

Petrología sedimentaria. Notas de teoría.

7. Rocas Carbonáticas: Introducción.

Físico-química de carbonatos: nociones básicas

Ana M. Alonso Zarza

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

Resumen: En este tema se hace una breve introducción sobre los procesos de formación de carbonatos y los minerales carbonáticos más abundantes. El tema se centra en el estudio de los principales parámetros físico-químicos (T° , el pH, la pCO_2 , entre otros) que condicionan la precipitación-disolución de carbonatos en las aguas naturales. Por último se incluyen unas breves nociones de biomineralización.

Palabras clave: Minerales carbonáticos. Producto de Actividad Iónica. Constante de equilibrio. Temperatura. pH. Biominerales.

INTRODUCCIÓN

Definición

Las **rocas carbonáticas** están formadas esencialmente por minerales carbonáticos (más de un 50%).

Procesos de formación

Los procesos biológicos y bioquímicos son los que controlan esencialmente la formación de los sedimentos carbonáticos, aunque en algunos casos los procesos puramente físicoquímicos pueden ser muy importantes. A diferencia de las **rocas detríticas** (en general **alóctonas**) las **rocas carbonáticas** son rocas **autóctonas**, es decir que prácticamente no han sufrido transporte y todos los procesos de formación tienen lugar dentro de la cuenca de sedimentación.

Interés económico

Las calizas y dolomías se reconocen en el registro geológico incluso desde el Precámbrico y desde el Cámbrico en todos los periodos geológicos. La importancia económica de las rocas carbonáticas reside sobre todo en sus propiedades como almacén (petróleo, agua, etc.), ya que alrededor de un 50% de las principales reservas

de petróleo del mundo están contenidas en rocas carbonáticas. Además, estos materiales tienen numerosos usos químicos e industriales (P. ej. fabricación de cemento, etc.).

Mineralogía

Calcita de bajo contenido en magnesio (LMC) < 4% en moles de MgCO_3 .

Calcita de alto contenido en magnesio (HMC) > 4% en moles de MgCO_3 , aunque típicamente presenta entre 11 y 19 % en moles de MgCO_3 .

El aragonito suele contener bajas proporciones de Mg pero altas de Sr (hasta 10.000 ppm=1%) que sustituye al calcio.

Dolomita $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$

La mayor parte de las rocas carbonáticas del registro geológico están formadas por LMC y/o dolomita.

Magnesita MgCO_3

Siderita FeCO_3

FÍSICO-QUÍMICA DE CARBONATOS

Los distintos iones CO_3^{-2} , Ca^{+2} , Mg^{+2} , CO_3H^- , etc., a partir de los que van a precipitar o a formarse los distintos minerales carbonáticos se encuentran formando parte de soluciones acuosas (P.ej. agua del mar, lagos, etc.). La composición de esas soluciones es uno de los factores que determina si en ellas puede o no precipitar un determinado mineral. A lo largo de este tema analizaremos cómo se puede determinar si en esa solución pueden precipitar minerales carbonáticos y qué factores físico-químicos controlan sus procesos de disolución y precipitación en ambientes sedimentarios.

Soluciones acuosas -concentración

- gr soluto/litro.
- Concentración molar (moles de soluto/litro disolución).
- Concentración molal (moles de soluto/Kg disolvente).

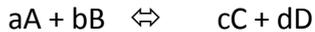
Soluciones ideales- soluciones reales

Actividad que es la parte o el porcentaje de iones de un ión específico que queda disponible para formar una fase mineral.

$a = \gamma m$ $m = \text{molalidad-(molaridad)}$ $\gamma = \text{coeficiente de actividad iónica}$

En soluciones muy diluidas $\gamma = 1$. La actividad de un sólido es 1.

Reacciones de precipitación-disolución



La composición de este estado de equilibrio queda definida por la [constante de equilibrio](#).

$$K = \frac{(aC)^c (aD)^d}{(aA)^a (aB)^b}$$
$$\Delta F = \Delta F^\circ + RT \ln \frac{(aC)^c (aD)^d}{(aA)^a (aB)^b}$$

ΔF es la variación de la energía libre de Gibbs. Para que una reacción química se produzca espontáneamente $\Delta F < 0$ (negativo), si $\Delta F > 0$ la reacción solo se produce de derecha a izquierda. Si $\Delta F = 0$ los productos resultantes y reactantes están en el equilibrio:

$$\Delta F^\circ = -RT \ln K$$

$\Delta F^\circ =$ variación de la energía libre estándar de los resultantes y reactivos

$$R = 1,99 \times 10^{-3} \text{ Kcal/mol }^\circ\text{K}$$

T = Temperatura en grados Kelvin

K = Constante de equilibrio

En condiciones estándar T= 25° C =298°K y P= 1 atmósfera

$$\Delta F^\circ = -1,364 \lg K \quad K = 10^{-\Delta F^\circ / 1,364}$$

¿Cómo es posible saber si en esa solución puede o no precipitar un mineral determinado? Se puede calcular comparando la constante de equilibrio con el [Producto de Actividad Iónica \(PAI\)](#). El PAI es el producto de las actividades de los iones que entran a formar parte del compuesto.

