibroso; sobre núcleos policristalinos. | Sobrecrecimiento fibroso -X neomórfico. | N.E. * 0 | |
| | Cortezas orientadas físicamente pero no orientadas ópticamente por el núcleo (C) | Ecuante | Corteza ecuante -X neomórfica | N.E. * C | Mosaico grueso (ecuante, resultado de crecimiento de los granos) o reemplazamiento de calcita fibrosa | |
| | | Hojoso | Corteza hojosa -X neomórfica | N.B. * C | | |
| | | Fibroso | Corteza fibrosa -X neomórfica | N.F. * C | | |
| | Probablemente siempre agradante | Ecuante | 4-31 M | x-microespatita | N.E. 23** | Mosaico grueso (ecuante, resultado de crecimiento de los granos) o reemplazamiento de calcita fibrosa |
| | | | > 31 M | x-seudoespatita | N.E. 3-7 | |
| | | Hojosa | 4-31 M | x-microespatita hojosa | N.B. 23 | |
| | | | > 31 M | x-seudoespatita hojosa | N.B. 3-7 | |
| | | Fibrosa; sin orientación. | Calcita fibrosa, sin orientación x-neomórfica | N.F. * | | |
| | | Fibrosa; sin orientación. | Calcita esferulítica, fibrosa x-neomórfica | N.F. * S | | |
| | Degradante | Ecuante | Calcita -X de neomorfismo degradante | Nd.E* | | |
| | | Hojoso | Calcita hojosa -X de neomorfismo degradante. | Nd.B* | | |
| Fibroso | | Calcita fibrosa -X de neomorfismo degradante. | Nd.F* | | | |

** Identificada por Bathurst (1958, 1959) y Baneakee (1959) como borde de cemento de limolita calcitizada

* Agregue el número del tamaño cristalino Por e). N.F.₆C, N.E.₂0

X- Agregue el término del tamaño cristalino Por e). sobrecrecimiento hojoso (cristalino) grueso, neomórfico

(Tomado de Folk, 1981, p. 45).

IX. DIAGENESIS ALOQUIMICA; DOLOMITIZACION

1.- INTRODUCCION

La diagénesis de las rocas carbonatadas es el resultado de procesos como compactación, solución, cementación y reemplazamiento. La mayoría de las rocas conservan los efectos de varios de estos procesos que actuaron ya sea simultánea o secuencialmente. Para algunos, la diagénesis es solamente una respuesta física a un cambio químico y es esencialmente independiente del ambiente químico. En este contexto, la dolomitización puede considerarse dentro de los procesos de reemplazamiento, aunque existen severas dudas acerca de su origen. El misterio de la dolomitización se ha visto realzado por el hecho de que tanto el mineral como la roca están presentes en partes importantes del registro geológico. El estudio de este problema ha sido estimulado porque debido a que la dolomitización genera una roca carbonatada con características capilares importantes, la roca resultante es del tipo almacenadora de hidrocarburos. Se han propuesto algunas teorías y se ha recalado en las asociaciones más comunes de la dolomita con las evaporitas, que son bastante frecuentes. No obstante, la solución final del problema debe esperar a los resultados de los estudios de dolomitas recientes que se están formando junto con el agua que ocasiona los cambios diagenéticos.

Hasta ahora está bien establecido que la dolomita actual se forma en las planicies de supramarea en climas áridos a semi-áridos en asociación con aguas que han sido evaporadas hasta el límite en que precipitan yeso. La importancia genética de esta asociación reside en el hecho de que el yeso ocasiona un considerable incremento en la relación Mg/Ca en el agua, favoreciendo el reemplazamiento de minerales de CaCO_3 por dolomita y, posiblemente, el crecimiento libre de cementante dolomítico. Ahora, si la permeabilidad del sedimento es alta, entonces la capa de agua más pe-

sada se hundirá y se pondrá en contacto con los sedimentos o la roca del fondo. Por ello, es común la asociación de sedimentos de supramarea, discontinuidades asociadas, evaporitas y grandes paquetes de dolomías o calizas dolomitizadas, todos ellos, genéticamente relacionados.

Desde el punto de vista químico un modelo de dolomitización requiere del profundo conocimiento de la estabilidad de la dolomita. En teoría, la constante de equilibrio de la reacción de dolomitización puede obtenerse de diferentes maneras: 1) del estudio de la interacción del equilibrio en el sistema calcita-dolomita-agua: 2) a partir de cálculos termodinámicos y 3) del estudio de la interacción de la calcita, dolomita y agua en los sistemas naturales.

Los esfuerzos experimentales para determinar las relaciones de actividad Ca/Mg en soluciones equilibradas de dolomita-calcita han sido infructuosos, como lo han sido también los intentos por determinar el producto de actividad de la dolomita a temperaturas menores a 200°C. La velocidad de reacción de la dolomita en soluciones diluidas a temperaturas menores a 100°C es tan lenta que muy difícilmente se podrán obtener las constantes de equilibrio necesarias para hacer su estequiometría en métodos experimentales directos.

Los cálculos de constantes de equilibrio también han tenido dificultades. Existe una gran disparidad entre las constantes de producto de actividad de la dolomita calculadas por diferentes autores, atribuidos al efecto del grado de ordenamiento estructural del mineral.

El enfoque más prometedor para la solución del problema es a través de estudios de campo de calcita, dolomita y agua coexistentes, como los realizados por Johnson y Pyktowicz (1978, en Carpenter, A. B, 1980, p. 111) quienes publicaron las constantes de asociación estequiométrica del NaCl ; KCl ; MgCl^+ y CaCl^+ . Estos datos señalan que los cationes en el agua marina son más afines al cloruro que a los sulfatos y bicarbonatos,

y que aproximadamente el 50% del calcio y magnesio se asocian al cloruro en el agua marina. Estos datos deberán verificarse antes con los de interacciones de carbonatos con aguas ricas en cloruro para que puedan utilizarse en la determinación de la estabilidad de la dolomita. Las mejores condiciones del sistema roca-agua para conocer la estabilidad de la dolomita se ubican a profundidades entre 1000 y 5000. Las rocas podrían contener calcita y dolomita bien ordenada, estequiométrica y libre de hierro. El agua de poro puede actuar como disolvente y podría contener al menos 10 ppm de H_2S que minimiza el efecto del hierro sobre la interacción carbonato-agua.

Existen otros ambientes geológicos que cumplen el requerimiento de tener aguas con alta relación Mg/Ca y que disponen de mecanismos que movilizan estas aguas hasta ponerlas en contacto con sedimentos o rocas calcáreas pre-existentes. Aquí puede introducirse un nuevo factor: la cinética, que es una medida de la inhibición o aceleración de los procesos involucrados en la dolomitización.

La cinética de la dolomitización depende en gran parte de la naturaleza del carbonato de calcio reaccionante. La velocidad de la reacción es más rápida para la aragonita, sensiblemente baja para la calcita rica en magnesio y mucho más lenta para la calcita baja en magnesio. Estos procesos involucran los de disolución - reprecipitación. Otro factor en la cinética de la reacción es la presencia de núcleos dolomíticos (protodolomita) dentro del sistema, los cuales la aceleran ostensiblemente. La introducción de pequeñas cantidades de litio o hierro en solución produce efectos catalíticos en la reacción, favoreciendo la dolomitización (Carpenter, A., 1980, P. 111). Por otra parte, el incremento de la salinidad no afecta la velocidad de reacción; sin embargo, si se diluye la solución, por ejemplo agregando agua dulce desionizada, se produce una disminución en la velocidad de la reacción. Un factor que afecta negativamente la evolución de la dolomitización es la presencia de materia orgánica.

gánica (ambiente reductor), al contrario de un ambiente oxidante (como la zona de supramarea) que la favorece. (Gaines, A.M., 1980, p.81).

2.- CONCEPTOS

El término dolomía fue aplicado por primera vez en Francia en 1792 en honor de Déodat de Dolomieu. Esta roca está ampliamente distribuida en tiempo y espacio y es muy importante por las relaciones que guarda con yacimientos, principalmente de petróleo.

2.1. Nomenclatura

Las dolomías son las variedades de calizas que contienen más de la mitad de dolomita dentro del porcentaje de carbonatos. Para la literatura americana se ha tratado de emplear el término "dolostone" para la roca, con el propósito de diferenciarla del mineral dolomita (Schrock, 1948 en Pettijohn, 1975, P. 360).

Las rocas que tienen una composición intermedia entre caliza y dolomía han recibido diversidad de nombres. En general, aquellas rocas donde la calcita predomina a la dolomita se llaman calizas dolomíticas; para el caso contrario se utilizan los términos dolomía calcárea, calcítica o calcífera. No existe una línea precisa de división entre los miembros finales de estas mezclas. Simplemente la predominancia de calcita sobre la dolomita o lo contrario se ha tomado como base para la división entre caliza y dolomía. Si la caliza contiene poco magnesio se llama caliza rica en magnesio; si contiene cantidad apreciable de magnesio se llama caliza magnesia-na; si la dolomita es conspicua es una caliza dolomítica. Si el contenido de magnesio es pequeño, este elemento está presente como $MgCO_3$ en solución sólida en la calcita y la dolomita está $MgCO_3$ en solución sólida. En materiales esqueléticos recientes está en can-

tidades mayores, consecuentemente, en rocas antiguas una caliza magnesiana contendrá una cantidad apreciable, aunque pequeña de dolomita. (Ver fig. 9.1).

La tabla siguiente (fig. 9.2) sugiere una clasificación más precisa basada en la composición mineral calculada de análisis químicos por Martinet y Sougy (1961, en Pettijohn op. cit. p. 361).

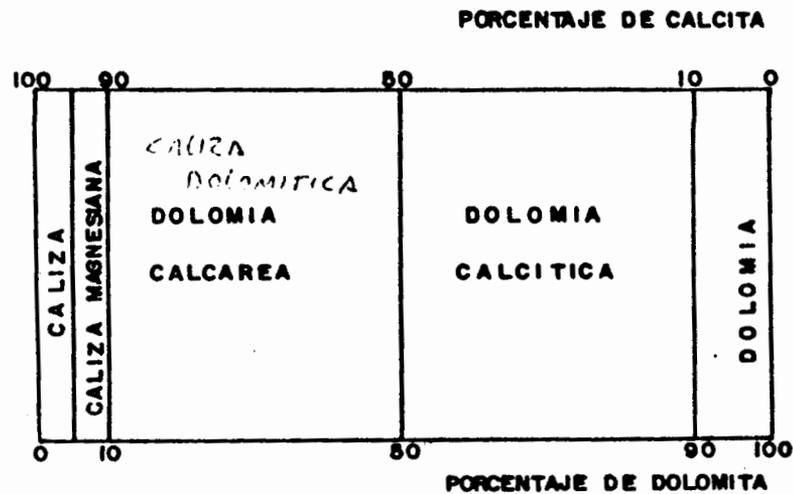


Fig.9.1. Clasificación de mezclas de calcita-dolomita (Tomado de Pettijohn, 1975, p. 360).

| TIPO | PORCIENTO DOLOMITA | EQUIVAL. APROX. DE % MgO | EQUIVAL. APROX. DE % CaCO ₃ |
|-----------------------|--------------------|--------------------------|--|
| CALIZA ALTA EN CALCIO | } 0-10* | 0-1.1 | 0-2.3 |
| MAGNESIANA | | 1.1-2.1 | 2.3-4.4 |
| CALIZA DOLOMITICA | 10-50 | 2.1-10.8 | 4.4-22.7 |
| DOLOMIA CALCITICA | 50-90 | 10.8-19.5 | 22.7-41.0 |
| DOLOMIA | 90-100 | 19.5-21.6 | 41.0-45.4 |

*La dolomita no está presente en calizas altas en calcio. (Tomado de Pettijohn, 1975, p. 361).

Fig. 9.2. Nomenclatura de carbonatos dolomíticos y calcíticos sedimentarios.

3.- COMPOSICION

La composición química de las dolomías se parece a la de las calizas excepto por el alto contenido de magnesio. Los carbonatos más antiguos son más ricos que los del reciente (Dahly, 1909, en Pettijhon, op. cit. p. 361). Esto es, las dolomías son más comunes en los registros geológicos antiguos.

4. TEXTURAS Y ESTRUCTURAS

De acuerdo a varios autores (Folk, 1973, p. 129, en Pettijhon, op. cit., p. 361, entre otros), las dolomías forman dos grupos separados por el tamaño de cristal cuyo límite va de 10 a 20 micras: 1) dolomita cristalina de grano extremadamente fino, la cual ocurre en capas delgadas, comúnmente laminares que muestran rizaduras, grietas de desecación, huellas de erosión así como ausencia de vestigios de fósiles, oolitos, etc; 2) dolomía sacaroidal o dolomía cristalina gruesa con abundantes evidencias de reemplazamiento. Se supone que el primer grupo es "primario" mientras que el segundo es epigenético o de reemplazamiento de calizas, el cual es más común.

Las dolomías del segundo grupo se parecen a las calizas en su aspecto general pero estudios más detallados muestran notorias diferencias. En las dolomías que son, producto de dolomitización de una caliza, las texturas primarias tienden a ser enmascaradas o a desaparecer. Aunque las dolomías son generalmente no fosilíferas, en algunos ejemplares se pueden observar fósiles a simple vista como moldes internos o externos que muestran poco detalle y tienden a estar asociados a la dolomita en forma de drusa.

La dolomitización involucra recristalización en gran escala; el producto final tiene una textura granoblástica. La recristalización completa produce un mosaico cristalino medio a grueso en el cual los cristales de dolomita tienden a mostrar una forma eudral ('textura idiopática de Friedman). La dolomitización incompleta produce diseminación de dolomita eudral en una matriz calcítica no alterada.

(textura porfiroide de Friedman), Estos rombos de dolomita están comúnmente zoneados con una porción central cubierta por inclusiones y una parte periférica relativamente clara. En pocos casos los cristales muestran zonas alternadas claras y oscuras. En otros rombos, la parte central es calcita y la exterior dolomita. En algunas dolomías arenáceas los rombos de dolomita pueden encerrar pequeños granos de cuarzo. La dolomita es automórfica, la calcita no lo es. Los rombos atraviesan estructuras primarias como fósiles, oolitos, etc; en consecuencia la dolomita es un producto de reemplazamiento.

La dolomitización incompleta produce una roca moteada definida por una distribución en parches de la dolomita. Esta apariencia se observa mejor en superficies intemperizadas. Las áreas de dolomita en tales rocas son muy irregulares en forma y en algunos casos desarrollan una red anastomosada. Pocos parches de dolomita están totalmente aislados. Este patrón moteado se ha interpretado como un producto de dolomitización interrumpida por migración de una solución magnésiana a través de la roca.

En algunas dolomías aparece una relación entre el carbonato dolomítico y el pedernal en la cual la dolomita parece ser primaria y reemplazada por el sílice. El pedernal doloclastico, constituyente común de residuos insolubles de algunas rocas carbonáticas, es un material esponjoso en el cual muchas cavidades en formas de rombo fueron dejadas por la disolución de una matriz calcítica en la que estaban incluidos numerosos cristales de dolomita.

Por otra parte, las dolomías también ocurren como rocas de grano muy fino sin muchas de las formas atribuidas a reemplazamiento. No contienen fósiles o alguna fauna diferente que las calizas asociadas. Tienden a ser finamente laminadas con mayor contenido de mate-

rial bituminoso, Algunas contienen cristales de selenita, nódulos de yeso o anhidrita, comúnmente asociadas con evaporitas y presentan estructuras primarias como estratificación cruzada y las estructuras mencionadas. En las calizas dolomíticas y en las dolomías calcáreas las relaciones texturales entre la calcita y la dolomita son de interés. En algunas rocas los agregados compuestos de poca dolomita se presentan con otros constituidos principalmente de calcita. A una escala microscópica, los contactos son muy irregulares aunque a gran escala parecen lisos. Por ejemplo, la dolomía puede contener ciertas capas o láminas que alternan con otras compuestas de calcita (fig. 9.3.B). Cuando este bandeamiento es muy extenso, es posible que sea de origen primario. Puede formarse por la precipitación alterna de calcita y dolomita o quizá resulte de un precipitado primario uniforme sujeto a cambios en las condiciones físicoquímicas en el fondo marino, favoreciendo primero una dolomitización (o una calcitización) de algunas capas y de otras no. Los agregados de dolomita también se encuentran dispuestos irregularmente a través de las calizas. Por ejemplo, en algunas calizas hay estructuras dolomíticas pequeñas, tubulares, irregularmente ramificadas que generalmente yacen en una posición más o menos paralela a los planos de estratificación y que se encuentran concentradas dentro de ciertas capas. Quizá estas estructuras reflejen las perforaciones de gusanos marinos o marquen las formas de antiguas algas marinas y, en tales casos, la dolomita probablemente fue producida inmediatamente después del depósito de los lodos calcáreos en los cuales se encuentra.

