# Petrología sedimentaria. Notas de teoría. 9. Rocas Carbónaticas: Diagénesis

# Ana M. Alonso Zarza<sup>(1)</sup>. Andrea Martín Pérez<sup>(1)</sup>. Rebeca Martín García<sup>(2)</sup>.

(1) Departamento de Petrología y Geoquímica. Facultad de Ciencias Geológicas.
Universidad Complutense. José Antonio Novais, 2. 28040 Madrid.
alonsoza@geo.ucm.es andreamartin@geo.ucm.es

(2) Instituto de Geología Económica-CSIC. Facultad deCiencias Geológicas.
Universidad Complutense de Madrid. 28040 Madrid.
rmartingarcia@geo.ucm.es

**Resumen**: Este tema se dedica al estudio de los procesos postsedimentarios o diagenéticos que sufren las rocas carbonáticas. Se presentan los distintos estadios y ambientes. Se parte del análisis de los factores que controlan los procesos diagenéticos y posteriormente se analiza cada uno de los procesos y los rasgos diagenéticos. Se hace especialmente hincapié en la dolomitización, como principal proceso de reemplezamiento. Otros procesos de reemplazamiento como silicificación o yesificación, se analizarán en los temas dedicados a esas rocas sedimentarias.

**Palabras clave**: Rocas carbonáticas. Diagénesis. Mineralogía. Micritización. Cementación. Neomorfismo. Compactación. Reemplazamientos. Dolomitización.

#### INTRODUCCIÓN

#### Definición

La diagénesis incluye todos los cambios que se producen en las características y composición de los sedimentos desde el momento de su sedimentación hasta que dichos materiales se sitúan en el campo del metamorfismo (P y T más altas). Aproximadamente hasta 300 °C, P= 1 bar y 1 Kbar y Prof= 10-15 km. En definitiva, la diagénesis tiene lugar bajo condiciones de P y T características de la corteza externa de la Tierra y de su superficie.

#### **Estadios**

La diagénesis se ha subdividido en cuatro estadios

• **Singénesis**. Son los procesos diagenéticos que tienen lugar al mismo tiempo que la sedimentación.

 Eogénesis. Incluye los procesos o cambios diagenéticos que tienen lugar en o cerca de la superficie de sedimentación, donde las soluciones intersticiales están aún en contacto con la masa de agua suprayacente.

- Mesogénesis. Incluye los procesos o cambios que se producen una vez que por enterramiento las soluciones que rellenan los poros han quedado aisladas de la masa de agua suprayacente. También y en estudios de materia orgánica la mesogénesis se denomina catagénesis.
- Telogénesis. Tiene lugar bajo la influencia directa de soluciones meteóricas, una vez que las rocas sedimentarias han sufrido procesos de levantamiento y erosión.

En muchos casos, la diagénesis que sufren las rocas sedimentarias conlleva repetidas secuencias de estos estadios diagenéticos, debido a que pueden sufrir varios ciclos de enterramiento-emersión-erosión.

# **Ambientes**

La diagénesis de carbonatos opera en cuatro ambientes principales: marino, meteórico, de enterramiento y de mezcla de aguas.

- El ambiente diagenético marino se sitúa en el fondo del mar y justo por debajo de él. La precipitación de carbonato es el proceso más importante. El principal proceso biológico es la perforación (boring) que destruye gran parte de la fábrica original. Dentro de este ambiente hay que diferenciar entre la zona vadosa y la freática.
- En el ambiente diagenético meteórico hay que diferenciar entre la zona vadosa y la zona freática. Los procesos más importantes en este ambiente son la disolución y precipitación de carbonato (dependiendo de la química del agua) y la inversión.
- Ambiente diagenético profundo o diagénesis profunda. La Presión y la Tª aumentan con la profundidad. Los fluidos intersticiales pueden ser iguales o similares a los que quedaron atrapados entre los granos en el momento de la sedimentación (aguas connatas) o pueden derivar de otras fuentes como salmueras asociadas a hidrocarburos, aguas extruidas (desplazadas) a partir de arcillas adyacentes saturadas en agua. Los procesos más importantes son compactación mecánica y química, cementación y neomorfismo. La tendencia general es a disminuir la porosidad, aunque a veces se puede crear (por producción de CO2 a partir de compuestos orgánicos).
- En las zonas someras subsuperficiales, donde las aguas marinas se mezclan con las continentales, se define un cuarto ambiente diagenético, es la zona de mezcla de aguas. Esta zona es muy favorable para los procesos de

dolomitización. La geometría de la zona de mezcla varía a lo largo de la línea de costa en función de porosidad, permeabilidad, presencia o no de acuíferos.