Si PAI > K AGUASOBRESATURADA. PRECIPITACIÓN

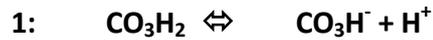
PAI = K EQUILIBRIO

PAI < K AGUA SUBSATURADA. (DISOLUCIÓN)

Factores que controlan la disolución-precipitación de carbonatos

- pH

Sistema: CO_3Ca , H^+ , $\text{CO}_3^{=}$, CO_3H^- , CO_3H_2



$$\Delta F^\circ = -140,31 + 149 = 8,69 \quad K_1 = 10^{-6.37}$$



$$\Delta F^\circ = -126,22 + 140,31 = 14,09 \quad K_2 = 10^{-10.32}$$

1: $\frac{(\text{aCO}_3\text{H}^-)(\text{aH}^+)}{\text{aCO}_3\text{H}_2} = 10^{-6.37} \quad \frac{(\text{aCO}_3\text{H}^-)}{\text{aCO}_3\text{H}_2} = \frac{10^{-6.37}}{(\text{aH}^+)}$

Si $\text{aH}^+ = 10^{-6.37}$ **pH = 6,37** **$\text{aCO}_3\text{H}^- = \text{aCO}_3\text{H}_2$**

Si $\text{aH}^+ > 10^{-6.37}$ **pH < 6,37** **$\text{aCO}_3\text{H}^- < \text{aCO}_3\text{H}_2$**

La forma dominante para pH inferiores a 6.37 es CO_3H_2

2: $\frac{(\text{aCO}_3^{=})(\text{aH}^+)}{\text{aCO}_3\text{H}^-} = 10^{-10.32} \quad \frac{(\text{aCO}_3^{=})}{\text{aCO}_3\text{H}^-} = \frac{10^{-10.32}}{(\text{aH}^+)}$

Si $\text{aH}^+ = 10^{-10.32}$ **pH = 10.32** **$\text{aCO}_3\text{H}^- = \text{aCO}_3^{=}$**

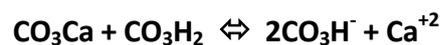
Si $\text{aH}^+ < 10^{-10.32}$ **pH > 10.32** **$\text{aCO}_3\text{H}^- < \text{aCO}_3^{=}$**

Para pH > 10.32 la forma dominante es ión carbonato ($\text{CO}_3^{=}$)

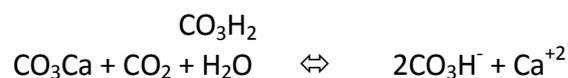
Si $\text{aH}^+ > 10^{-10.32}$ **pH < 10.32** **$\text{aCO}_3\text{H}^- > \text{aCO}_3^{=}$**

Para pH comprendidos entre 6,37 y 10.32 la forma dominante es el bicarbonato (CO_3H^-)

¿Qué pasa en esta reacción dependiendo del pH?



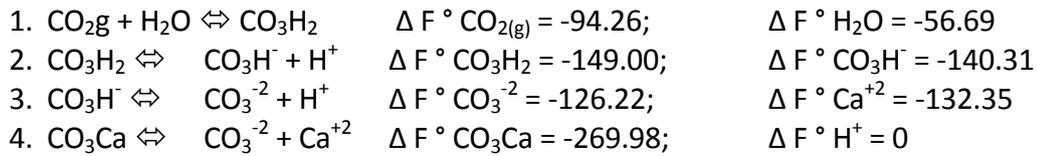
- pCO_2



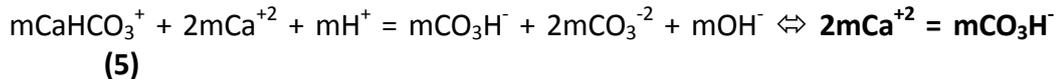
¿Cómo influye la presión parcial de CO₂? Ejemplos

Modelo de Thraikill *(Bull. Geol. Soc. Am., 79, 19-46)*

Las reacciones que considera son:



Una quinta ecuación es la de la neutralidad eléctrica:



$$\text{pH} = \log a\text{Ca}^{+2} - \log \text{PCO}_2 + 8.09 \quad (6)$$

$$\log \text{PCO}_2 - 3\log a\text{Ca}^{+2} = 6.43 \quad (7) \quad \text{Nos da la línea de saturación de la calcita}$$

