

ROCAS CARBONATADAS: CALIZAS

1. INTRODUCCIÓN

Las rocas carbonatadas -calizas y dolomías- son rocas constituidas mayoritariamente por carbonatos de calcio y magnesio, compuestas por los minerales: calcita, aragonito y dolomita, y generadas por procesos exógenos, fundamentalmente bioquímicos.

Relación con otras rocas sedimentarias. En la naturaleza pueden presentarse rocas impuras, es decir formadas por componentes detríticos siliciclásticos, bioquímicos, químicos y orgánicos en cualquier proporción, estas rocas intermedias son en general menos abundantes que las puras. Su clasificación se realiza de acuerdo con la naturaleza del componente mayoritario; así, en rocas formadas por dos componentes la división entre clases se sitúa normalmente en el 50 %, coincidiendo con mínimos naturales en cuanto a su abundancia, aunque esto no siempre es así: entre calizas y areniscas el mínimo se sitúa próximo al 80 % de contenido en calcita (ver figuras en el guion de rocas carbonatadas).

Denominación de las rocas carbonatadas impuras atendiendo a su composición mineral:

- Rocas que contienen dos tipos de carbonatos (calcita y dolomita): caliza, caliza dolomítica, dolomía calcárea y dolomía.
- Rocas que contienen carbonatos y terrígenos: a) mezclas de calcita y granos de cuarzo: caliza, caliza arenosa, arenisca calcárea y arenisca. b) mezclas de calcita y arcillas: caliza, caliza margosa, marga calcárea, marga, marga arcillosa, arcilla margosa y arcilla.
- Rocas que contienen carbonatos y materia orgánica: caliza, caliza bituminosa, caliza sapropélica y sapropel.

Abundancia. En la corteza terrestre las rocas sedimentarias constituyen alrededor del 5 % en volumen y del 75 % en superficie. Dentro de ellas, las calizas y dolomías representan entre el 10 y el 15 % de acuerdo con autores como Blatt y Pettijohn.

Forma de presentarse. Pueden encontrarse interestratificadas con otras rocas sedimentarias, también pueden estar mezclados sus componentes formando tipos rocosos impuros como los previamente indicados. Algunas asociaciones de rocas definen facies (litofacies) que caracterizan ambientes sedimentarios específicos.

A escala de afloramiento las calizas pueden presentar distintos colores y aspecto muy variado: masivo-laminado, granular-cristalino, tamaño de grano grueso-fino, presencia-ausencia de restos fósiles. Las calizas puras se distinguen por las formas de disolución que muestran las superficies meteorizadas y las rocas más antiguas por presentar vetas y estilolitos.

Distribución en el tiempo. Se presenta en todas las edades geológicas, desde el precámbrico a la actualidad. A gran escala se observa un incremento en el volumen de carbonatos en las rocas más jóvenes (excepto en épocas muy recientes), mostrando notables diferencias de distribución entre calizas y dolomías. A escala menor se pueden verse oscilaciones en el depósito de calizas, tendiendo a aumentar en los periodos interorogénicos (Devónico, Cretácico) contrariamente a lo que ocurre con las rocas detríticas, destacando el cuaternario por su escasez.

Distribución en el espacio. En la actualidad, y presumiblemente también en épocas pasadas, los grandes depósitos de carbonatos se forman mayoritariamente en ambientes específicos: marinos (de salinidad normal), cálidos (latitud de 40°N a 40°S), poco profundos (plataformas próximas a la costa, más o menos próximas según que el ambiente sea árido o húmedo y

tectónicamente estables). En menor proporción a nivel global, aunque localmente pueden ser depósitos importantes, se generan carbonatos en otros ambientes: continentales, evaporíticos, en aguas templadas y en fondos relativamente profundos.

Desarrollo histórico. El conocimiento que se tiene en la actualidad de los sedimentos y rocas carbonatadas es más reciente que el de las rocas detríticas. Los mayores avances se produjeron en los años 60 (con Folk y Dunham entre otros autores), en gran medida impulsados por los trabajos de prospección de hidrocarburos, y tienen lugar con el desarrollo de diversos aspectos relativos a su génesis: procesos de formación (influencia de los organismos), ambientes sedimentarios y cambios diagenéticos (procesos y ambientes).