#### **Factores**

- Composición del sedimento original (LMC, HMC, aragonito, etc.).
- Naturaleza de los fluidos intersticiales y su movimiento.
- Procesos físicos y químicos involucrados.
- Clima.
- Tiempo en el que los materiales están sometidos a los procesos diagenéticos.

#### PROCESOS DIAGENÉTICOS

Los procesos diagenéticos que analizaremos en este tema son: Neomorfismo, Cementación, Disolución, Compactación, Micritización y Dolomitización.

#### Neomorfismo

Es la transformación entre un mineral y el mismo o su polimorfo. Siempre se produce sobre un mineral pre-existente que sin variar su composición química cambia su mineralogía o tamaño. Se pueden dar dos situaciones.

# Variación en el tamaño de los cristales con conservación de la mineralogía inicial

Neomorfismo agradante o recristalización. Conlleva el crecimiento de algunos cristales a expensas de otros. El caso más simple es la recristalización de la matriz micrítica (< 4 $\mu$ m) ha sido parcial o totalmente sustituida por microesparita (4-10  $\mu$ m) o pseudoesparita (10-50  $\mu$ m). Es muy probable que se produzca en películas (en presencia de soluciones acuosas) y cavidades entre cristales por precipitación sintaxial sobre cristales preexistentes.

Neomorfismo degradante. Muy raro en condiciones sedimentarias, la micritización NO se considera un proceso neomórfico.

# Transformación de aragonito a calcita. Inversión

El proceso se contempla como un proceso que se produce en presencia de agua "inversión húmeda". La inversión húmeda es un proceso de disolución-reprecipitación a escala de angstrons que consta de varias etapas:

- ✓ Disolución en superficie del cristal primitivo.
- ✓ Transporte de los iones en solución.
- ✓ Nucleación de la nueva fase mineral.

#### ✓ Crecimiento de esa nueva fase.

Un ejemplo de proceso de inversión es el que se produce en las conchas de algunos moluscos inicialmente de aragonito. El proceso es claramente distinto al de la cementación, pues se conservan restos de la textura inicial del bioclasto. El proceso de inversión está favorecido por todos los factores que favorecen la precipitación de calcita en lugar de aragonito.

#### Cementación

Es el principal proceso diagenético causante de la litificación de los sedimentos carbonáticos, tiene lugar donde hay una entrada significativa de agua sobresaturada en la fase cementante. En nuestro caso las fases cementantes más frecuentes son calcita y aragonito, aunque también hay cementos dolomíticos. La cementación se diferencia del neomorfismo en que los cristales precipitan en un poro.

# Mineralogía y textura de los cementos

La mineralogía y la textura de los cementos carbonáticos dependen de la relación Mg/Ca y de la tasa de abastecimiento de carbonato. Los factores que controlan la mineralogía del cemento, son los mismos que los que favorecen la precipitación de HMC y Aragonito frente a LMC. La relación Mg/Ca junto con la tasa de abastecimiento de carbonato juegan un papel fundamental. Altas tasas de sobresaturación favorecen la precipitación de aragonito frente a LMC. La presencia de Mg favorece HMC frente LMC. Los cristales equant son el resultado de bajas tasas de crecimiento cristalino (bajo abastecimiento de CO3<sup>-2</sup>) y por tanto son típicos de la diagénesis meteórica y de enterramiento, en los que la calcita (LMC) es el cemento más común por el bajo grado de saturación de los ambientes meteóricos y por la velocidad tan lenta de circulación de los fluidos en ambiente de enterramiento. Los cementos aciculares/columnares y micríticos son típicos de mayores tasas de abastecimiento de carbonato. Atención al neomorfismo, los cementos inicialmente de HMC o aragonito durante la diagénesis pasan a LMC.

# Cementación y ambientes diagenéticos

**Freáticos/Vadosos**. La disposición de los cristales indica si el ambiente es/era vadoso of freático. Son cementos típicamente vadosos los cementos en menisco y los gravitacionales. Son cementos freáticos: franjas asimétricas, cristales poligonales y mosaicos.

Meteóricos/Marinos. En la actualidad los cementos que se forman en sedimentos marinos recientes son de aragonito (aciculares, masas de agujas y botroidales) o HMC (bladed o peloidales). Pero en otros periodos geológicos los cementos marinos tempranos fueron de LMC. Los cementos que se forman en

ambiente meteórico en sedimentos recientes son esencialmente de LMC, pero en circunstancias determinadas también puede precipitar HMC o aragonito.