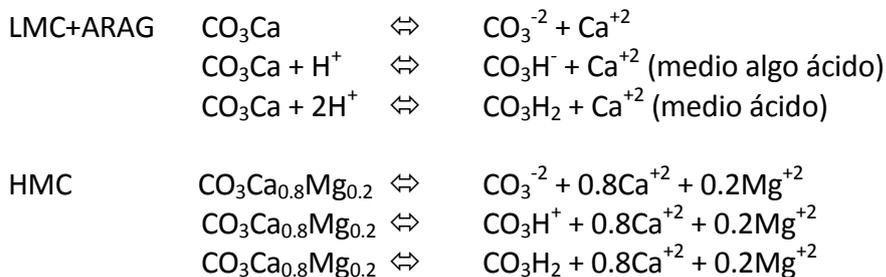
Para representar las ecuaciones damos valores a: (6) en función del pH, y a (7)

- **Temperatura**

$$\log K = \frac{-\Delta H^\circ}{2,3RT} + C$$

Esta ecuación nos permite calcular las variaciones en la constante de equilibrio en función de la T^a. El problema es calcular la constante de integración (C). El hecho de utilizar entalpías se debe a que para los pequeños cambios de presión y T^a que se registran en los medios sedimentarios hace que la variación de entalpía sea prácticamente despreciable.

Solubilidad de los polimorfos del CO₃Ca en función del pH y de la actividad de calcio



Energías libres

$\text{CO}_3\text{Ca}_{(\text{LMC})} = -269.98 \text{ kcal/mol}$	$\text{CO}_3\text{H}_2 = -149.00$
$\text{CO}_3\text{Ca}_{(\text{HMC})} = -263.74 \text{ kcal/mol}$	$\text{CO}_3\text{H}^- = -140.31$
$\text{CO}_3\text{Ca}_{(\text{ARAG})} = -269.53 \text{ kcal/mol}$	$\text{CO}_3^{-2} = -126.22$
$\text{H}^+ = 0$	$\text{Ca}^{+2} = -132.35$
	$\text{Mg}^{+2} = -108.76$

Calcita de bajo contenido en magnesio



$$10^{-8.36} = \frac{(\text{aCa}^{+2})(\text{aCO}_3^{-2})}{\text{aCO}_3\text{Ca} = 1}$$

Suponemos que no existen otras fases carbonáticas; $\text{aCa}^{+2} = \text{aCO}_3^{-2}$

$$10^{-8.36} = (\text{aCa}^{+2})^2$$

$$\text{aCa}^{+2} = 10^{-8.36/2}; \quad \log \text{aCa}^{+2} = -4.18 \quad (1)$$



$$10^{1.96} = \frac{(\text{aCO}_3\text{H}^-)(\text{aCa}^{+2})}{(\text{aCO}_3\text{Ca})(\text{aH}^+)}$$

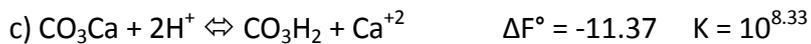
Al igual que en (a) suponemos que $\text{aCO}_3\text{H}^- = \text{aCa}^{+2}$

$$10^{1.96} = \frac{(\text{aCa}^{+2})^2}{(\text{aH}^+)}$$

$$1.96 = 2\log \text{aCa}^{+2} - \log \text{aH}^+$$

$$1.96 = 2\log \text{aCa}^{+2} + \text{pH}$$

$$\log \text{aCa}^{+2} = (1.96 - \text{pH})/2 \quad (2)$$



$$10^{8.33} = \frac{(\text{aCa}^{+2})(\text{aCO}_3\text{H}_2)}{(\text{aCO}_3\text{Ca})(\text{aH}^+)^2} \quad \text{aCa}^{+2} = \text{aCO}_3\text{H}_2$$

$$10^{8.33} = \frac{(\text{aCa}^{+2})^2}{(\text{aH}^+)^2}$$

$$8.33 = 2\log \text{aCa}^{+2} - 2\log \text{aH}^+$$

$$8.33 = 2\log \text{aCa}^{+2} + 2\text{pH}$$

$$\log \text{aCa}^{+2} = (8.33 - 2\text{pH})/2 \quad (3)$$

Una vez obtenidas las rectas se calculan sus puntos de corte para ver en qué rango de pH tiene validez cada una de las tres. Para conocer la pendiente de la recta (3) se dan valores. (1) y (2) se cortan en (10.32, -4.18); (2) y (3) se cortan en (6.37, -2.2).