Otras calizas dolomíticas contienen cristales de dolomita que están más o menos irregularmente distribuidos a través de la calcita. Aquí la dolomita tiende a formar cristales euedrales que tienen la forma de romboedros, y la calcita cristales anedrales en contacto con la dolomita, lo cual sirve para distinguir a ambos minerales. Además

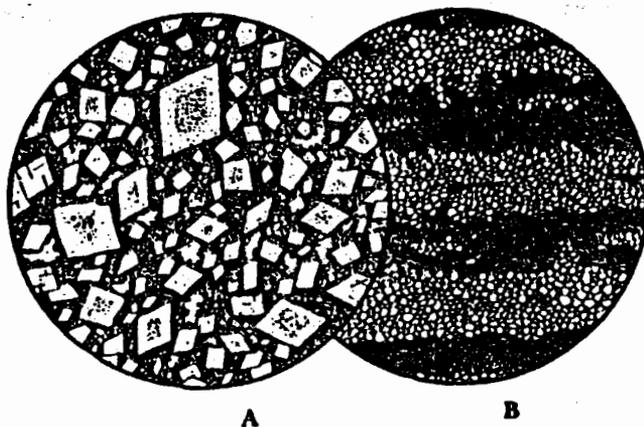


FIG. 9.3. Calizas dolomíticas

- A.** Caliza Chazy (Ordovícico), Chazy, Nueva York. Diám. 1 mm. Calcita microcristalina de tamaño de grano desigual, que contiene romboedros euhedrales de dolomita. Las zonas centrales más oscuras son características en muchos de los cristales de dolomita.
- B.** Caliza dolomítica del Triásico (Formación Marble Bay), Texada Island, Georgia Strait, Columbia Británica. Diám. 1.8 mm. Alternación de láminas de calcita y dolomita. La dolomita es, de grano más fino que la calcita, de otra manera serían similares; únicamente pueden distinguirse por pruebas químicas. Las láminas del fondo tienen contactos relativamente lisos; otros son irregulares, sugiriendo reemplazamiento de un carbonato por el otro, probablemente al inicio de la diagénesis. Las láminas observadas en el campo son mucho más extensas.

son comunes los romboedros de dolomita espaciados en las calizas y en las afaníticas son particularmente notables los granos euedrales de dolomita que contrastan claramente con la calcita microcristalina turbia (Fig. 9,3,A). Probablemente se forman, al principio, en los lodos de los pisos marinos por el reemplazamiento de la calcita, y comúnmente se conservan dentro de ellos pequeños granos de polen. También a través de la calcita clara de grano grueso existen romboedros similares de dolomita, aunque no tan notables que puedan distinguirse por sus formas euedrales. Probablemente han reemplazado a la calcita.

Los agregados que sólo consisten de dolomita son mosaicos de granos anedrales o subedrales. Si los cristales son estrictamente anedrales y fuertemente entrelazados, no difieren en esencia de los mosaicos de calcita granular cristalina y generalmente no pueden distinguirse en sección delgada exclusivamente por medios ópticos. (Fig. 9.5A y 9.5B). De cualquier modo, en muchos agregados dolomíticos los cristales exhiben claramente una tendencia a asumir sus formas cristalinas características, desarrollándose cierta porosidad intergranular debido a que los cristales subedrales adyacentes no se entrelazan, (Fig. 9,4B y 9.5C).

Las dolomías tienden a ser de un grano más uniforme que las calizas aunque raramente son de un grano tan fino como el de las calizas más finas o de un grano tan grueso como el de las macrocristalinas. Sin embargo, tienen muy pocas estructuras reconocibles y muchas de aquellas que aparecen con rasgos indefinidos sugieren que han sido heredadas de las estructuras originales de las calizas. Por ejemplo, la textura clástica muy raramente se observa en las dolomías puras, sin embargo, contienen numerosos granos detríticos de cuarzo "flo-tantes", probablemente heredados de las calcarenitas, de las cuales sus otros rasgos han sido oscurecidos por la dolomitización (fig.

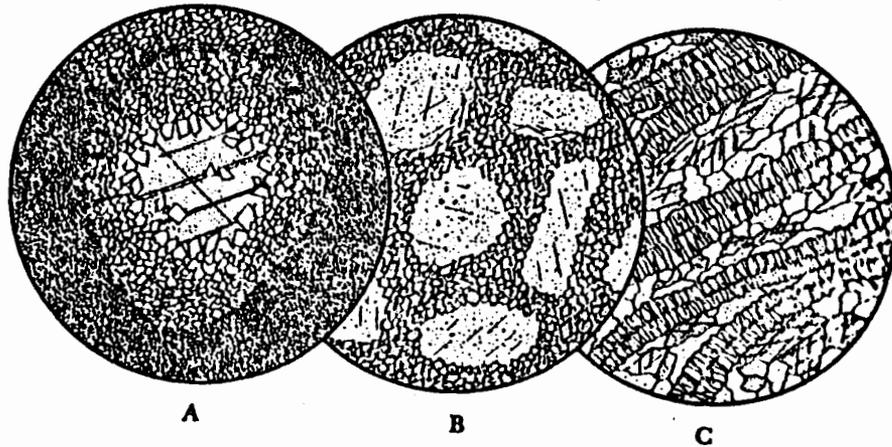


FIG. 9 4. Calizas orgánicas dolomitizadas

- A. Coral dolomitizado del Devónico, Bear River Range, norte de Utah. Diám. 8 mm. Matriz de caliza y septa de coral reemplazada por dolomita de grano muy fino; dolomita más gruesa rellena entre las septas del coral; la dolomita euhedral cerca del centro encierra un cristal grande de calcita.
- B. Caliza crinoidal dolomitizada (Silúrico), Río Niágara, Nueva York. Diám. 6 mm. Cristales de calcita bastos (punteado) que son restos de láminas de crinoides y segmentos de pedúnculos encerrados y marginalmente reemplazados por una matriz turbia formada de rombos de dolomita.
- C. Coral dolomitizado del Devónico (*Cyathophyllum*), Eifel, Alemania. Diám. 3 mm. Estructura coralina cortada longitudinalmente. Las septas consisten de dolomita prismática con orientación cruzada. El mosaico dolomítico entre septas está compuesto de grandes granos anhedrales entrelazados, generalmente alargados y paralelos a las septas.

9.5C). Los fósiles también son raros en las dolomías. Quizá pocos organismos habitan ambientes que favorecen el depósito primario de la dolomía, además de que la dolomitización de las calizas tiende a destruir la estructura interna y los restos de muchos fósiles. Por esta razón, las calizas ricas en fósiles y las dolomías que carecen de ellos pueden formar porciones adyacentes en un mismo estrato. A pesar de eso, los fósiles dolomitizados son visibles, aunque apenas determinables en algunas rocas carbonatadas (figs. 9.4A y 9.4C). En unas cuantas calizas únicamente las estructuras orgánicas han sido reemplazadas por dolomita y algunas rocas compuestas totalmente de dolomita han sido reemplazadas por un mosaico dolomítico distinto del que forma el resto de la roca.

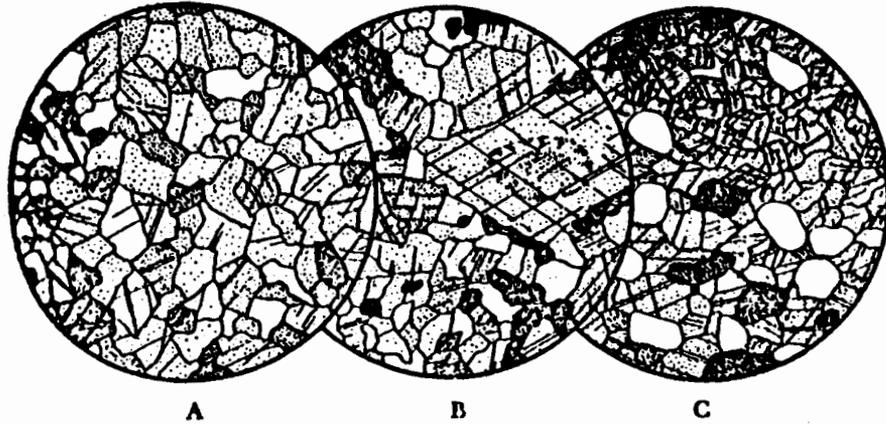


FIG. 9.5. Dolomías

- A. Dolomía de Lone Mountain (Silúrico), 2700 m debajo de la superficie cerca de Eureka, Nevada. Diám. 2.5 mm. Mosaico de dolomita anhedral, sin diferencias visibles de algunos mosaicos de calcita recristalizada.
- B. Dolomía glauconítica Bonnetterre (Cámbrico), cerca de St. Louis, Missouri. Diám. 2.5 mm. Mosaico de dolomita inequigranular con islotes de glauconita microcristalina entre granos de dolomita. Óxido férrico local (negro). Comparar la forma de pella de la glauconita (punteado) en C. Ovoide relicto en un grano grande de dolomita, a la derecha, puede ser orgánico. La roca contiene algunos granos de cuarzo detrítico (no mostrado en este campo) y es quizá una calcarenita glauconítica dolomitizada.
- C. Dolomía glauconítica arenosa (Formación Sawatch, Cámbrico), Ute Pass, Condado El Paso, Colorado. Granos de cuarzo subredondeados y pellas de glauconita que flotan en un mosaico dolomítico; probablemente una calcarenita dolomitizada. Compárese el mosaico, sin porosidad, de granos de dolomita anhedrales en el fondo, con un agregado poroso de rombos de dolomita en la parte superior de la figura. Manchas locales de óxido férrico (negro).

Los fósiles de calcita sólo ocasionalmente se encuentran en dolomías de grano fino. Los moldes de fósiles pueden ocurrir donde la solución preferente ha removido la calcita o la aragonita de las conchas, dejando que la dolomita los circunde. Cuando tales fósiles están bien conservados y todavía muestran los detalles de la forma externa, probablemente fueron enterrados en un lodo dolomítico primario; en caso contrario, cuando están pobremente conservados, entonces, ha habido una dolomitización selectiva de la matriz (fig. 9.4B). La calcita de grano fino parece que es más susceptible a la dolomitización que la de grano grueso.

Los oolitos, al igual que los materiales orgánicos no están originalmente compuestos de dolomita. Pero muchas calizas oolíticas, así como muchas calizas fosilíferas han sido dolomitizadas. Cuando los procesos se han efectuado totalmente, la estructura oolítica o es borrada o está representada por formas ovoides indefinidas que no tienen ni una estructura radial, ni una estructura concéntrica. Los oolitos reemplazados tienen entonces la apariencia de una caliza de peletes. La dolomitización parcial de los oolitos es un caso común; la dolomita puede reemplazar selectivamente a los oolitos o a la matriz o puede reemplazar parcialmente a ambos.

Si la conversión completa de calcita a dolomita ocurrió molécula a molécula, es decir, la sustitución del carbonato de calcio por parte del carbonato de magnesio causaría una reducción en el volumen de alrededor de un 12%, entrañando, desde luego, un aumento en la porosidad. Sin embargo, el examen petrográfico, generalmente indica que ha habido poco cambio en el volumen durante el proceso. La dolomita euedral en las calizas está en íntimo contacto con la calcita circundante y muchas microestructuras, como oolitos y fósiles han sido reemplazadas por la dolomita sin una total distorsión o producción de porosidad, lo que sugiere que la dolomitización es generalmente

un reemplazamiento de volumen por volumen. Sin embargo, algunos mosaicos de dolomita contienen poros posiblemente originados por la dolomitización (Fig. 9,5C).

El reemplazamiento de la calcita y la aragonita por la dolomita es tan evidente y tan extendido que muchos investigadores pasan por alto la posibilidad de que se efectúe la reacción reversible. La dolomita no siempre es el último de los minerales autigénicos que se forman. No solamente se forman vetas de calcita que cortan a muchas dolomías, sino que la última calcita que reemplaza a la dolomita está irregularmente distribuida a través de algunas rocas carbonatadas engolfando o atravesando los cristales individuales de dolomita. Sin embargo, la prueba de este proceso es fácilmente sobreestimada debido a que la calcita secundaria siempre es anedral. Otra posibilidad es que la calcita y la dolomita secundarias pueden formarse simultáneamente durante la recristalización de una caliza. Es de esperarse que este proceso produzca mosaicos de grano grueso en los cuales la dolomita tendería a ser idiomórfica mientras que la calcita no.

5. GENESIS

El problema del origen de la dolomía se ha tenido desde finales de siglo XVIII. Existe un considerable rango de opiniones referentes a los mecanismos de dolomitización por lo cual no es posible establecer un modelo único que explique la formación de la dolomía.

Los estudios sobre dolomías recientes han suscitado un renovado interés en problemas tales como dolomía primaria vs. dolomía secundaria, síntesis de dolomía en el laboratorio, modelos geológicamente razonables de dolomitización y, por supuesto, la enigmática discrepancia entre las grandes masas de dolomía Proterozoica y del Paleozoico inferior y su es casez en secuencias de carbonatos del Cenozoico tardío. Estos estudios han intentado relacionar las dolomías antiguas con las contemporáneas dándoles orígenes tan diversos como aquel de: dolomía de supramarea o perimarea, necesidad de soluciones hipersalinas para los procesos de do lomitización, concentración por capilaridad, por formación evaporítica, por mezcla de aguas salobres y dulces y otras.

Muchos autores piensan que la dolomitización fue aparentemente primaria cerca a la superficie, tanto por salmueras hipersalinas o por la mezcla de aguas meteóricas y marinas o alguna variante de ellas o por me canismos cuando existe más de una clase de dolomía o cuando el origen de una dolomía en particular es incierto. Esto manifiesta el papel que pue de jugar el régimen hidrológico como argumento primario en la dolomitización, estudiado en procesos de dolomitización holocénicos. Algunas de las teorías sobre el origen de la dolomitización se resumen a continuación.

Mckenzie (1980) demostró que la dolomitización ocurre en el sabka inter medio donde se desarrolla la mayor evaporación de agua y propuso tres etapas para el proceso: inundación, evaporación por capilaridad y bombeo

evaporítico aporta un flujo vertical constante de iones Mg^{2+} para la dolomitización.

Gebelein y colaboradores (1980) proponen la dolomitización sobre una cuña de sedimentos progradantes de perimarea holocénicos, e informan que la protodolomita es más común en sedimentos bajo o adyacentes a cierto tipo de vegetación (Isla de Andros) en donde existen lentes de agua dulce subterránea, sin embargo, su proposición no coincide con alguna zona hidrológica específica o con el modelo de mezcla de agua dulce y marina. Además, los pequeños rombos de protodolomita (1 milimicra) desordenada encontrados en los sedimentos aragoníticos parecen representar más bien a cementante.

Muir y colaboradores (1980) proponen que la formación de dolomita se asocia a regímenes climáticos e hidrológicos húmedos. La dolomita es generada en la zona de resurgencia de aguas subterráneas continentales donde prevalece la evaporación. Esta zona de resurgencia está representada por lagos someros, efímeros y alcalinos. Se encontraron estructuras como estromatolitos, grietas de desecación e intraclastos.

Friedman (1980) menciona que la dolomita es un mineral evaporítico derivado de salmueras hipersalinas estableciendo dicho origen a partir de los minerales evaporíticos asociados o a vestigios de los mismos o de otros indicadores como feldespatos autigénicos. El autor señala que la dolomita se forma sólo donde el yeso o la anhidrita están presentes (Mar Rojo) mientras que en los carbonatos, la aragonita no dolomitiza da y la calcita rica en Mg, las evaporitas están ausentes.