**Diagénesis de enterramiento**. Los cementos que precipitan durante la diagénesis de enterramiento son generalmente de calcita esparítica gruesa y limpia. Hay cuatro tipos de mosaicos fundamentales: drusy-equant (blocky), poiquilotópico, equant (blocky), sintaxial, más raramente calcita prismática.

#### Disolución

Los sedimentos carbonáticos y cementos y las calizas previamente litificadas pueden sufrir procesos de disolución a pequeña o gran escala, cuando los fluidos intersticiales están subsaturados con respecto a los minerales con los que interaccionan. La escala de solubilidades de los minerales carbonáticos es la siguiente:

HMC +12% molar de MgCO3 Aragonito HMC -12% molar de MgCO3 LMC

El resultado de los procesos de disolución es la formación de vugs, porosidad móldica, y de caverna, entre otros tipos de porosidad. Los procesos de disolución son especialmente importantes en:

- Eogénesis, sobre todo si hay la entrada de aguas meteóricas en sedimentos marinos. Si esto sucede antes de la estabilización mineralógica se producirá una disolución selectiva (mineralogía y fábrica). Porosidad móldica frecuente. Si la disolución se produce después de la estabilización mineralógica, la porosidad será no selectiva.
- Mesogénesis. Por aumento CO<sup>2</sup> (MO), Presión, recarga de aguas meteóricas, etc. Aumenta la porosidad previa (primaria o secundaria) y pasa a vugs y cavernas.
- Telogénesis, relacionada con discontinuidades. No selectiva: vugs y cavernas.

Los sistemas de cuevas desarrollados en ambientes meteóricos son el resultado de la disolución debida a procesos de karstificación, que puede tener lugar inmediatamente después de la sedimentación o más tarde cuando la formación carbonática queda en superficie

# Compactación

El aumento de presión debido a la carga que soporta un determinado sedimento o roca sedimentaria conduce al proceso denominado compactación. La compactación puede ser de dos tipos:

#### Mecánica

Puede comenzar inmediatamente después de la sedimentación. En sedimentos formados esencialmente por granos esqueléticos, ooides, etc. (packstones y grainstones). La compactación inicial da lugar a un mayor grado de empaquetamiento. Los bioclastos alargados tienden a orientarse pararelamente a la estratificación. Posteriormente se puede producir la fracturación de los granos y de los cementos tempranos y la deformación de los granos y sedimento más blando. Los sedimentos ricos en barro carbonático (mudstones-wackestones). Sufren procesos de compactación más importantes en los estadios iniciales (enterramiento muy somero) por pérdida de agua. Otro efecto es la rotura de los bioclastos, cuando estos se ponen en contacto.

#### Química

Es el resultado del aumento de solubilidad en el contacto entre granos y entre distintas superficies de discontinuidad del sedimento al aplicarles una fuerza. La fuerza es sobre todo la presión de enterramiento, pero también los procesos tectónicos. Para que el proceso sea efectivo es necesaria la presencia de una fina película de agua entre los granos o superficies de discontinuidad. Las estructuras resultantes del proceso de compactación química son: Estilolitos, líneas de disolución y las fábricas muy apretadas.

#### Micritización microbiana

Es un proceso por el cual los granos carbonáticos se recubren de una envuelva micrítica. Se produce cuanto los granos están en el fondo del mar o justamente por debajo. Los granos esqueléticos son perforados por la actividad de algas endolíticas, hongos y bacterias y los huecos quedan rellenados por sedimento de grano fino o cemento. Se forman así las cubiertas micríticas, y si la actividad de los microbios endolíticos es aún más intensa el resultado es la formación de granos completamente micritizados, en los que es difícil determinar cuál era el grano inicial.

# Reemplazamientos - Dolomitización

Son procesos mediante los cuales las calizas han sido total o parcialmente sustituidas por otro mineral como dolomita, sílice (ópalo y/o cuarzo). En este capítulo nos centraremos en la **dolomitización**.

# • Fisico-química de la dolomitización

CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 
$$\Leftrightarrow$$
 Ca<sup>+2</sup> + Mg<sup>+2</sup> + 2 CO<sup>-2</sup><sub>3</sub>

(aCa<sup>+2</sup>)(aMg<sup>+2</sup>)(aCO<sup>-2</sup><sub>3</sub>)<sup>2</sup>

Donde K= 

GaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

K= **10**<sup>-17</sup>

<u>ISSN: 1989-6557</u>

Conociendo las actividades de Ca<sup>+2</sup>, Mg<sup>+2</sup> y CO<sup>-2</sup><sub>3</sub> en el agua del mar:

PAI = 
$$(aCa^{+2})(aMg^{+2})(aCO^{-2}_{3})^{2} = 10^{-15}$$

Es decir PAI > K agua del mar sobresaturada en dolomita, pero la dolomita no precipita en el agua del mar.