Lo mismo se hace para calcita de alto contenido en Mg (HMC) y Aragonito. Para estos, los valores de K y $\log aCa^{+2}$ son:

ARAGONITO

a) $K = 10^{-8.03}$;	$\log aCa^{+2} = -4.01$
b) $K = 10^{2.29}$;	$\log aCa^{+2} = (2.29 - pH)/2$
c) $K = 10^{8.66}$;	$\log aCa^{+2} = (8.66 - 2pH)/2$

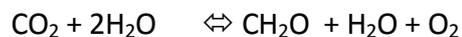
HMC

a) $K = 10^{-7.25}$;	$\log aCa^{+2} = -3.61$
b) $K = 10^{3.08}$;	$\log aCa^{+2} = (3.10 - pH)/2$
c) $K = 10^{9.45}$;	$\log aCa^{+2} = (9.47 - 2pH)/2$

Biomíneralización

Hasta el momento hemos analizado, de forma casi exclusiva, la precipitación físico-química o inorgánica de carbonato en el agua. No obstante, se actualmente se piensa que gran parte de las partículas carbonáticas sedimentarias son producidas biológicamente o que su formación está inducida por procesos biológicos. Las partículas de origen más claramente biológico son los esqueletos de algunos organismos como moluscos, braquiópodos, corales, etc. El grado de implicación biológica en la producción de biominerales es variable, se han propuesto dos categorías:

- **Mineralización biológicamente inducida**



Hábitos = Inorgánicos.

- **Mineralización mediatizada por la presencia de una matriz orgánica**

Las especies minerales, su orientación cristalográfica y su construcción se hacen bajo control biológico directo.

¿Dónde? Intracelular. Bacterias, coccolitofóridos. Monomineral.
 Intercelular. Algas filamentosas. Más rara. Monomineral.
 Extracelular. Moluscos. Mono o polimineral.

Mineralogía

La variedad de especies minerales que pueden formarse por la acción de organismos es muy variada. Se han reconocido hasta 31 biominerales distintos, formados por organismos pertenecientes a diferentes clases. Se incluyen carbonatos, fosfatos, óxidos y sulfuros de Fe, sílice, etc. Una gran parte de estos minerales contienen calcio.

Problemas y cuestiones

Problema 1

Deducir si el agua cuya composición está indicada más abajo está saturada en calcita de alto contenido en Mg (HMC: $\text{CO}_3\text{Ca}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}$).

Datos:

Composición (en moles/litro): $\text{CO}_3^{=}$ = 0.2210^{-3} ; Mg^{+2} = $54 \cdot 10^{-3}$; Ca^{+2} = $10 \cdot 10^{-3}$

Coeficientes de actividad: $\text{CO}_3^{=}$ = 0.2; Mg^{+2} = 0.29, Ca^{+2} = 0.26

Problema 2

Calcular la actividad de Calcio que debe tener una solución determinada, en la que $a_{\text{CO}_3^{=}}$ es $0,0057 \cdot 10^{-3}$, para que en ella pueda precipitar aragonito.

Problema 3

Calcular las constantes de equilibrio de la calcita a 15°C, 25°C y 40°C. A partir de los resultados discutir cómo varía la solubilidad de la calcita en función de la temperatura.

Datos:

F° calcita = -269,98; $F^\circ \text{CO}_3^{=}$ = -126,22; $F^\circ \text{Ca}^{+2}$ = -132,35

H° calcita = -288,59; $H^\circ \text{CO}_3^{=}$ = -161,63; $H^\circ \text{Ca}^{+2}$ = -129,91

Analizar el resultado ¿se puede decir que a menor T° la constante de equilibrio es mayor, es decir que hace falta una mayor actividad de calcio y de carbonato para que precipite la calcita, y que por tanto que aumenta la solubilidad de la calcita por lo cual ésta tiende a disolverse?. Si esto es así ¿podríamos decir que climas fríos favorecen la precipitación de la calcita?

Problema 4

¿A qué valor de $a_{\text{Ca}^{+2}}$ se satura en LMC un agua con $\text{pH}=5$?

Cuestión 1

¿Qué tipo de solución acuosa es el agua del mar? ¿Es el pH un factor importante a la hora de considerar la precipitación-disolución de carbonatos en el agua del mar? ¿Por qué?

Cuestión 2

La mineralogía de los carbonatos marinos “inorgánicos” ha ido variando a lo largo de los distintos períodos geológicos. Intenta comparar estas variaciones con las variaciones “teóricas” del nivel del mar. ¿Puedes explicar estas variaciones mineralógicas teniendo en cuenta los posibles cambios de pH o de la actividad de Calcio en el agua del mar?

BIBLIOGRAFÍA DE CONSULTA

Bathurst, F.G. C. 1975. *Carbonate sediments and their diagenesis*. Developments in Sedimentology, 47. Elsevier. Amsterdam, 658 pp.

Drever, J.I. 1997. *The Geochemistry of natural waters: surface and groundwater environments*. Prentice-Hall, New Jersey, 436 pp. 3ª. Edic.

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*. (2ª 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.