Sears y Lucía (1980) postulan que el origen de diferentes tipos de dolomías se debe el reflujó de salmueras y a la mezcla de agua marina y agua dulce en zonas arrecifales (norte de la cuenca de Michigan). Estos es, que además de determinar la ubicación de arrecifes hay que determinar

los que estén dolomitizados puesto que constituyen los mejores reservorios de hidrocarburos.

En resumen, se puede decir que hay muchos ambientes geológicos que controlan la formación actual de dolomías; entre los más relevantes se encuentran el árido tropical o semi-árido, comúnmente en una laguna o planicie de marea. Los principales fluidos son salmueras hipersalinas ricas en magnesio. La estrecha relación de antiguas dolomías con yeso, estructuras y laminaciones algáceas, grietas de desecación y otras evidencias de exposición de salmueras hipersalinas son consistentes con observaciones en el desarrollo de dolomías modernas.

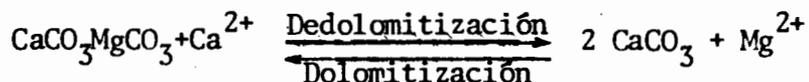
Para concluir, y de acuerdo con Mattes y Mounjoy (1980), es necesario enfatizar que antes de aplicar un modelo particular a cualquier ocurrencia dada de dolomía, es conveniente efectuar cuidadosos estudios petrográficos, estratigráficos y geoquímicos. Además, es muy importante determinar la historia diagénética antes de la dolomitización, lo cual es con frecuencia difícil de definir donde la dolomitización es pervasiva. Estos autores estipulan que es necesario establecer el tiempo de dolomitización antes de hacer un intento de interpretación sobre los procesos de dolomitización.

X. DIAGENESIS ALOQUIMICA; DEDOLOMITIZACION

Aunque el reemplazamiento de caliza por dolomía es muy común, el proceso inverso, esto es, el reemplazamiento de dolomita por calcita es raro. El reemplazamiento de los rombos de dolomita por calcita se ha denominado dedolomitización. De Groot (1967 en Pettijohn, 1975, p. 371) sugirió que el proceso requiere de soluciones con una relación alta Ca-Mg, flujo rápido de estas y temperaturas abajo de 50°C. Estas restricciones implican condiciones cercanas a la superficie.

1. EL AMBIENTE DE DEDOLOMITIZACION

La dedolomitización es el proceso inverso de la dolomitización; es llevada a cabo por soluciones con una relación alta $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ que reaccionan con dolomita para formar carbonato de calcio (llamado dedolomita en este tema); la reacción total es probablemente representada por la ecuación originalmente propuesta en 1848 por Von Morlot.



La evidencia de campo de este mecanismo fue presentada por Tatarskiy (1949; en Evamy, 1967, p. 89), en un estudio sobre la Plataforma Rusa. En las estaciones de lluvia las soluciones de sulfato de calcio de las evaporitas del Pérmico Inferior son lavadas sobre el Carbonífero dolomitizado. Durante la estación seca se desarrollan costras superficiales de sulfato de magnesio sobre la caliza. La roca es dedolomita en la superficie pero dolomía inalterada a profundidad.

De los experimentos sobre el sistema $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ hechos por Yanat'Eva (1955, en Evamy, op. cit., p. 89) se concluyó que la solubilidad de la dolomía depende de la presión parcial del dióxido de carbono (Pco_2).

Posteriormente, De Groot (1967 op. cit.) demostró que con alta P_{CO_2} (aprox. 1 atmósfera) la dolomía se disuelve (solubilidad congruente). Sin embargo, a baja P_{CO_2} de aire (0.3×10^{-3} atmósferas) el mineral se descompone en agua para producir carbonato de calcio (solubilidad incongruente). Además, Yanat'eva y De Groot demostraron que la presencia de sulfato de magnesio disuelto son derivados de acuerdo con la ecuación de Von Morlot de la dedolomitización. Sin embargo, a alta P_{CO_2} , las soluciones de sulfato de calcio no afectan la solubilidad congruente de la dolomía. Asimismo, a pesar de otras condiciones favorables, la dedolomitización empieza a ser inefectiva a temperaturas mayores a 50°C.

Debido a lo antes expuesto, la presencia de dedolomita puede ser utilizada para inferir que la diagénesis se efectuó cerca de la superficie. Schmidt (1965, p. 149 en Evamy, op. cit., p. 90) acotó que la calcita después de la dolomita se incrementa en cantidad tanto como se aproxima a una discordancia. La detección de texturas de dedolomitización es valiosa para interpretación de un ambiente diagenético y posiblemente para la predicción de reservorios en dolomía sacarosa ("Sucrosic") tanto de hidrocarburos como de agua.

2. ALGUNAS TEXTURAS RESULTADO DE DEDOLOMITIZACION Y SUBSECUENTE LIXIVACION.

Las texturas de dedolomitización más fácilmente reconocibles consisten en romboedros formados de mosaicos equicristalinos de calcita anedral (Fig. 10.1c). Tales romboedros han sido denominados romboedros de calcita compuesta ("Composite calcite rhombohedron") de origen de reemplazamiento directo que han sido encontrados con un rango de pocos milímetros dentro de poros romboedrales de otras muestras (Figs. 10.1f y 10.1g), dando lugar a un mosaico de cristales de calcita que se incrementan en tamaño hacia el poro en la forma típica de drusas. Dicha ce-

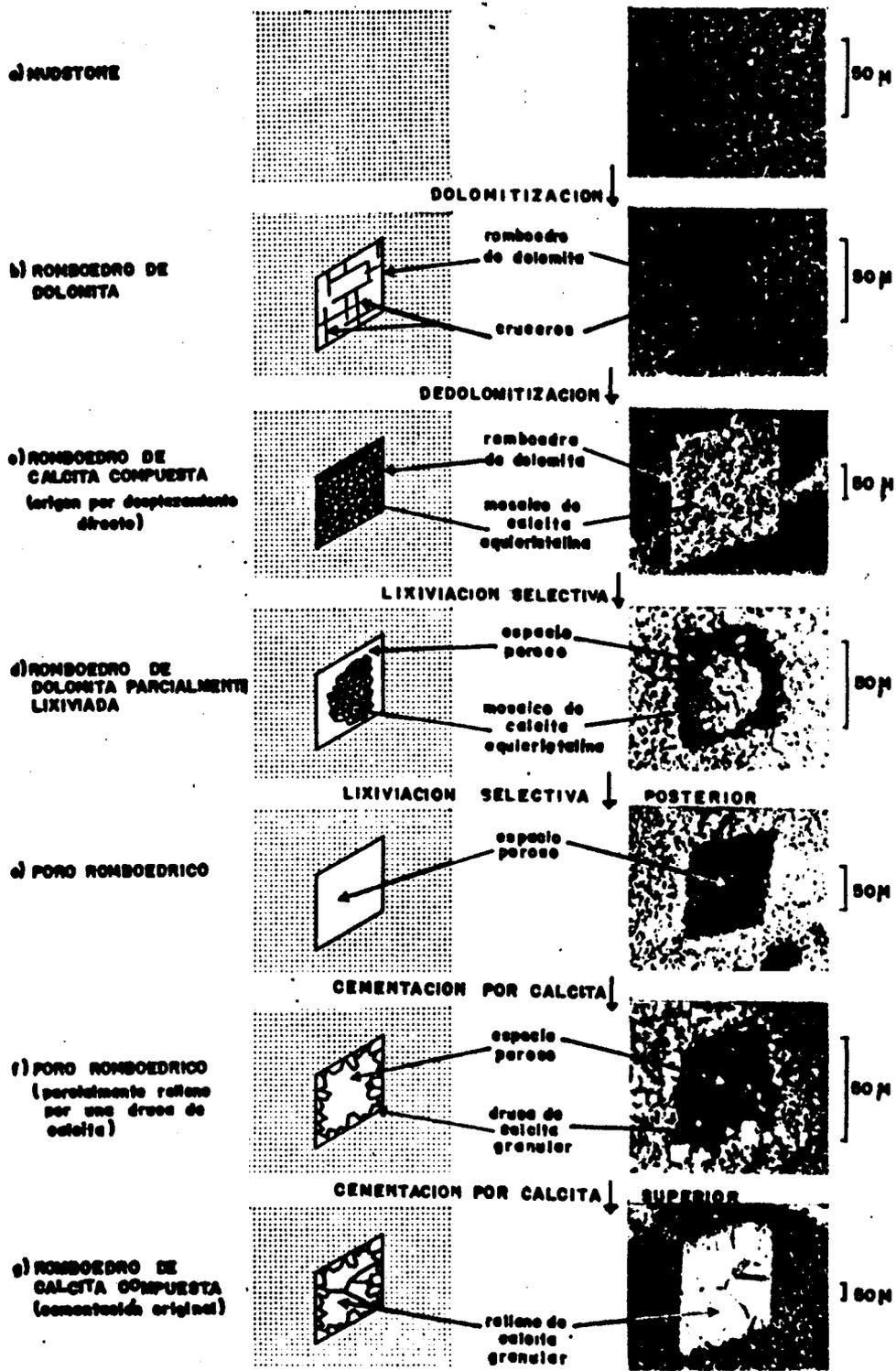


Fig. 10.1 Historia diagenética de una cañiza dedolomitizada (esquema). Tomado de Evamy, 19, p. 91.

mentación puede ser la culminación de una historia diagenética compleja (figs. 10.1 a-g) involucrando dolomitización, dedolomitización, lixiviación selectiva y finalmente, cementación de calcita. Se puede ver que el producto final (fig. 10.1g) es de calcita romboédrica compuesta como en la dedolomita romboédrica (fig. 10.1c).

3. REGENERACION PARCIAL DE LA TEXTURA PREDOLOMITIZACION

El grainstone oolítico y peletoidal mostrado en la figura 10.2, está compuesto totalmente de calcita. El grainstone exhibe algunos márgenes de romboedros incompletos (A), lo cual sirve de evidencia para estimar la presencia primaria de cristales euedrales de dolomita. Los márgenes romboedrales no son visibles en los contornos de los granos (B), esto es, en el cemento que rellena a los poros.

Los contornos romboedrales en las rocas calcíticas solamente son vistos donde sus límites separan a la calcita de cristalinidad contrastante. En el ejemplo mostrado, aquellas partes de los granos depositacionales dentro de los romboedros están formadas por cristales algo más gruesos que los de las partes exteriores. Sin embargo, la cristalinidad en el espato intergranular es la misma, tanto dentro como fuera del romboedro, lo que explica la invisibilidad de las márgenes del mismo a través del espato.

La tendencia de la dolomita para reemplazar carbonato de calcio más que reemplazar el espacio poroso ha sido explicada por Murray (1960, p. 70, en Evamy, op. cit., p. 90). En consecuencia, es probable que los primeros cristales de dolomita representados por las márgenes romboedrales en la figura 10.2 reemplazaron tanto al mosaico primario de calcita de relleno de poros como a los granos depositacionales. La dedolomitización parece haber regenerado esta textura de cementación casi exactamente

mientras producía un mosaico en los granos depositacionales algo más gruesos que el original. Sin embargo, a pesar de este engrosamiento posterior en la cristalinidad, los márgenes de los granos depositacionales adyacentes a zonas de espacio poroso original pueden ser seguidas a través del romboedro. Este reemplazamiento ha producido así, parcialmente, la textura predolimitización a la caliza.



Fig. 10.2. Grainstone oolítico y peletífero dedolomitizado. Existen evidencias de antigua dolomita en la composición de los granos los cuales están cortados por rombos incompletos (A). El romboedro para abruptamente en los límites del primero de los granos (B). (Tomado de Evamy, 1967, p. 92).

Se ha supuesto que las inclusiones de calcita relictas ocurren casi universalmente en dolomita que ha reemplazado a calcita, aunque sean demasiado pequeñas para observarse en el microscopio. Excepto en los cristales de dolomita con centro emascarado y bordes claros, se cree que estas inclusiones tienen una distribución casi regular. Según Shearman y otros (1961, p. 7) donde tales inclusiones son totalmente representa-

tivas de la textura inicial de la caliza; tal nucleación resultaría en la completa regeneración de la textura predolomitización de la caliza.

Considérese ahora la dolomitización de un grainstone según el proceso representado por la fig. 10.3. El grainstone está compuesto de peloides (A) de textura finamente cristalina que están cementados por calcita cristalina más gruesa (B). Las líneas (C) en el cemento indican las relativas orientaciones cristalográficas de los cristales de calcita. Después de la dolomitización los romboedros de dolomita (D) tienen una distribución regular de inclusiones de calcita derivadas de la caliza preexistente y conservan la misma orientación cristalográfica. Solamente una pequeña proporción del número original de cristales orientados aleatoriamente que componen a los peloides primarios están representados en la estructura subsecuente de la dolomita (E) ya que la mayoría son susceptibles a ser reemplazados durante la dolomitización. Esto da lugar a una mayor separación de inclusiones con una orientación cristalográfica aleatoria; de otra forma, las inclusiones estarían más regularmente distribuidas si todos los cristales en los peloides hubieran sido representados. Consecuentemente, dependiendo de la dedolomitización, los romboedros de calcita (G) empiezan a ser representados en los peloides por un mosaico más grueso (H) que el original. En contraste, el reemplazamiento resulta en la casi exacta regeneración de la primera textura de cementación (I). Debido al crecimiento de calcita sobre el grupo de numerosas inclusiones que tienen orientación común (F), la regeneración parcial resultante de la textura original de la caliza es semejante a la situación previamente descrita e ilustrada en la figura 10.2.

Si la caliza original hubiera sido de mudstone, la textura finamente cristalina de los peloides mostrados en la figura 10.3A estarían uniformemente distribuidos en toda la roca (fig. 10.4A). Como en el caso de los peloides en la figura 10.3, un emplazamiento de romboedros de

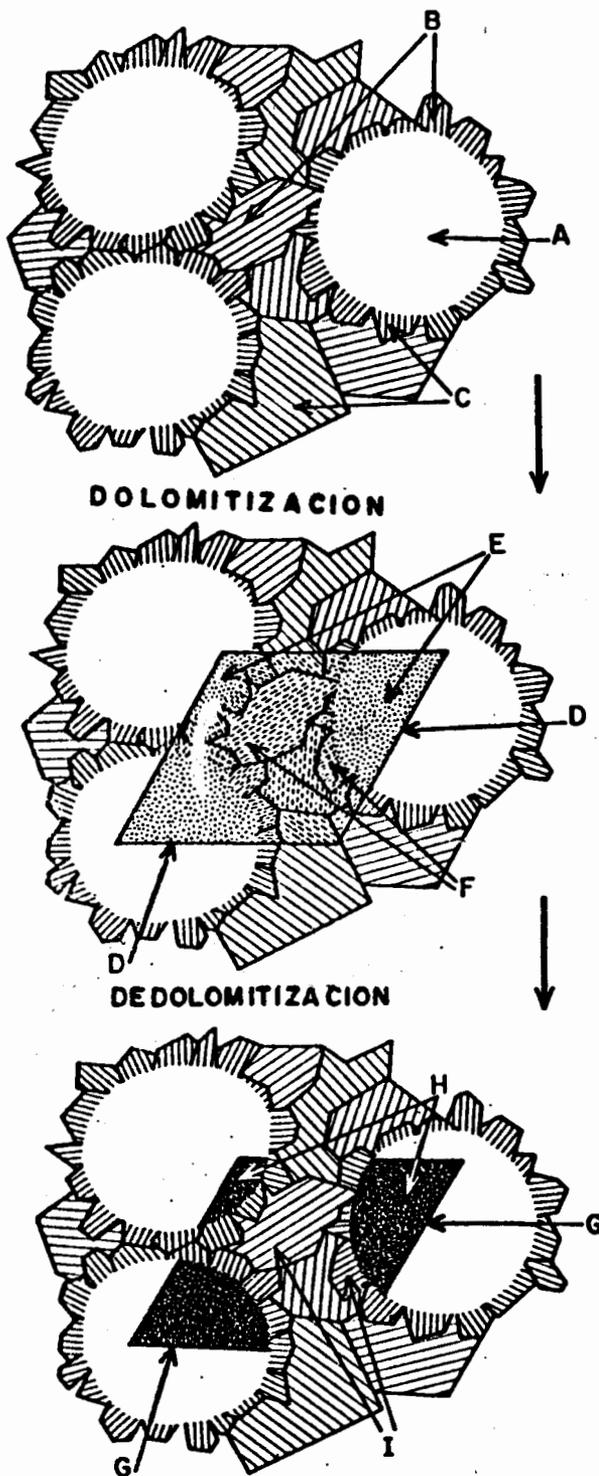


Fig.10.3 Regeneración parcial de una textura predolomitizada. -- Las partes señaladas se incluyen en el texto