- 1) La estructura tan ordenada de la dolomita.
- 2) Diferencias en el comportamiento iónico de los elementos.
- 3) La baja actividad (concentración) de CO<sup>-2</sup><sub>3</sub> en las soluciones naturales a pH neutro o sólo ligeramente alcalinos.

La reacción de dolomitización puede expresarse:

$$2CaCO_3 + Mg^{+2}$$
  $\Leftrightarrow$   $CaMg(CO_3)_2 + Ca^{+2}$  (1)

$$CaCO_3 + Mg^{+2} + CO^{-2}_3 \Leftrightarrow CaMg(CO_3)_2$$
 (2)

$$2CaCO_3 + Mg^{+2}$$
  $\Leftrightarrow$   $2CO^{-2}_3 + 2Ca^{+2} + Mg^{+2}$   $\Leftrightarrow$   $CaMg(CO_3)_2$ 

Tres factores favorecen la dolomitización

- ✓ Relación Mg<sup>+2</sup>/Ca<sup>+2</sup>.
- ✓ Salinidad.
- ✓ Alcalinidad.
- ✓ Otros factores que inhiben o favorecen el proceso de dolomitización.
  - Naturaleza del carbonato cálcico reactante.
  - Tiempo, favorece la dolomitización.
  - Presencia de SO<sup>-2</sup><sub>4</sub>, inhibe la dolomitización. Es situaciones donde el contenido en sulfatos disminuye se favorece la dololomitización.
  - Presencia de ciertos cationes como Li, K, tienen un efecto catalítico, ya que favorecen la rotura de dipolos, se libera Mg<sup>+2</sup>.
  - La presencia de materia orgánica inhibe la dolomitización.
  - Tª.

# • Petrografía de la dolomitización

El proceso de dolomitización puede ser totalmente destructivo lo que conlleva a la pérdida total de la textura deposicional de la roca pero en otros casos la fábrica de la roca queda bien preservada. La dolomitización puede también ser selectiva, es decir afectar a unos tipos determinados de componentes y no a otros. También hay que considerar si el proceso es temprano o tardío (de enterramiento), pues durante el enterramiento es muy probable que la fábrica inicial sea destruida.

El resultado de un proceso de dolomitización sobre un material previo puede conducir a la formación de un mosaico cristalino en el que el tamaño y la forma de los cristales es muy variable, tal y como veremos en prácticas. Es frecuente que los cristales de dolomita estén zonados: en muchos casos la zona interna está sucia o anubarrada (corresponde a inclusiones fluidas o restos de calcita), la parte externa suele ser más clara. Los cementos dolomíticos se forman en cavidades y su morfología varía desde rombos limpios a mosaicos drusy semejantes a los de calcita.

#### Modelos de dolomitización

# ✓ Dolomías primarias

En este caso, la dolomita se forma en zonas donde aguas subterráneas continentales ricas en Mg<sup>+2</sup> descargan en (invierno-primavera) lagos someros que están sufriendo importantes procesos de evaporación (verano). La dolomita también puede precipitar directamente en lagos salinos donde las relaciones Mg/Ca son altas debido a la meterorización de basaltos adyacentes.

#### ✓ Dolomías penecontemporaneas (por evaporación)

Hay evidencias que indican el reemplazamiento de gasterópodos y pellets por dolomita (protodolomita). En ambientes mareales parece que la dolomita precipita, en zonas subterráneas o superficiales, a partir del agua del mar cuando éste ha sufrido un mayor o menor proceso de evaporación. La relación Mg/Ca de las aguas intersticiales aumenta por la precipitación de aragonito y yeso-anhidrita, ello favorece la precipitación de dolomita.

# ✓ Dolomitización por infiltración-reflujo (Seepage-reflux)

Este modelo explica la formación de fluidos dolomitizantes por evaporación del agua del lagoon o aguas intersticiales de llanuras mareales, al descender causan dolomitización. Es necesario un aporte continuado de fluido.

#### ✓ Dolomitización por mezcla de aguas

Los cálculos realizados sugieren que la mezcla de aguas subterráneas meteóricas con hasta un 30% del agua del mar puede causar la subsaturación con respecto a la calcita y un aumento en la sobresaturación con respecto a la dolomita. Por ello se piensa que la dolomitización se

favorece en zonas de mezcla de aguas meteóricas con marinas, donde la salinidad disminuye, pero la relación Mg/Ca se mantiene.