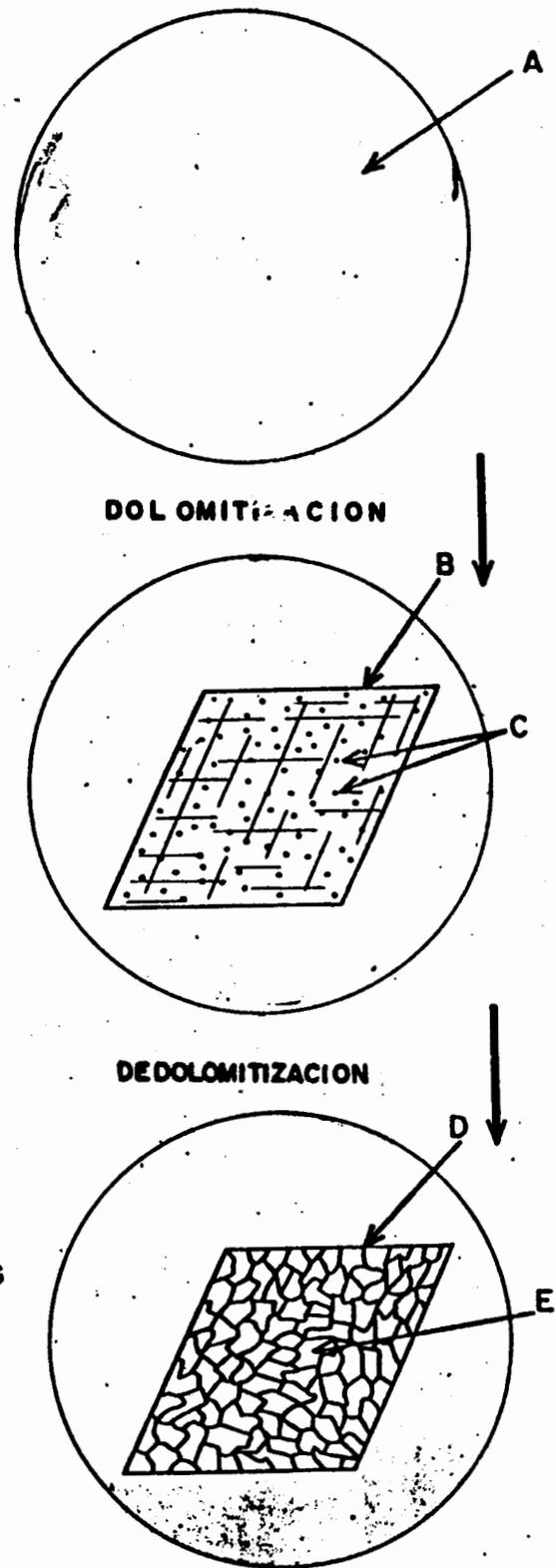


Fig.10.4 Desarrollo de calcita con puesta romboédrica por reemplazamiento directo original. (Tomado de Evamy, 1967, p. 93).

dolomita (fig. 10.4B) tendería a tener menor número de inclusiones orientadas aleatoriamente (fig. 10.4C) que las representadas en el mudstone preexistente.

La dedolomitización produciría, consecuentemente, un romboedro de calcita (fig. 10.4) compuesto totalmente de cristales similares a aquellos restringidos a las partes reemplazadas de los peletoides en la figura 10.3. El resultado sería la textura de dedolomitización más característica que la producida por romboedros de calcita anedral equicristalina (Fig. 10.4E) y ejemplificada en las figuras 10.1C y 10.D.

4. TEXTURA GRUMOSA (" GRUMELEUSE O CLOTTED").

La textura grumosa mostrada en la fig. 10.5 se cree sea el resultado de dolomitización y subsecuente dedolomitización. La figura muestra la roca huésped grumosa (A) cuyas cavidades originales están llenadas parcialmente por lodo (B) y por cemento granular de calcita (C) produciendo un efecto geopetal. La textura grumosa puede ser interpretada como deposicional, lo que empieza a confundirse al analizar los límites dentados (D) entre la roca huésped y el sedimento interno (B). Estos límites son interpretados como parte de márgenes incompletos de algunos de los primeros romboedros de dolomita. Ya que los contornos romboedrales completos están ausentes, se deduce que la roca huésped ha sido dolomita en otro tiempo. Sin embargo, los relativamente pocos romboedros completos de calcita (E) que ocurren en el sedimento interno indican que este último ha sido sólo parcialmente dolomitizado.

Se cree que las texturas grumosas se formaron por el reemplazamiento de un tipo especial de dolomita por calcita (fig. 10.6). La dolomita impli

cada está compuesta de romboedros con centros oscuros ricos en inclusiones de calcita, circundados por anillos claros casi libres de inclusiones (Fig. 10.6B). Durante la dedolomitización, el crecimiento de calcita sobre el núcleo incluido dispuesto en el centro, da lugar a grumos de calcita finamente cristalizada (fig. 10.6D). Sin embargo, los anillos claros de los primeros romboedros están alterados en forma relativa a un mosaico de calcita generalmente cristalina semejando cemento (Fig. 10.6E).

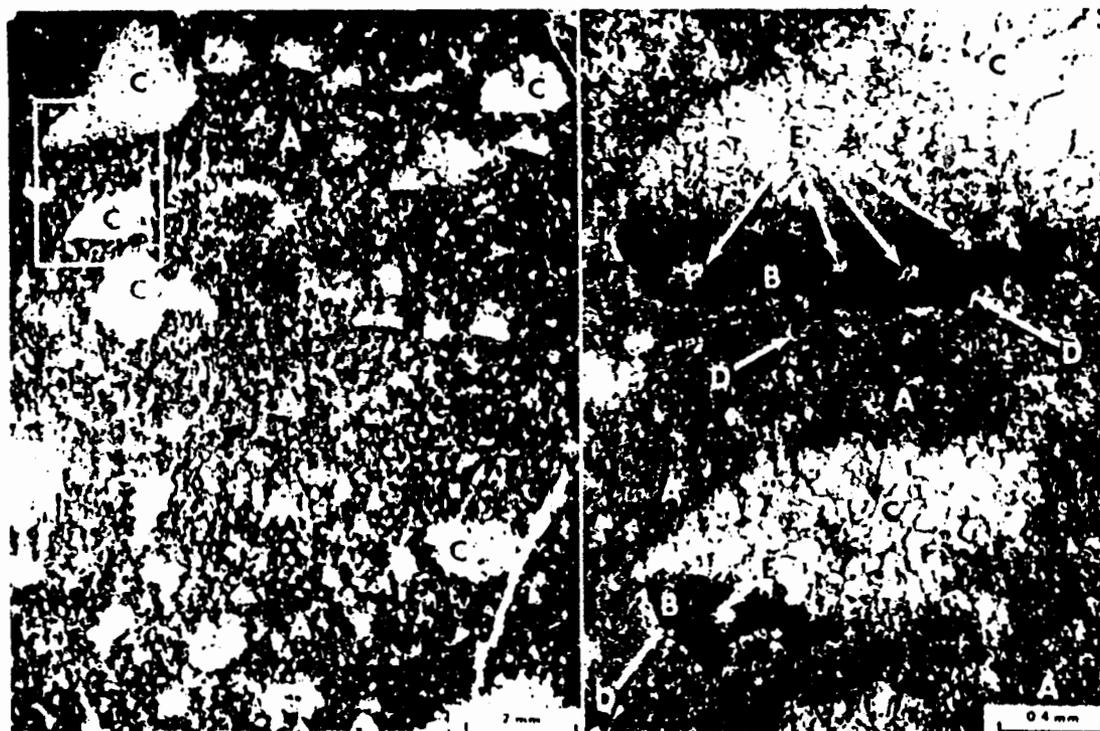
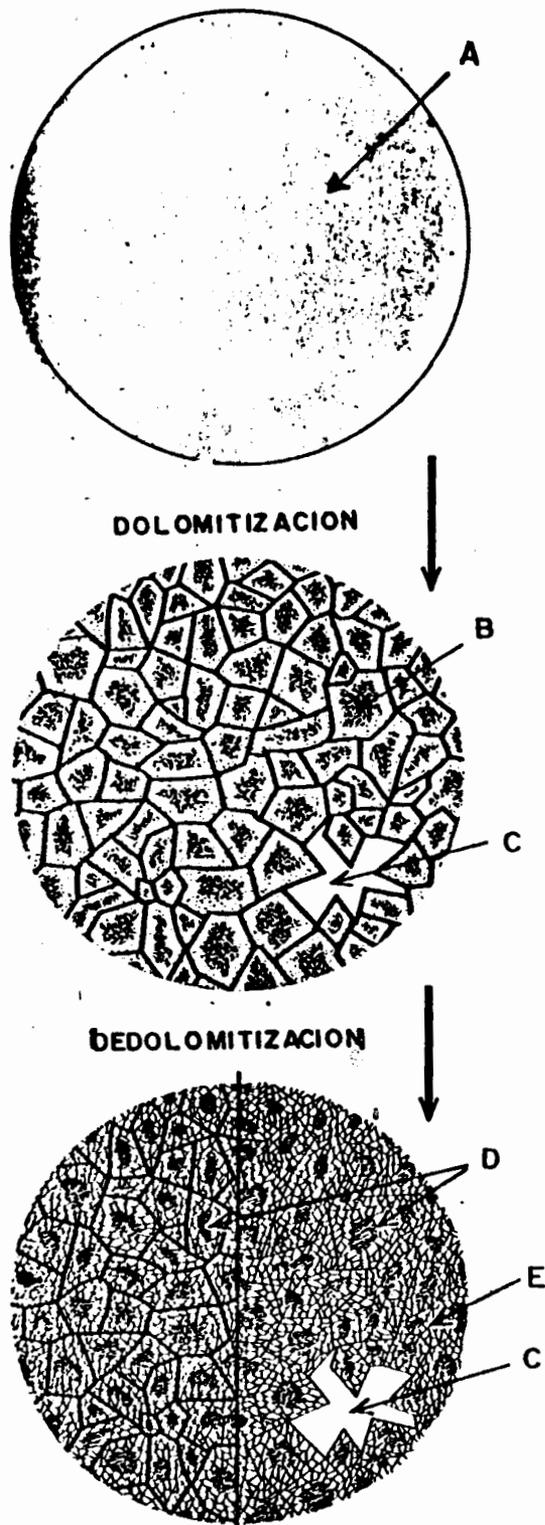


Fig. 10.5. Textura grumosa de la roca huésped (A), interrumpida por cavidades interiores rellenas parcialmente por lodo (B); aparece un relleno geopetal y un cristal de calcita (C). Se observan los bordes aserrados (D) entre el sedimento interior y la roca huésped. Dado que no existen bordes completamente romboédrico se piensa que toda la roca estuvo formada originalmente por dolomita. El sedimento interior sólo fue parcialmente dolomitizado lo cual está evidenciado por algunos pocos cristales romboédricos de calcita (E). Tomado de Evamy, 1967 p. 94).



Los límites de los
cristales antiguos
de dolomita están
exagerados.

Los límites de los
cristales de dolomi
ta aparecen con con
traste normal.

Fig. 6. Esquema del desarrollo de una textura "grumosa".
Las partes señaladas están explicadas en el texto.

La formación de romboedros cubiertos de dolomita generalmente es explicada usando la teoría de dolomitización local. (Murray, 1964, p. 399.) El material incluido tiende a aparecer oscuro donde ha sido derivado de cristales de tamaño de arcilla ("Mud Sized") y relativamente más clara cuando proviene de espato más grueso. Por esta razón, los centros regularmente de forma oscura en los romboedros de dolomita (fig. 10.6 B) es probable que sean producto de dolomitización de lodos (fig. 10.6A). La dolomitización y subsecuente dedolomitización puede alterar entonces un mudstone original a un grainstone o packstone grumoso pseudo micropelético, como está ilustrado esquemáticamente en la figura 10.6.

Esta posibilidad debería ser tomada en cuenta también en la interpretación del ambiente de depósito de calizas grumosas.

En la figura 10.5, los grumos en la roca huésped (A) sugieren que se formaron durante la dolomitización. Su forma final indica que se adquirió durante la dolomitización por crecimiento de la nueva generación de calcita en continuidad estructural con las inclusiones de calcita relicta dentro de la primera dolomita. La zona de los romboedros de dedolomita en contacto con el sedimento interno tiene un mosaico más grueso que el centro, reflejando la distribución de inclusiones en la primera dolomita.

5. POROS ROMBOEDRALES.

Evamy B.D. (op. cit., p. 95) encontró poros romboedrales en asociación con calizas dedolomitizadas en Francia (Fig. 10.7). Unicamente son conocidas otras publicaciones sobre poros romboedrales como la de Bausch (1965) y Mattavelli (1966) quienes interpretaron a dichos poros como resultado de disolución preferencial de dolomita en una matriz calcárea. No obstante, Evamy prefiere la interpretación de que los poros romboedrales son resultado de lixiviación selectiva de dedolomita.

En las calizas estudiadas, la transición de romboedros de calcita compuesta a poros romboedrales abiertos (Fig. 10.7 y 10.8) es más bien abrupta. En muchos casos, tales romboedros muestran en la transición una regeneración parcial de la textura original predolomitización de la caliza.

Se ha dicho (Groot, op. cit) que la dolomita se disuelve sin descomponerse para formar calcita solo en condiciones de alta P_{CO_2} . Sin embargo, bajo tales condiciones es de esperarse que la calcita se disolverá mejor que la dolomita. De aquí que la presencia de poros romboedrales con una matriz de calcita, preferencialmente sin disolver, es probable que sea resultado de solubilidad congruente de dolomita a profundidad.



Fig. 10.7 Transición debida a la lixiviación de la dolomita produciendo poros romboédricos abiertos. La lixiviación parece que se ha desarrollado preferentemente fuera de los relictos de la original pobremente dolomitizada. Todos los romboedros dentro de esos relictos de lodo (A) son espacios porosos (B) como lo son las márgenes del romboedro (C) envolviendo los relictos. Fuera de la zona de los bordes la dedolomita está inalterada y tiene baja porosidad (D). Arriba, luz polarizada; abajo nicoles cruzados. (Tomado de Evamy, 1981, p. 97).

Con bases texturales, existen dos objeciones a la producción de poros romboedrales por solución preferencial de dolomita como un estado inter medio en el proceso de dedolomitización cerca de la superficie. Primero, si la solución de dolomita ha sido completa, cualquier vestigio de incluu

siones de la caliza original debería de haber sido eliminado y ninguna traza de la textura predolomitización podría regenerarse por dedolomitización. La segunda objeción es que los romboedros de calcita compuesta serán siempre secundarios los poros romboedrales y, en consecuencia, todos deberían de exhibir un mosaico de cementación. Indudablemente algunos de ellos lo hacen (Figs. 10.1f y 10.1g) y son interpretados como el producto de cementación de poros romboedrales, pero estos poros son posteriores a la dedolomita y no a la dolomita. Como ya se ha establecido, el romboedro de calcita compuesta, formado por dedolomitización tiende a exhibir tales texturas, regenerando parcialmente la textura original de la caliza o mostrando un mosaico equicristalino (Fig. 10.8). Estas texturas dan evidencia de reemplazamiento directo, es decir, opuesto a la cementación, como origen del romboedro de calcita compuesta. Esto puede no ser tan obvio donde romboedros simples están involucrados (Fig. 10.8A) y donde ocurren apiñamientos ("clusters") (Fig. 10.8B). El origen de la dolomita de estos agrupamientos está indicado por los contactos dentados entre ellos y la roca huésped, originalmente sin dolomitizar. Estos contactos son resultado de los márgenes incompletos (Fig. 10.8C) de numerosos romboedros de dedolomita. Si los mosaicos de calcita donde crecieron los agrupamientos se hubieran originado por cementación de poros mayores, el incremento de tamaño de cristales hacia los poros, en forma de drusas, debió ser claro; en lugar de ello, una textura equicristalina característica ocupa las zonas donde existen los agrupamientos (Fig. 10.8B).

Las transiciones de caliza densa que contiene romboedros de calcita compuesta (Fig. 10.9A) a caliza cretosa con poros romboedrales abiertos (Fig. 10.9B) sucede en zonas estrechas en las que aparecen romboedros intermedios característicos. Estos romboedros tienen mosaicos de calcita compuesta (Fig. 10.9C). Tales transiciones y los argumentos precedentes sugieren que los poros romboedrales son desarrollados por lixiviación de romboedros de dedolomita. Sin embargo puede argumentarse que los miembros



Fig.10.8. Pisolito dolomitizado. Romboedros compuestos de mosaicos equicristalinos de calcita anedral que aparecen tanto como granos aislados (A) como en agregados (B). El origen de los agregados en la dolomitización y en la dedolomitización está indicado por los bordes aserrados entre ellos y la roca huésped no dolomitizada. Estos bordes están incompletos (C) en las márgenes de numerosos cristales de dolomita romboedra. La textura equigranular de los agregados sugiere un origen por recristalización y no a través de la cementación de espacios porosos. Sección delgada, luz polarizada. (Tomado de Evamy, 1981, p. 99).



Fig.10.9 Transición abrupta de caliza dolomitizada densa, que contiene romboedros de calcita compuesta (A) y caliza cretosa con poros romboédricos abiertos (B). En la zona de transición aparecen romboedros (C) con los márgenes exteriores lixiviadas y mosaicos de anedral equigranular en los centros, similares a los que se encuentran en los romboedros de calcita compuesta - (A). Lo anterior sugiere que los mosaicos de calcita dispuestos en los centros de los romboedros transicionales son relictos de material no lixiviado. Arriba, muestra de mano; centro, sección delgada vista con luz polarizada y abajo nicoles cruzados (tomado de Evamy, 1981, p. 98).

finales de la transición representan dos expresiones texturales diferentes de dedolomitización. En el primer caso, (Fig. 10.9A) con el reemplazamiento de calcita relleno el romboedro previamente ocupado por la dolomita y, en el segundo, (Fig. 10.9B) con el reemplazamiento de calcita evitando los romboedros presentes pero relleno los poros entre los componentes originales y rodeando a los romboedros. El carácter fuertemente cementado de la roca que contiene a los romboedros de dedolomita y la naturaleza cretosa de la calcita que rodea a los poros romboedrales son evidencias en contra de tal interpretación.

En el ejemplo de la figura 10.7, la lixiviación parece estar preferencialmente centrada sobre los vestigios del mudstone pobremente dolomitizado, ahora cretoso. Todos los romboedros dentro de estos vestigios de lodo (A) son espacio poroso (B) como son los márgenes de los romboedros (C) envolviendo los relictos. Fuera de la zona de contacto, la dedolomita está sin alterar y tiene baja porosidad (D). De aquí que parezca que las soluciones que lixiviaron a la dedolomita atravesaron a la roca por los parches relictos del mudstone cretoso. Puede ser visto que si toda la dedolomita mostrada en la figura 10.7 hubiera sido removida para formar espacios porosos romboedrales hubiera resultado extremadamente cavernosa y posiblemente hasta con brechas de colapso.

Las márgenes romboedrales abruptamente definidas de los poros descritos (Figs. 10.7B y 10.8B) indican que la lixiviación selectiva disolvió a la dedolomita. Sin embargo, en base al área superficial por unidad de volumen, la matriz que es más finamente cristalina que la dedolomita debería de haberse lixiviado más fácilmente. La aparente mayor solubilidad de la dedolomita puede deberse a la producción inicial de calcita alta en magnesio o de aragonita durante la dedolomitización. Los iones Mg^{2+} liberados de la dolomita primaria, pudieron en primer caso haber entrado, en la subsecuente calcita formando una variedad alta en magnesio. En el segundo caso, de acuerdo a los argumentos de Degroot y Davis (1966),

podieron haber inhibido la formación de calcita permitiendo que precipira la aragonita.

Tanto la calcita alta en magnesio como la aragonita si no son lixiviadas tienden a alterar a la calcita estable baja en magnesio durante la diagénesis subsecuente. Las antiguas dedolomitas, en consecuencia, serían estables desde el punto de vista mineralógico. Por tanto, los poros romboedrales son pobremente encontrados donde la dedolomita ha sido lixiviada inmediatamente después de la dedolomitización. Como lo señaló Chilingar (1956, en Evamy, op. cit., p. 98) la mayoría de las calizas dedolomitizadas tienen una apariencia cavernosa característica en el campo. Esto y los argumentos precedentes sugieren que la lixiviación temprana puede ser común.

La formación de poros romboedrales depende de una compleja secuencia de eventos diagenéticos (Fig. 10.1). La ventaja de un proceso multicondicional, una vez comprendido, es que el número de parámetros aprovechables para localizar el producto hace la prognosis más segura. Por ejemplo, la porosidad de la calcarenita ilustrada en la figura 10.10, parece, en primera instancia, deberse a lixiviación normal. Un análisis más cercano muestra que los poros, la mayoría conectados, tienen un origen romboedral. Esto es particularmente aparente donde los poros son pequeños y están compuestos de sólo uno o dos romboedros (Fig. 10.10A). Los poros de tamaño intermedio pueden ser vistos por sus contornos dentados (Fig.10.10B) formados de varios romboedros de la primera dolomita. Sin embargo, los poros mayores han sufrido, probablemente, un grado de erosión interna durante su formación y su carácter de romboedro compuesto es claro en algunas zonas (Fig. 10.10C) mientras que en otras está enmascarado (Fig. 10.10D). La porosidad mostrada fue producida por lixiviación en el estado final. La predicción de porosidades similares en calcarenitas depositacionalmente comparables con otras áreas, donde existió paleolixiviación, pudiera ser errónea a menos que las rocas muestra-

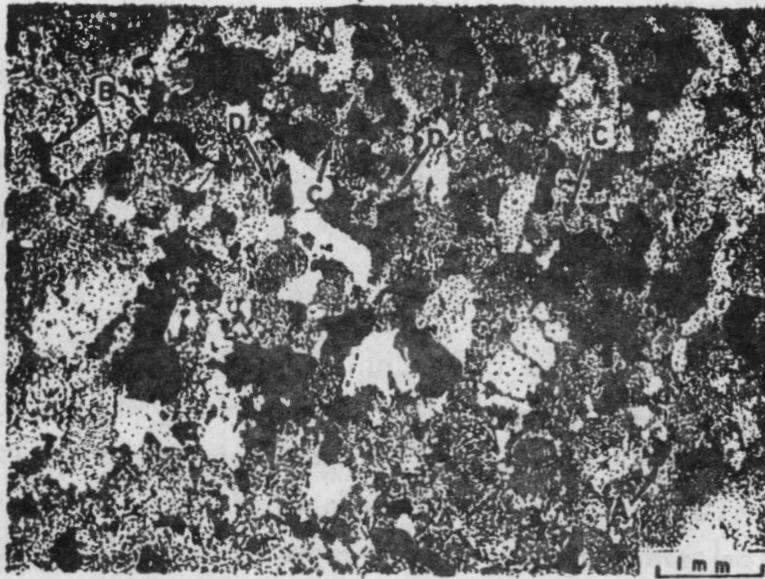


Fig. 10.10. Calcarenita mostrando porosidad secundaria lixiviada de origen romboedral. El carácter romboedral de los poros es particularmente aparente donde ellos son pequeños y compuestos de uno de dos romboedros (A). Los poros de tamaño intermedio pueden verse aún por sus bordes dentados (B) construídos por varios romboedros originales. Los poros mayores, sin embargo, probablemente han sufrido un grado de erosión interna durante su formación. El carácter romboedral compuesto es claro en ciertas zonas (C) mientras que en otras zonas no es claro (D). Fotografía de una sección delgada con nicóles cruzados de una roca del valle Armancon, Francia (en Evamy, 1981. p. 99).

ran haber sido dolomitizadas y subsecuentemente dedolomitizadas.

En resumen, la dedolomitización, reemplazamiento de dolomita por carbo nato de calcio, parece ser un proceso casi superficial. Mucha calcita posterior a dolomita encontrada en afloramientos puede ser reciente y graduar posiblemente a dolomía inalterada a profundidad. La calcita posterior a dolomita en el subsuelo debería ser considerada como fósil e indicativa de una emersión precedente.

Los principales factores que controlan la dedolomitización son la textura predolomitización de la roca y la concentración y distribución de inclusiones derivadas de su textura original, sobrevivientes en la dolomita intermedia. Como resultado de la dedolomitización, la textura de la caliza predolomitización puede ser regenerada parcial o totalmente. Alternativamente, como resultado de una dolomita oscura en el centro y con sus bordes claros pueden resultar tanto un romboedro de calcita compuesta como una textura grumosa.

Otras texturas de dedolomitización son producidas en ausencia de cualquier textura predolomitización (como es el caso con las dolomitas de relleno de poros) o por la total remoción, previa a la dedolomitización de todas las calizas derivadas de la caliza original. posiblemente por dolomitización intensiva.

Los poros romboedrales parecen ser causados por lixiviación selectiva de caliza alta en magnesio o aragonita, mineralógicamente inestables, supuesto en muchos casos como producto inicial de la dedolomitización . El origen romboedral de los poros es aparente cuando ellos son pequeños.

Los poros romboedrales de mayores dimensiones (susceptibles de modificar su forma por erosión interna) son más difíciles de diagnosticar.

XI. DIAGENESIS ALQUIMICA: SILIFICACION

Silificación.

La silificación es otro proceso de la diagénesis de los carbonatos muy frecuente en lodos calcáreos y de escasa significación (Corrales, et. al. 1977, p. 251) que puede ser favorecido por un bajo pH y saturación de sílice en el agua intersticial. En calcarenitas y depósitos arrecifales puede destruir la porosidad desarrollando cemento de calcedonia. A veces puede ser altamente selectiva para determinados granos o tipos de restos fósiles.

Por otra parte, en calizas peletíferas tampoco es muy común, ya que el pedernal es la forma de sílice más frecuente.

1.- Definiciones.

Las usadas en este tema serán las propuestas por Tarr (1938, en Pettijohn, 1975, p. 393).

Pedernal (Chert & Flint). Es el sedimento silíceo químico más común; es una roca densa compuesta de una o varias formas sílice (ópalo, calcedonia o cuarzo microcristalino) con fractura tenaz, coloidal o astillosa; puede ser blanco, gris en varios tonos, verde, azul, rosa, rojo, amarillo, pardo y negro.

Silexita. Es un término francés para el pedernal, especialmente de la variedad negra carbonosa; otros sinónimos son hornstone, lydita, ftanita.

Novaculita. Es una roca sílica criptocristalina muy densa, de textura uniforme y blanquecina; es un pedernal esencialmente bandeado caracterizado por la abundancia de cuarzo microcristalino sobre la calcedonia.

Jaspe. Es un pedernal ferruginoso característicamente rojo aunque puede ser amarillo, pardo y negro.

Jaspilita. Es un término aplicado a una interestratificación de jaspe y hematita de formaciones ferríferas del Precámbrico.

Porcelanita. Se aplica a rocas densas y duras que tienen la textura y la fractura de la porcelana. Comúnmente, aunque no siempre, son pedernales con abundancia de inclusiones; son en parte argiláceos y en parte calcáreos, raramente sideríticos. Las porcelanitas argiláceas gradúan a lutitas silíceas. Las porcelanitas son tobas silicificadas.

Tierras diatomáceas y de radiolarias.

Son sedimentos silíceos, algunos friables y porosos, compuestos de conchas opalinas de diatomitas y estructuras esqueléticas de radiolarios; son blancos o color crema, esporádicamente son de color ante, rojo o pardo. También se han llamado diatomita o radiolarita cuando empiezan a ser densos como el pedernal como resultado del relleno de poros, aunque las denominaciones pedernal diatomáceo o pedernal de radiolarios son más apropiadas para la diatomitas y radiolaritas litificadas.

Espiculitas o Pedernal espicular. Se aplica a las acumulaciones de espículas de esponjas o a su litificación, respectivamente.

Sinter silíceo. Es un material poroso, blanco y liviano depositado por las aguas de manantiales termales. La geyserrita es una variedad de los mismos, depositados por geysers.

Tripoli. Es una roca silíceas muy porosa y liviana (constituida principalmente de calcedonia), de color claro o blanca, gris, rosa, rosa o amarilla; es áspero y rugoso al tacto, forma grandes masas; debido a que está restringida a la superficie de la tierra se ha considerado como producto del intemperismo (lixiviación e hidratación) del pedernal y calizas silíceas de las que se ha lixiviado el carbonato.

Silcreta. Es otro producto de intemperismo que está formado por una costra silíceas como resultado del depósito de sílice a partir de aguas ascendentes por capilaridad de una región árida o semiárida.

2.- Composición del Pedernal. Los principales constituyentes de los sedimentos silíceos no detríticos son el ópalo, calcedonia y cuarzo; otros minerales presentes son considerados como impurezas.

El ópalo, $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, es un sílice primariamente amorfo con algo de agua, con densidad aproximada a 2.1 g/cms y soluble en KOH; su índice de refracción varía de 1.38 a 1.45 dependiendo del contenido de agua. Ocurre en muchos pedernales y es el principal constituyente de algunos. Sin embargo, se ha encontrado solamente en pedernales mesozoicos y cenozoicos y se supone que se ha convertido a calcedonia y cuarzo en rocas más antiguas. Dicha conversión (deshidratación química) da lugar a efectos de encogimiento, produciendo esferoides concéntricamente bandeados.

La calcedonia es el constituyente dominante de la mayoría de los pedernales. Es un sílice microscópico fibroso con arreglo atómico del cuarzo, aunque Sosman (1927 en Pettijohn, op. cit., p. 395) lo considera diferente ya que muestra elongación negativa. Por otra parte, las fibras que muestran elongación positiva son atribuidas, por Folk y Pittman (1971), a la asociación con depósitos evaporíticos donde el sílice es reemplazamiento de tales minerales.

Tarr (op. cit.) consideró que aunque la calcedonia predomina en el pedernal, el cuarzo también está presente y en algunos depósitos es dominante y sugirió que la calcedonia microfibrosa pasaría con el tiempo a cuarzo. La secuencia de cambios es: gel hidratado original (ópalo), calcedonia y cuarzo. James (1955, p. 1473) mostró que el tamaño de grano del cuarzo en algunos pedernales Precámbricos está estrechamente correlacionado con el grado de metamorfismo. Entre mayor sea ese grado más grueso es el pedernal.

Entre las impurezas que contienen los pedernales se encuentran la calcita, dolomita o siderita. Algunos pedernales comunes contienen rombos diseminados de dolomita. Pocos pedernales están contaminados con grandes granos detríticos de cuarzo.

Por lo que respecta a la composición química del pedernal es muy alta en sílice, a veces excede al 99%. Las variaciones en composición están estrechamente relacionadas a las diferencias en litología del sedimento asociado. Los pedernales de radiolarios están comúnmente asociados con lutitas; La radiolarita y la diatomita están asociadas con piroclásticos; por tanto, son más aluminosos que el pedernal espicular que está asociado con areniscas o rocas carbonáticas. El fierro está presente como piritita o magnetita en algunos pedernales negros y en jaspe como hematita. El titanio es componente menor en la mayoría de los pedernales, excepto en algunas silcretas. Los metales alcalinos están presentes en trazas exceptuando a aquellos pedernales asociados con rocas volcánicas.