#### ✓ Dolomitización de enterramiento

Estos modelos consideran que la compactación de arcillas depositadas en zonas más profundas de la cuenca causa la expulsión de fluidos ricos en Mg<sup>+2</sup> hacia las calizas adyacentes del margen de la plataforma.

# ✓ Dolomitización por agua del mar

El agua del mar con pequeñas modificaciones sea el fluido dolomitizante. El elevado gradiente geotérmico de debajo de las plataformas carbonáticas, puede generar sistemas de convección a gran escala, que introduzcan aguas marinas frías dentro de las plataformas

#### ✓ Otros mecanismos

Reducción de sulfatos (en ambiente anóxico) por actividad microbiana en presencia de M.O.

$$SO_{4}^{=} + 2C + H_{2}O$$
  $\Leftrightarrow$   $CO_{3}^{-2} + CO_{2} + SH_{2}$   
 $SO_{4}^{=} + 4H_{2} + CO_{2} \Leftrightarrow$   $CO_{3}^{-2} + 3H_{2}O + SH_{2}$ 

# • Evolución de la porosidad con la dolomitización

$$2CaCO_3 + Mg^{+2} \qquad \Leftrightarrow \qquad CaMg(CO_3)_2 + Ca^{+2}$$
 (1)

En dicha reacción un mol de dolomita sustituye o reemplaza a dos.

Pesos atómicos: C = 12, O= 16, Ca= 40, Mg= 24,35. Densidades. Cal= 2,72, Arag= 2,95 Dol= 2,85.

#### Dolomitización calcita-dolomita

Pm calcita = 100 Volumen molar = 100/2,72 = 36,76 Pm dol= 184,35 Vol mol= 184,35/2,85 = 64,68.

Es decir, con dos volúmenes molares de calcita (36,76 x 2), obtenemos uno de dolomita (64,68), hay una pérdida de volumen, se crea porosidad

SI 73,52 100% 
$$X = (8,84 \times 100)/73,52 = 12,02\%$$
 (porosidad)

# Dolomitización aragonito-dolomita

Pm arag = 100 Vol mol= 100/2,95 = 33,90

2(33,90) 100

67,8-64,68 X X =  $(3,12 \times 100)/67,8 = 4,60\%$  (de porosidad creada)

Si consideramos la reacción (2), habría una ganancia de volumen del 75 a 88%

$$CaCO_3 + Mg^{+2} + CO^{-2}_3 \Leftrightarrow CaMg(CO_3)_2$$
 (2)

Para una reacción volumen a volumen la reacción neta de la dolomitización puede expresarse como:

$$(2-x)CaCO_3 + Mg^{+2} + xCO^{-2}_3 \Leftrightarrow CaMg(CO_3)_2 + (1-x)Ca^{+2}$$
 (3)

donde x= 0,11 y 0,25 para dolomitización de aragonito y calcita respectivamente.

#### **BIBLIOGRAFÍA DE CONSULTA**

- Bathurst, F.G. C. 1975. *Carbonate sediments and their diagenesis*. Developments In Sedimentology, 47. Elsevier. Amsterdam, 658 pp.
- Given, R.K., y Wilkinson, B.H. 1985. Kinetic control of morphology, composition and mineralogy of abiotic sedimentary carbonates. *Journal of Sedimentary Petrology*, 55, 109-119.
- McIlreath, I.A. y Choquette, D.V. (Eds). 1990. *Diagenesis*. Geoscience. Canada. Reprint Series 4, 338 pp.
- Morrow, D.W. 1990. Dolomite-Part 1: The Chemistry of dolomitization and dolomite precipitation. En: McIlreath, I.A. y Choquette, D.V. (Eds). *Diagenesis*. Geoscience. Canada. Reprint Series 4, 113-124.
- Scholle, P. A. y Ulmer-Scholle, D. S. 2006. *A color guide to the petrography of carbonate rocks: grains, textures, porosity, diagenesis.* American Association of Petroleum Geologists, AAPG memoir; 77, 474 pp.
- Tucker, M.E. 1991. Sedimentary Petrology. An Introduction to the origin of sedimentary rocks. (2º Ed). Blackwell Sci. Publ, Oxford, 269 pp.

Tucker, M.E. 2001. *Sedimentary Petrology. An Introduction to the origin of sedimentary rocks.* (3ª Ed). Blackwell Sci. Publ, Oxford, 262 pp.

Tucker, M.E. y Wright, V.P. 1991. *Carbonate Sedimentology*. Blackwell Sci. Publ. Oxford, 482 pp.

Recibido: 11 marzo 2010. Aceptado: 27 abril 2010.