3. Petrografía del Pedernal.

El pedernal típico tanto nodular como bandeado es una roca densa que muestra fractura concoidal; el color varía con las impurezas. Bajo el microscopio es un agregado microcristalino incoloro. En algunos pedernales se encuentran áreas claras circulares o elípticas que representan a ra-

diolarios, los cuales, si no están demasiado dañados por recristalización de la matriz, muestran espigas o, raramente, estructuras internas de esos organismos. En la espiculita son abundantes las espículas silíceas de esponjas. Los granos individuales de pedernal muestran extinción ondulante. Los pedernales más jóvenes contienen material isotrópico, posiblemente cristalitos, lo que representa un primer paso de la devitrificación del gel silíceo amorfo original. El sílice opalino empieza a ser totalmente cristalino con el paso del tiempo. Los pedernales más antiguos (Precámbricos) consisten totalmente de un mosaico de cuarzo de grano fino. Algunos pedernales son relativamente impuros y muestran carbonato diseminado. La porcelanita en particular, contiene mucho carbonato. Los pedernales con inclusiones de carbonatos exhiben gradaciones, desde pedernal con pocos rombos diseminados de calcita o dolomita a rocas en las cuales los rombos de carbonato empiezan a ser tan numerosos que empiezan a juntarse unos a otros para formar una malla esponjosa cuyos intersticios están rellenos con ópalo o con ópalo y calcedonia. El carbonato puede estar uniformemente distribuido en el pedernal; en otros casos puede estar concentrado en laminaciones, acentuadas por intemperismo. La siderita puede ocurrir en porcelanitas asociadas con formaciones ferríferas; el intemperismo de sus materiales es acompañado por oxidación y conversión del carbonato a una limonita densa y dura que forma una costra sobre la roca.

La porcelanita gradúa a lutita silícea la que consiste de una mezcla de los constituyentes comunes de la lutita con una cantidad excepcional de sílice precipitado. Se cree que el origen de algunas de estas rocas son el producto de la descomposición del vidrio en el agua de mar (de las cenizas volcánicas finas asociadas) y la precipitación concurrente del sílice ayudada por diatomeas y otros agentes.

Los pedernales arenosos no son comunes aunque se conocen todas las gradaciones desde pedernal, pedernal arenoso y arenisca con cemento de peder

nal. En algunos pedernales se encuentran grandes granos de arena redondeados, escasamente diseminados,

Las tobas silicificadas están estrechamente relacionadas a pedernales y difieren de ellos por la inclusión de material vítreo (difícilmente distinguible de las espículas opalinas y otras estructuras curvadas). La devitrificación del vidrio dificulta la distinción entre ambas rocas.

El pedernal oolítico es una clase especial aunque una variedad menor. Los oolitos silíceos muestran la evidencia de reemplazamiento. Bajo el microscopio este pedernal muestra oolitos de un milímetro de diámetro compuestos de cuarzo microcristalino y calcedonia con estructura concéntrica. La mayoría contiene núcleos de cuarzo detrítico bien redondeado el cual está encerrado con el detrito. El contacto entre el grano original y el sobrecrecimiento está marcado por inclusiones de carbonatos. Los intersticios entre los oolitos están rellenos con mosaico de cuarzo finamente cristalino. En algunos oolitos el núcleo de cuarzo es desplazado a un lado, otros muestran la pérdida de tal núcleo y exhiben una fábrica geopetal resultado de la remoción en solución del núcleo y dejando los residuos insolubles en la parte inferior del mismo seguido por un relleno de cuarzo precipitado, gruesamente cristalino.

Otros oolitos silíceos tienen características similares. El pedernal oolítico de Utica, Illinois (Pettijohn, op. cit, p. 339) es notable por los depósitos listonados en el interior del oolite y por los pseudomorfos de dolomita presentes en los oolitos y en la matriz. Estos oolitos claramente son reemplazamiento de una oolita calcárea y pueden ser observados todos los estados de transformación. Similarmente hay pedernales producidos por silificación de bioalcalarenitas.

Las figuras 11.1 y 11.2 mostradas a continuación ilustran algunos tipos

de pedernal.

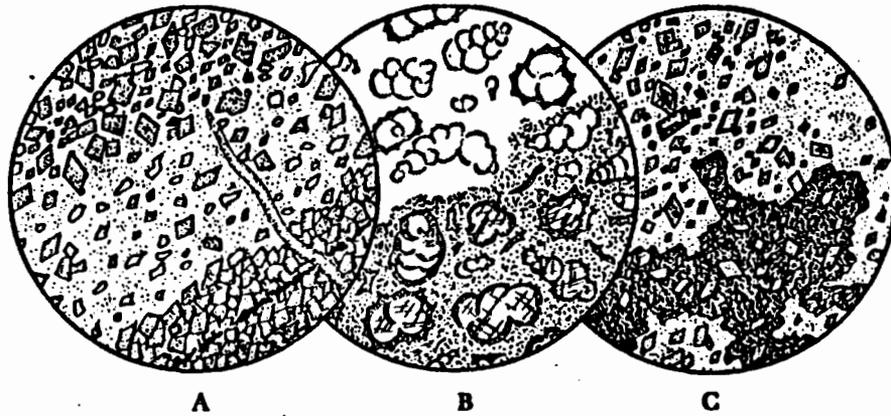


FIG. 11.1 Pedernales

- A. Porción pedernalosa de la caliza Madison (Misisípico), Bear River Ranger, norte de Utah. Diám. 2.5 mm. Romboedros de dolomita y granos esporádicos de cuarzo clástico (en blanco e irregulares) encajados en una matriz de sílice criptocristalina. Bandas de pedernal, al igual que en el centro, paralelas a la estratificación y alternando con otras, como en la base, compuestas casi enteramente de dolomita. La lámina opaca en la dolomita, es probablemente de material orgánico. Vetilla secundaria de calcedonia.
- B. Pedernal en foraminíferos (Formación McLure, Mioceno Superior), Reef Ridge, California. Diám. 2 mm. En la mitad inferior, conchas de calcita bien conservadas, rellenas parcialmente con calcita gruesa (dos cruceros) y parcialmente con calcedonia (en blanco), están encajadas en una matriz de ópalo (punteado). En la mitad superior, la matriz es calcedonia clara (en blanco) y conchas de calcita (sin bosquejos precisos) que en gran parte han sido reemplazadas por calcedonia.
- C. Pedernal en las calizas Helderberg (Devónico), Condado Genesee Nueva York. Diám. 2.5 mm. Un islote irregular de calcita uniformemente orientada (punteado oscuro más crucero) está encerrado y aparentemente reemplazado por cuarzo criptocristalino (punteado ligero). Euhedrales de dolomita, algunos zonados, diseminados tanto en el pedernal como en la calcita.

(Tomado de Williams, 1968, p. 382).

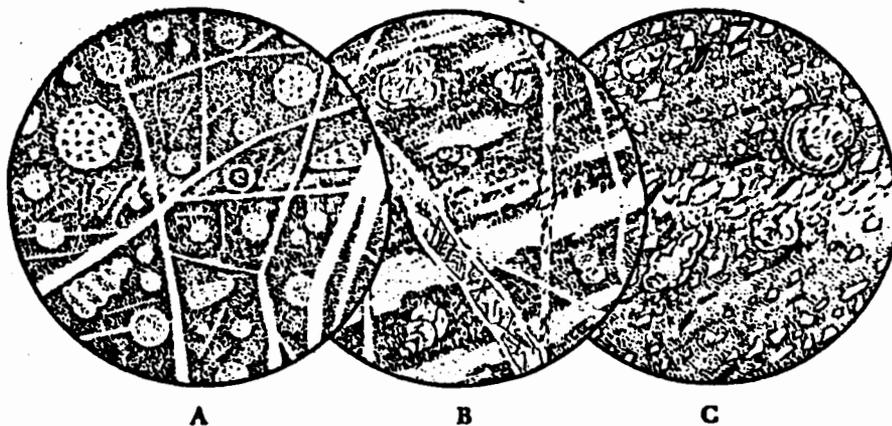


Fig. 11.2 Pedernal y porcelanita estratificados

- A. Pedernal en radiolarios (Formación Franciscana), Condado Marin California. Diám. 1 mm.** Cuarzo criptocristalino enrojecido con polvo de hematita (punteado) que encierra numerosas conchas de radiolarios pobremente conservadas y espículas alargadas. Las conchas y las espículas están reemplazadas por calcedonia clara basta (en blanco). Vetillas cruzadas de calcedonia clara y cuarzo microcristalino.
- B. Porcelanita calcárea (Formación Monterey, Mioceno); Berkeley Hills, California. Diám. 1 mm.** El volumen del espécimen es ópalo oscuro, cuyo color varía por la presencia de pequeños granos de carbonato que se encuentran en todo el campo (punteado denso); está fajeado con pequeñas lentes y láminas de cuarzo claro microcristalino o microfibrroso que contiene pocos gránulos de carbonato (punteado ligero). Los foraminíferos rellenos con calcita basta, se encuentran solamente en porciones opalinas. La roca está atravesada por vetas de calcita basta o calcedonia (en blanco); una veta más grande a la izquierda tiene bordes de ópalo (claro) y en el centro calcita.
- C. Porcelanita limosa (formación Monterey, Mioceno), Monterey, California. Diám. 1 mm.** Mezcla de limo, arcilla, conchas de foraminíferos y ópalo. La matriz es ópalo oscurecido con material argiláceo (punteado). Pequeños fragmentos de cuarzo y feldespato (claro) diseminados en todo el campo, láminas de mica (rayadas) y filoncillos carbonosos (negro). Las partículas de limo están burdamente alineadas a lo largo de los planos de estratificación. Las conchas de calcita de foraminíferos están rellenas con calcita o calcedonia; la última se encuentra en la gran concha situada en la parte superior derecha.

(Tomado de Williams, et. al ., 1968 p. 383).

4. Ocurrencia Geológica del Pedernal y Rocas Relacionadas.

El pedernal es la roca silíceea de origen químico más ampliamente distribuida. Se presenta como segregaciones nodulares principalmente en rocas carbonáticas o en extensos depósitos estratificados.

Los nódulos de pedernal son muy irregulares, usualmente sin estructura; varían de forma discoidal entre 2 y 5 cm y en forma tuberosa, entre 20 y 30 cm de longitud. Su forma es variada aunque los mayores, de contorno redondeado, están marcados por exteriores nudosos y con excrecencias. En la mayoría de los casos los nódulos son elongados paralelamente a la estratificación y concentrados comúnmente a lo largo de ciertos planos de estratificación. En algunas calizas son tan numerosos que coalescen para formar capas continuas aunque irregulares y onduladas. Las capas de pedernal pueden estar rítmicamente espaciadas. En una capa dada el pedernal forma una red bidimensional. Si las capas están estrechamente espaciadas puede ocurrir una conexión entre ellas para formar una red tridimensional. Pocas calizas son muy pedernalosas, la mayoría está caracterizada por diseminación discreta de nódulos.

Los nódulos de pedernal son encontrados en rocas de tobas con edades desde el Paleozoico, Cretácico y Pleistoceno. Estos nódulos son irregulares, lobulados con superficies lenticuladas y con longitudes entre 5 y 15cm, conglomerados en argilitas silicificadas y tobas zeolitizadas (Eugster, 1967; Hay, 1968).

Los pedernales estratificados tienen gran distribución superficial y espesor notable. Se pueden agrupar dentro de tres clases: (1) pedernal cratónico, asociado con calizas de agua somera y cuarzoarenitas; (2) pe

dernales de geosinclinal asociados con lutitas silíceas negras supuestamente análogos a los ooze de diatomeas y radiolarios de mar profundo y (3) pedernal asociado con depósitos evaporíticos e hipersalinos (presumiblemente depósitos de lago efímero alcalino).

Los pedernales cratónicos están asociados con calizas que contienen numerosos nódulos de pedernal los cuales forman en ocasiones redes tridimensionales anastomosadas. Con el incremento de la proporción de pedernal estas rocas pasan a pedernales con pocas calizas interestratificadas. La estratificación tiende a ser irregular y ondulante, contiene abundantes fósiles característicos de mares someros como braquiópodos, briozoarios, etc.

Los pedernales de geosinclinal están rítmicamente estratificados, las capas tienen pocos centímetros de espesor y están separadas por lutitas negras de menor espesor o por capas de siderita en formaciones ferríferas precámbricas. Aunque en general son estratos regulares, pueden formar lentes y aún bifurcarse. En la mayoría de los casos, las capas de pedernal constituyen toda la formación; en otras capas son fracciones menores. El pedernal es criptocristalino, denso y subvítreo; muchos están asociados con lutitas silíceas, calizas pelágicas turbiditas y ofiolitas (Grunau, 1965 en Pettijohn, p. 401). Estos pedernales se encuentran desde el Precámbrico hasta el Mioceno.

Los pedernales de lagos alcalinos efímeros se han identificado recientemente. Su naturaleza y distribución en el pasado geológico es poco conocida. Son nodulares y estratificados y los nódulos están marcados por un patrón reticular, están interestratificados con lutitas silíceas y tobas zeolitizadas y asociados algunas veces con lutita aceitífera y dolomía resedimentada. El pedernal de este tipo ocurre en los depósitos lacustres en Africa. (Eugster, 1967, 1969).

5. Origen del Pedernal,

Las teorías que tratan de explicar el proceso son muchas y variadas. Se han clasificado siguiendo algunos criterios como: 1) el sílice es contemporáneo con la sedimentación; 2) el sílice es un reemplazamiento pos-depósito de la roca huésped, generalmente una caliza. Las variaciones de estas teorías se muestran en la figura 11.3, al final del capítulo.

Aunque no existe un acuerdo general sobre el problema del pedernal, la mayoría se inclina por un origen por reemplazamiento en calizas y otras rocas carbonáticas. Otros autores mantienen su opinión de que los nódulos son formados por precipitación directa de masas del gel de sílice sobre el piso del mar. Las evidencias para el reemplazamiento y el consecuente origen post-depósito fueron resumidas por Van Tuye (1918) y Biggs (1957, en Pettijohn p. 403). Estas son: 1) la ocurrencia del pedernal a lo largo de fisuras en las rocas, 2) la forma muy irregular de algunos nódulos de pedernal, 3) la presencia de parches irregulares de caliza dentro de algunos nódulos, 4) la asociación de fósiles silificados y pedernal en algunas calizas, 5) la presencia de fósiles reemplazados, 6) la preservación de texturas y estructuras (estratificación) en algunos pedernales, 7) la incapacidad de algunos pedernales a seguir zonas definidas en formaciones de caliza y 8) la ocurrencia de oolitos silificados formados por reemplazamiento de los calcáreos.

El primer criterio no es de reemplazamiento pero si de edad. Las vetillas de pedernal sugieren un origen durante el período post-consolidación de la roca huésped. Como estas vetillas no son comunes, se tiene la alternativa de que no es introducido por aguas circulantes. Asimismo, algunos nódulos tienen contacto estilolítico con las calizas adyacentes lo que se ha tomado como evidencia de origen por reemplazamiento epige-

nético.

Algunas consideraciones químicas hacen parecer imposible la precipitación de un gel silíceo en agua marina normal. A 25°C, el sílice amorfo es soluble hasta en concentraciones entre 100 y 400 ppm, y debido a que el agua de mar sólo contiene 4 ppm de sílice, es imposible que un gel silíceo se precipite. Similarmente, la baja concentración de sílice en el agua de mar es mantenida por la extracción de los organismos diatomeas radiolarios, etc. Así que proporciones mayores requeridas para la precipitación directa nunca son obtenidas. Garrels y Mackenzie (1971, p. 283) han mostrado que la introducción de minerales arcillosos en el agua de mar removerá el exceso de sílice y abaja el nivel de saturación. Por otra parte, estudios recientes han mostrado que el pedernal nodular (y estratificado) se puede formar por lixiviación de silicatos de sodio a través de geles precipitados en lagos alcalinos ricos en sílice.

La fuente de la sílice y la formación del nódulo son mecanismos menos sencillos de explicar. Se ha sugerido que la sílice fue precipitada concurrentemente con el depósito de la caliza, quizá por radiolarios o diatomeas, y a través del tiempo disuelta y reprecipitada como masas nodulares que reemplazan a la matriz en que ocurren. (Giggs, 1957, p. 19). El sílice necesario para la formación del nódulo es consecuentemente extraído del agua de mar por procesos bioquímicos normales con lo cual no son necesarias concentraciones anormales o aporte extraordinario de sílice para formación de nódulos. La explicación de este proceso llamado diferenciación diagenética es más aceptable para la formación de nódulos en calizas. Las capas más susceptibles al reemplazamiento explicarían la concentración de nódulos en ciertas capas. La mayor facilidad de reemplazamiento, paralelo a la estratificación, explica la elongación de los nódulos en ese plano.

Si los conceptos anteriores son correctos, entonces quedaría por investigar el tiempo de formación. Las evidencias petrográficas sugieren que es posterior a la dolomitización.

También se ha sugerido que el pedernal nodular es un producto de silicificación asociado con intemperismo, pero la continuidad estratigráfica de la mayoría de las zonas pedernalosas y el carácter distintivo del pedernal de varias capas indican que no tiene relación con la superficie natural, pero sí están relacionados a la sedimentación responsable de la roca huésped. La mejor preservación de los fósiles dentro del pedernal sugieren que su incorporación fue anterior a la destrucción de ellos por sobrecarga.

El origen del pedernal estratificado asociado con lutitas silíceas oscuras es muy controvertido. Algunos investigadores toman en cuenta el reemplazamiento de los nódulos de pedernal y consideran que el pedernal estratificado fue formado por una extensión de los procesos de reemplazamiento a la roca total.

Otros autores consideran al pedernal estratificado como biolitos silíceos consolidados o endurecidos. Esto es, por ejemplo, que oozes de radiolarios sean litificados tal como son encontrados en el piso del fondo marino actual.

Los estudios de pedernal estratificado, particularmente del Precámbrico, rechazan las teorías tanto de silicificación en gran escala de las calizas como el origen bioquímico para esos depósitos, y proponen la precipitación directa del sílice (entre otros, James, 1954); pero como ya se mencionó, por la improbabilidad de que esto sea llevado a cabo en las condiciones actuales, algunos autores piensan que aunque el pedernal no es en sí mismo un precipitado primario es formado por lixiviación de gels de silicato de aluminio los cuales son precipitados en ciertos lagos

effimeros (Eugster y otros 1973),

Existen evidencias fuertes de la silicificación de las calizas entre las cuales se pueden mencionar: la transición observada de caliza dolomítica a pedernal, la presencia de fósiles y oolitos silíceos que se piensa fueron originalmente calcáreos, inclusiones de carbonato relictas en el pedernal, rombos silíceos aparentemente después de la dolomita y sobrecrecimientos de cuarzo en algunos miembros clásticos (Logan y Chesse, 1961,). Asimismo, la pedernalización de una caliza está bien ilustrada en un estudio de McKee (1960) sobre una caliza con pocos e irregulares lentes de pedernal que se convierte en una red tridimensional de pedernal con pocos lentes relictos de caliza. Los pedernales son fosilíferos y la caliza estéril ; se cree que el reemplazamiento del pedernal fue diagenético primario, antes de la dolomitización.

Es posible creer que el pedernal cratónico sea el producto final de un proceso de silicificación. La uniformidad de la estratificación, la naturaleza rítmica y la ausencia de evidencias de reemplazamiento a pedernales de geosinclinal hacen la hipótesis de un origen metasomático para estos depósitos parezca improbable.

Como los restos de muchos radiolarios, diatomitas, etc. se encuentran en muchos paleocanales y son abundantes en algunos, no es sorprendente la conclusión de que estos organismos sean los responsables de la formación de pedernal. Aunque el agua de mar contiene sólo 4 ppm de sílice, los organismos han sido capaces de extraer este material y en muchos lugares forman depósitos extensos de sílice casi puro. Tales depósitos actualmente están restringidos a áreas que reciben poco o nada de aporte detrítico continental y a aguas abajo del nivel de compensación del carbonato.

Algunos autores han defendido la posición de que el pedernal estratifica

do sea un biolito silíceo litificado, sin embargo, muchos escritores consideran a los radiolarios como incidentales especialmente en aquellos donde los restos son escasos, de aquí que postulen la precipitación directa del sílice ya que las capas de pedernal están en algunos lugares involucradas en estructuras de deslizamiento ("Slump") y brechas intraformaciones; en consecuencia, el pedernal puede ser esencialmente contemporáneo y aún prelitificación. Correns (1950) considera que las concentraciones de sílice, sustancialmente mayores que las actuales, no pueden ser floculadas por ningún agente conocido, por lo cual a la hipótesis del origen bioquímico del sílice le da importancia. El volcanismo también puede ser una fuente importante del sílice necesario para la formación de pedernal; pero, aunque algunos pedernales están asociados a flujos submarinos y tobas, la mayoría no están asociados a este tipo de emisiones volcánicas, descartándose por tanto esta fuente.

Después del depósito el sílice sufre cambios diagenéticos: El que se encuentra diseminado en calizas es segregado hacia nódulos de pedernal. Este mismo proceso podría cumplirse para el sílice diseminado en lodos y que se segregaría en capas. Asimismo, se ha interpretado a la estratificación rítmica como producto de un depósito estacional.

En conclusión, se puede decir que el pedernal tanto nodular como estratificado es una roca poligenética y no existe modelo genético simple responsable del origen de todos los pedernales. En algunos casos el pedernal es producto de reemplazamiento; en otros, de una acumulación bioquímica bajo el nivel de compensación del carbonato o un producto de un ambiente lacustre efímero de tipo alcalino rico en sílice.

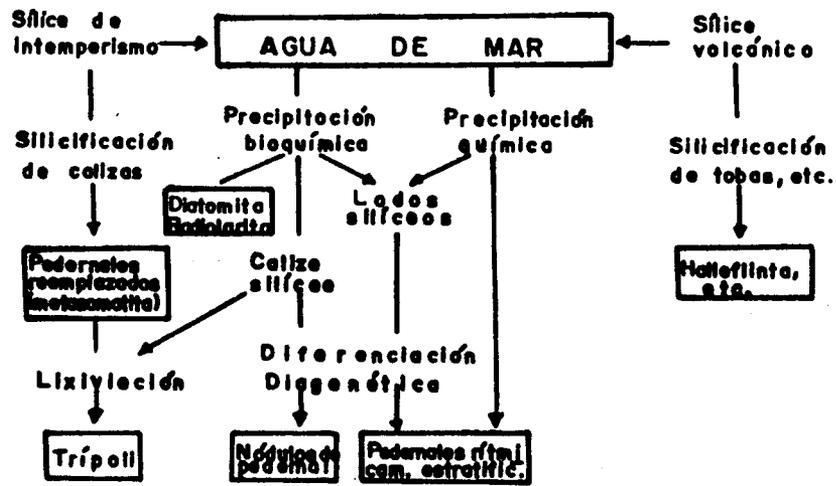


Fig.11.3 Origen del pedernal y otros sedimentos silíceos (Tomado de Pettijohn, 1975,p.).

XII AUTIGENESIS

Después del depósito, muchos minerales pueden cristalizar en el medio diagenético de un sedimento y quedar así agregados al depósito original. Tales minerales se llaman autigénicos y el proceso se define como autigénesis. Los minerales autigénicos más comunes son los carbonosos y la sílice, incluyendo al feldespato, la illita, sericita, o sulfatos como el yeso y la anhidrita.

Los minerales autigénicos se forman como un producto químico y el término define a minerales que han crecido in situ subsecuentemente a la formación del sedimento o roca y de la cual forman parte.

1.- Cuarzo Autigeno.

En algunas calizas el cuarzo forma cristales euedrales que reemplazan a la calcita. Los cristales pueden tener núcleos detríticos los cuales han adquirido bordes euedrales con abundantes inclusiones carbonatadas o pueden ser completamente autigénicos y tener la forma de prismas delgados. Este hábito prismático alargado generalmente se desarrolla en los cristales de cuarzo formados a bajas temperaturas y es especialmente típico de aquellos formados autigénicamente en las calizas. Los prismas de cuarzo generalmente están llenos de pequeñas inclusiones de calcita ordenadas en forma zonal. El cuarzo autígeno nunca es abundante, no obstante, algunos cristales pueden encontrarse en muchas calizas en las que se desarrollan sin ninguna orientación preferente y en su mayoría en calcita de grano fino. Su origen por reemplazamiento es indicado no solamente por las inclusiones de calcita sino también por su crecimiento que al desarrollarse causa estructuras carbonatadas como los oolitos y atraviesa fragmentos de material orgánico (Fig. 12.1C). Sin embargo, en algunas rocas carbonatadas el cuarzo parece ser inestable, pues sus granos detríticos pueden estar corroídos y marginalmente reemplazados. Esta reac-

ción es particularmente frecuente en las dolomías por lo que el cuarzo eudral es menos común en las dolomías que en las calizas.

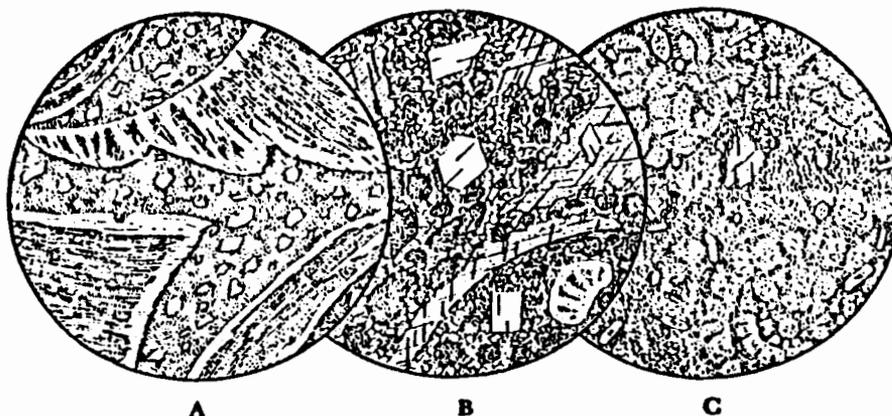


FIG. 12.1 Sílice autigénica y silicatos en las calizas

- A. Calcedonia en caliza del Cretácico, Montañas Guadalupe, Condado Cochise, Arizona. Diám. 3 mm. Fragmentos de conchas de ostras embebidos en una matriz de arena, arcilla y calcita microcristalina mezcladas. La calcita fibrosa de las conchas, parcialmente reemplazada a lo largo de las márgenes por calcedonia (clara, con líneas finas). Puede tener afinidades con una superficie interperizada.
- B. Albita autigénica en calizas de Ordovícico, Glens Falls, Nueva York. Diám. 2 mm. Caliza clástica que consiste de pellas de calcita criptocristalina (punteado oscuro) y fragmentos de crinoides de calcita basta (mitad superior), cementados con calcita clara de grano muy fino. Cuatro euhedrales de albita autigénicos (en blanco, excepto por el crucero) reemplazan a la calcita. Descripción editada en el Geol. Soc. Am. Bull, Vol. 40, 1929, Pág. 463-468.
- C. Caliza de fusulinas en cuarzo autigénico (Formación Naco, Pensilvánico Superior); Portal, Condado Cochise, Arizona. Diám. 2.5 mm conchas microcristalinas oscuras de *Triticites* rellenas y cementadas con calcita clara de grano muy fino. Prismas de cuarzo euhedrales que contienen pequeñas inclusiones de calcita que reemplazan a las conchas y a la matriz.

(Tomado de Williams, et, al, p. 374),

2. Feldespatos autigénicos.

En muchas calizas se han encontrado feldespatos autígenos, pero son mucho menos comunes que el cuarzo autígeno (Fig. 12.1.B). Consisten invariably de ortoclasa o albita pura, la cual es la más abundante.

Los cristales son euedrales o casi euedrales y perfectamente claros. Desarrollan generalmente un hábito tabular grueso, en el cual solamente están presentes las formas más simples. Los cristales de albita comúnmente están maclados según la ley de la albita, aunque a causa de su tamaño muy pequeño puedan aparecer como que no están maclados. A diferencia del cuarzo, todos los feldespatos autígenos están desprovistos de inclusiones. Como el cuarzo, se desarrollan con más facilidad en las porciones de grano fino de las calizas.

3. Arcillas autigénicas.

Se ha supuesto que el material argiláceo contenido en las calizas y dolomías es una mezcla detrítica. Pero el mineral de la arcilla que comúnmente se encuentra en las calizas es el de la illita al que se le atribuye una tendencia general a desarrollarse a partir de las arcillas detríticas durante la diagénesis.

4. Implicaciones diagenéticas.

Como se ha indicado, entre los minerales autigénicos más comunes en rocas carbonatadas están: cuarzo, glauconita, albita, feldespatos potásicos, turmalina, muscovita, zircón y agregados de piritita framboidal. De particular importancia son aquellos minerales autigénicos que dan información acerca del curso de la diagénesis de sepultamiento y de parámetros geoquímicos sinsedimentarios; por ejemplo, Franz (1967) usó al cuarzo autigénico como un mineral índice para facies evaporítica.

También, como ya se ha dicho, la caliza micrítica representa un ambiente favorable para el desarrollo de feldespatos de K y Na autigénicos, particularmente donde contienen impurezas tales como minerales arcillosos o piroclásticos. Los feldespatos autigénicos, están caracterizados por pequeños cristales (generalmente de 0,2 mm), los cuales ocurren en

bajas concentraciones (menores que 2%) . La ocurrencia de abundante feldespato autigénico puede indicar un reemplazamiento de volcanoclásticos transportados por el viento. Los feldespatos autigénicos se pueden formar a bajas temperaturas después del sepultamiento o aún en el contacto sedimento-agua. Los ambientes fuertemente alcalino e hipersalino han sido correlacionados con la formación de feldespatos autigénicos, los cuales tienden a estar asociados con condiciones evaporíticas. La dolomitización de capas de carbonato illítico puede causar también la formación de feldespato autigénico, (Bausch, 1980).

Una fuente importante de minerales autigénicos (albita, mica, clorita, cuarzo, magnesita) en rocas carbonáticas es la interacción de salmueras saturadas ricas en Si y Al con dolomías, calizas y silicatos precipitados precedentemente; se pueden originar de la cristalización durante el diapirismo a temperaturas menores a 300°C (Kulke, 1976).

5.- Criterios texturales para el reconocimiento de autigénesis.

Las siguientes características indican un origen autigénico de los minerales.

- Formas cristalinas euedrales.
- Seudomorfos después de las partículas carbonáticas, por ej. oolitos y fósiles.
- Inclusiones, las cuales corresponden mineralógicamente a la matriz de la roca (por ej. inclusiones de carbonato dentro de cristales de cuarzo autígeno).
- Zonas de inclusiones arregladas paralelamente a las caras idiomórficas de cristales euedrales.
- Relaciones interpuestas entre cristales euedrales y la textura de la roca huésped.
- Agregados cristalinos como esferulitas y radiales.

- Diferencias en la forma cristalina y color comparados con granos minerales detríticos,
- Diferencias en las propiedades ópticas en comparación con los granos detríticos (especialmente para feldespatos).
- Abundante ocurrencia de minerales, los cuales no pueden ser interpretados como efecto de selección durante el transporte.

A P E N D I C E

TERMINOLOGIA UTILIZADA PARA LA CALCITA CRISTALINA (ESPATITA) Y MICROCRISTALINA (MICROESPATITA)

1.- Definiciones.

Los siguientes nombres pueden ser usados para caracterizar masas de carbonatos que consisten de cristales relativamente grandes, originados por relleno de poros o por inversiones neomórficas.

A. Espatita (Folk, 1959) . Caracterizada por cristales con tamaño generalmente mayor a 10 micras y por cristales translúcidos coloreados ligeramente. La espatita se diferencia de acuerdo a su origen:

a) Ortoespatita (Wolf y Conolly, 1965: Eoespatita, Nichols, 1967) originada como cemento en poros inter o intragranulares.

b) Seudoespatita: (Folk, 1965: Neoespatita, Nichols, 1967) formada por procesos neomórficos (transformación, recristalización).

B. Microespatita (Folk, 1959) caracterizada por cristales con tamaño generalmente menor a 10 micras y mayor a 4 micras. El tamaño y la forma de los cristales son uniformes y homogéneos y en comparación con la espatita contienen relativamente una gran cantidad de arcilla o sustancia orgánica entre los cristales.

El término microespatita con frecuencia es utilizado para describir "micritas recristalizadas". Así mismo, algunas veces se emplea erróneamente para describir micritas calcáreo-limosas no homogéneas. De acuerdo con Folk (1974, en Flügel, E., 1982, p. 84) la microespatita se origina por recristalización de micrita, lo cual es posible únicamente después de la remoción de los iones de Mg^{2+} . La remoción de éstos puede ser causada por un ambiente salobre, por introducción de agua dulce en estratos de carbonatos, por la adsorción de Mg en los minerales arcillosos, por agua de lluvia o por intemperismo superficial.

La variedad de microespatita llamada "ant-egg spar" por Lingstrom (1979 en Flügel, op. cit., p. 84) consiste de cristales de calcita simples oblatos (longitud 15-30 μm ; espesor 1/3 - 2/3 μm) que ocurren en manchas que pueden deberse a anillos de cemento retrabajado que crecieron originalmente sobre granos esqueléticos.

Aquí se ha traducido el término "Sparite" de Folk como espatita, sin embargo el verdadero término "spatite" fue introducido por Sander (1936, en Flügel, op. cit., p. 84) y coincide solamente de manera parcial con la definición de Folk. Dicha espatita (spatite) define al depósito de carbonato que crece como cemento normal en la superficie de huecos (esencialmente en forma de cemento fibroso).

2. Diferenciación entre ortoespatita y pseudo espatita.

La ortoespatita (cemento) está determinada por los siguientes criterios (Bathurst, 1976):

- 1.- Partículas bien seleccionadas y abrasionadas de espatita soportándose mutuamente después de la sedimentación.
- 2.- Dos o más generaciones de espatita.

- 3.- No hay estructuras relictas como en la espatita neomórfica,
- 4.- Las partículas consisten de micrita (por ej. peloides no invertidos a espatita,
- 5.- Las cubiertas de micrita alrededor de las partículas no están invertidas a espatita,
- 6.- Micrita sin cambios, depositada mecánicamente.
- 7.- Límites bien definidos entre espatita y partículas.
- 8.- El margen del mosaico espático corresponde a una superficie originalmente libre.
- 9.- La espatita rodea pequeños huecos parcialmente rellenos.
- 10.- Espatita en el "techo" de pequeños huecos cuyo fondo está relleno con sedimento interno, geopetal.
- 11.- Los cristales de espatita demuestran una forma y arreglo como puede ser esperado en relleno de poros o en incrustación (estalactitas, tufa),
- 12.- Los contactos entre los cristales son superficies planas.
- 13.- El incremento en tamaño del cristal es hacia afuera del plano de sobrecrecimiento.
- 14.- Los ejes ópticos de los cristales están orientados preferentemente en forma perpendicular al plano de sobrecrecimiento.
- 15.- Los ejes mayores de los cristales tienen la misma orientación que los ejes ópticos (punto anterior).
- 16.- El mosaico espático está caracterizado por un gran porcentaje (mayor a 70%) de "juntas enfaciales" (el ángulo de intersección de tres contactos de cristales intergranulares).
- 17.- Fábricas neomórficas características están ausentes.

Por otra parte, la pseudo espatita (espatita neomórfica) se caracteriza por lo siguiente:

- 1.- El tamaño del cristal se incrementa hacia afuera de la pared

- del poro,
- 2.- Los cristales son generalmente mayores a 6-10 micras, con frecuencia tienen entre 50 y 100 micras,
 - 3.- Los cristales dentro del mosaico espático son de tamaños conspicuamente diferentes,
 - 4.- Grandes cristales dentiformes crecen perpendiculares a la superficie de áreas micríticas,
 - 5.- Partículas espáticas están intersectadas por cristales de espátita,
 - 6.- La mayoría de los contactos entre los cristales no son superficies planas sino curvadas,
 - 7.- Manchas espáticas dentro de la micrita,
 - 8.- Estructuras micríticas relictas dentro del mosaico espático.
 - 9.- Bajo porcentaje de "juntas enfaciales" (mayores a 3%).
 - 10.- Estructuras en forma de estrella, radial o fibrosa.
 - 11.- Formación de secuencias cronológicas claras o generación interrumpida por fases de cemento,

3. Clave descriptiva para ortoespatita y pseudoespatita.

Existen muchos y muy variados intentos para resumir la nomenclatura de los carbonatos. En términos generales todas ellas son bastante complejas y no cubren la información integral que debería llevar una clasificación que se considere como tal. Aquí se darán algunas categorías, principalmente de Folk y otra más escueta de Friedman.

De acuerdo con Folk (1965, en Flügel, op. cit., p. 85), la espátita puede ser categorizada de acuerdo a cuatro parámetros: origen, forma del cristal, tamaño del cristal y substrato. Cada uno de estos elementos está subdividido y tiene asignada una clave. En la figura A.1, se podrá ver físicamente a qué tipo de partícula se está haciendo referencia. Cabe mencionar que aunque esta terminología no es la más sencilla al me-

nos es un buen intento para dar claridad a los conceptos.

| A. | ORIGEN | SIMBOLO |
|-----------------------|---|---------|
| a) | Precipitación directa de cavidades | |
| - | Relleno de espacio poroso interpartícula | P |
| - | Relleno de poro por solución (ej. en una concha de caracol). | Ps |
| b) | Precipitación desplazante: las partículas o la micrita son desplazadas por calcita fibrosa creciendo generalmente perpendicular al substrato. | D |
| c) | Inversión neomórfica de Calcita-Mg o aragonita | N |
| - | Por inversión de aragonita | Ni |
| - | Por recristalización de calcita | Nr |
| - | Grano degradando (ej. en equinodermos) | Nd |
| B. Forma del Cristal. | | |
| a) | Ecuante, relación longitud-ancho = 1,5:1 | E |
| b) | Hojosa, relación long.-ancho = 1,5:1-6:1 | B |
| c) | Fibrosa, relación long.-ancho = 6:1 | F |
| C. Tamaño del Cristal | | |
| | Cristalina extremadamente gruesa - 4mm | 7 |
| | Cristalina muy gruesa - 1mm | 6 |
| | Cristalina gruesa - 0.25mm | 5 |

| | | |
|--------------------------|----------|---|
| Cristalina media | -0,062mm | 4 |
| Finamente cristalina | -0,016mm | 3 |
| Muy finamente cristalina | -0,004mm | 2 |
| Afanocristalina | -0,001mm | 1 |

D. Substrato

- a) Sobrecrecimiento en continuidad óptica con el núcleo.
 - Sobrecrecimiento perpendicular (concha policristalina o sintaxial). 0
 - Sobrecrecimiento sobre granos esqueléticos monocristalinos, ej. equinodermos 0 m
 - Sobrecrecimiento con cristales incrementando amplitud. 0_w
- b) Cortezas sin continuidad óptica.
 - Cortezas perpendiculares C
 - Cortezas con grandes cristales en la periferia. C_w
- c) Esferulitas-agregados radiales, hojosos o fibrosos de calcita. S

Un ejemplo del uso de estas claves puede ser el siguiente:

P.F₅C. Significa relleno de espacio poroso interpartícula (P), fibrosos (F) gruesamente cristalino (5, con tamaño entre 0.25 y 1.0mm) esferulítico, radial o fibroso (C).

Otro ejemplo es el que a continuación se expresa:

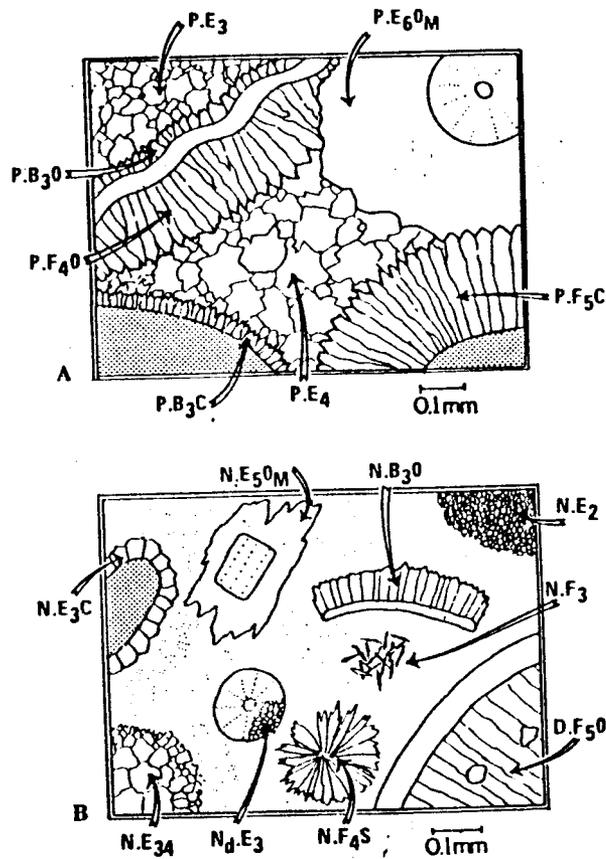
N.E.₅0m Significa inversión neomórfica de calcita o aragonita (N) con forma ecuante (E) gruesamente cristalina con sobrecrecimiento

sobre un grano esquelético monocristalizado,

Para mayores ejemplos veáse las figuras A.1 y A.2

Por otra parte, la terminología precisa de Friedman (1965, en Flügel, op. cit., p. 87) es útil para describir la forma y la textura de las fábricas espáticas.

1.- Forma del cristal: anedral= sin caras planas; subedral = con algunas caras planas; euedral = con caras planas bien desarrolladas.



Figs.A.1 y A.2 Descripciones posibles de una ortoespatita (A), originada por relleno de poros y de una seudo espatita (B), originada por neomorfismo. La nomenclatura empleada es como sigue:

- P.F₅C: P= poro relleno; F= cristal de hábito fibroso;
5= tamaño de grano de la clase 5; C= cortezas.
- P.E₄: P= poro relleno, E= cristales ecuanes; 4= tamaño de grano entre 0.062 y 0.25 mm.
- N.B₃O: N= Neomorfismo; B= cristal hojoso; 3= tamaño de grano entre 0.016 y 0.062; 0= sobrecrecimiento.
- NdE₃: Nd= Neomorfismo con degradación de grano; E₃= cristales ecuanes finamente cristalinos.
-
-

2. Textura:

A. Ecuante= cristales casi equidimensionales.

- a) Xenotópica= fábrica de cristales anedrales
- b) Hipidiotópica= fábrica de cristales subedrales
- c) Idiotópica= fábrica de cristales euedrales.

B. No ecuanes= cristales de diferente tamaño.

- a) Xenotópica.
 - Porfirotopica= cristales más grandes en una matriz de grano fino.
 - Poikilotópica= cristales mayores incorporando cristales más pequeños.
- b) Hipidiotópica
 - mismas subdivisiones que para la xenotópica.
- c) Idiotópica.
 - idéntico que para el caso anterior.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMS, A.E.
Mackenzie, W.S.
Guilford, C. Atlas of Sedimentary rocks under the microscope.
Published in the U.S.A. by Halsted Press a Division of John Wiley and Sons, Inc., 1984.
- BARCELO, Duarte Jaime Lower Cretaceous Stratigraphic and Depositional Systems in Northwestern Coahuila, México, Inédita 1983.
- BATHURST, Robin, G.C. Carbonate Sediments and their Diagenesis Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam-Oxford-New York, 1971.
- BLATT H., Middleton, G.
Murray, J.P. Origin of Sedimentary rocks. Prentice Hall, Inc., 1972.
- BROUSSE R., Ayoboin J.,
Lehman, J.P. Tratado de Geología, Tomo I, Petrología, Ed. Omega Inc., 1981.
- CAROZZI, A.V. Sedimentary Rocks
Halsted Press, 1975.
- CARPENTER, Alden, B., The Chemistry of Dolomite formation I: Stability of Dolomite.
Society of Economic Paleontologists and Mineralogists.
p.p. 111-122, Special Publication No. 28, November, 1980, U.S.A.
- Corrales, Sarausa Inmaculada
Rosell, Sanuy Juan
Sánchez, de la Torre Luis
Vera, Torres Juan A.
Vilaś, Minondo Lorenzo Estratigrafía
Editorial Rueda, Madrid
España, 1977.
- DIETRICH, R.V.
Skinner, B.J. Rocks and rock minerals
John Wiley & Sons Inc., 1979.
- EVAMY, B.D. Dedolomitización and the development of Rhombohedral pores in Limestones
Society of Economic Paleontologists and Mineralogists.
p.p. 89-100, SEPM Reprint Services, Number 10, October, 1981.

- FLÜGEL, Erik
Microfacies Analysis of Limestones
Springer-Verlag Heidelberg,
New York, 1982,
- FOLK, Robert L.
Land, Lynton S.
Mg/Ca Ratio and Salinity: Two controls
Over Crystallization of Dolomite
The American Association of Petroleum
Geologists Bulletin, Vol. 59, No. 1,
January, 1975.
- FOLK, Robert L.
Some aspects of recrystallization in
ancient limestones.
Society of Economic Paleontologists and
Mineralogists.
p.p. 28-62, SEPM Reprint Series,
Number 10, October, 1981, U.S.A.
- FOLK, R.L.
Petrology of Sedimentary Rocks
Hemphill Publishing Co., 1974.
- FRIEDMAN, G. M.,
Sanders, J.E.
Principles of Sedimentology
John Wiley & Sons, Inc., 1978.
- FRIEDMAN, Gerald M.
Early Diagenesis and Lithification in
Carbonate Sediments
Society of Economic Paleontologists and
Mineralogists.
p.p. 101-137, SEPM Reprint Series,
Number 1, January, 1976, U.S.A.
- GARRELS, R.M.
Christ, CH.L.
Solutions, Minerals and Equilibria
Harper & Row, N.Y., 1965, 450.p.
- GAINES, Alan M.
Dolomitization Kinetics Recents Experimental
Studies
Society of Economic Paleontologists and
Mineralogists.
p.p. 81-86, Special Publication No. 28,
November, 1980, U.S.A.
- GARRELS, R.M. and
Mackenzie, F.T.
Evolution of Sedimentary Rocks
W.W. Norton & Company Inc,
New York, 1971.

- GREENSMITH, J.T. Petrology of the Sedimentary rocks
Vol II,
George Allen & Unwin, 1979.
- HEINRICH, E.W.M. Petrografia Microscópica
Omega, 1972.
- HUANG, W.T. Petrología
Ed. Uthea, 1968.
- JUNG, Jean Précis de Petrographie
Ed. Masson, 1977.
- KRUMBEIN, W.C. Physical and Chemical Changes in Sediments
After Deposition,
Journal of Sedimentary Petrology,
Vol. 12, No. 3, pp. 111-117, 1976.
- PETTIJOHN, F.J. Sedimentary Rocks
Harper & Row, 1975.
- READING, H.G. Sedimentary Environments and facies
Elsevier N.Y., 1978.
- REINECK, H.E. and
Singh, I.B. Depositional Sedimentary Environments
Springer-Verlag, 1973, N.Y.
- SCHOLLE, Peter A. Carbonate Rock Constituents, Textures,
Cements, and Porosities.
The American Association of Petroleum
Geologists, Memoir 27
Tulsa (Oklahoma, U.S.A.), 1978.
- SCOLARI, G. Nomenclature et classification des roches
Sédimentaires (Roches Détritiques, Terri-
genes et Roches carbonatées).
Editions B.R.G.M. Deuxieme serie, No. 2
1973.
- SELLEY, R.C. And Introduction to Sedimentology
Academic Press, 1976.
- TICKELL, F.G. Developments in Sedimentary
Elsevier Publishing Co., 1965.

- TUCKER, M.E. Sedimentary Petrology an Introduction
Blackwell Scientific Publication,
1981.
- TURNER, M. Juan Carlos Diccionario Geológico
Inglés-Español
Asoc. Geol. Argentina, 1972.
- TWENHOFEL, W.H. The rate of deposition of Sediments
Journal of Sedimentary Petrology,
Vol. 12, No. 3, pp. 99-110, 1976.
- TYRRELL, G.W. Principios de Petrología, Cecsá,
1975, México.
- VELAZQUEZ de la Cadena Spanish and English Dictionary Follett
Mariano Publishing Company a Division of Follett
Gray, Edward Corporation 1967.
Tribas, Juan L.
- WILLIAMS, H. Petrografia
Turner, F.J. Cecsá, 1968, México.
Gilbert, CH.M.
- WILSON, James Lee Carbonate facies in Geology History
Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 1975.
- ZENGER, Donald H. Concepts and Model of Dolomitization
Dunham, John B. Society of Economic Paleontologists and
Mineralogists.
p.p. 1-10, Special Publication No. 28,
November, 1980, U.S.A.

F/DEPFI/D-74/1987/EJ.2



702377