Interés de su estudio. Los principales puntos de interés son:

- *Geológico*: son rocas con abundantes fósiles y reflejan muy bien las características del ambiente en el que se han formado (temperatura, profundidad, salinidad, energía...), presentando gran interés en las reconstrucciones paleogeográficas.
- *Fisiográfico*: dan lugar a relieves importantes y relevantes en la superficie terrestre, donde se presentan con frecuencia procesos cársticos que generan un modelado característico (desarrollo de dolinas, cuevas, lapiazes...).
- *Económico*: en relación con los yacimientos de petróleo, donde pueden ser rocas madre y rocas almacén; en hidrogeología, por su interés en la circulación de aguas subterráneas; en yacimientos minerales, son rocas encajantes de yacimientos de Pb, Zn, Sn; como rocas industriales, donde ocupan el primer lugar en cuanto a volumen de roca y dinero movilizados, utilizándose como materiales en distintos sectores: construcción (cemento, áridos, rocas ornamentales), siderometalúrgico (como fundente), químico (como materia prima o de relleno), agrícola (como desinfectante, fertilizante)...

2. MINERALOGÍA

Las calizas son rocas carbonatadas que contienen más de un 50 % de carbonato cálcico, pudiendo presentar en baja proporción otros minerales de diferente origen (terrágeno, químico) y cantidades menores de materia sin cristalizar (materia orgánica mayormente).

Minerales carbonatados. Los minerales mayoritarios que las forman son el aragonito, la calcita y la dolomita (el primero sólo se encuentra en los sedimentos), siendo de interés todos sus aspectos: cristalográficos, geoquímicos e isotópicos.

Estructura cristalina y características morfológicas:

- *Aragonito*: CaCO_3 , rómbico (seudohexagonal), hábito de los cristales prismático y acicular.
- *Calcita*: CaCO_3 , trigonal, hábito de los cristales prismático a tabular, escalenoedros, da lugar a romboedros por esfoliación.
- *Dolomita*: $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, trigonal (no isomorfa de la calcita, el Ca y Mg están ordenados), hábito de los cristales romboédrico.
- *Vaterita*: otro polimorfo de CaCO_3 , con estructura de aragonito, de baja densidad, metaestable, frecuente como biomineral.

El grupo aniónico CO_3 posee enlaces fuertes entre sus átomos y se disponen de forma triangular sobre un plano con el carbono en el centro y los oxígenos en los vértices, actuando como un elemento de la red cristalina que alterna con el catión (Ca, Mg). De acuerdo con el tamaño del catión pueden formarse dos tipos de redes: *trigonal o romboédrica*, para cationes de radio pequeño Ca, Mg, Fe, Mn, *rómbica u ortorómbica*, para cationes de radio grande Ca, Sr.

Sustitución de cationes: elementos traza. Los minerales admiten sustitución entre cationes, en este sentido después de la valencia el tamaño de los cationes es el factor dominante para ello. Cuando la diferencia de tamaño es pequeña la sustitución tiene lugar más fácilmente y se produce un cierto grado de miscibilidad o solución sólida. Estos nuevos cationes introducidos en las redes constituyen los elementos trazas que con frecuencia muestran los análisis químicos. Las sustituciones más importantes son las siguientes:

En la *calcita* (red trigonal, admite cationes pequeños) el Ca puede estar sustituido por Mg, Fe, Mn principalmente. La sustitución Ca por Mg es un hecho común (no la inversa) a pesar de la notable diferencia de radios iónicos (36 %) y da lugar a las calcitas magnesianas. De forma excepcional puede llegarse al 30 % de CO_3Mg , entonces la estructura de la calcita se encoge y es muy inestable. Contenidos más frecuentes son del 18 al 4 % de CO_3Mg , dando lugar a las *calcitas con alto contenido en Mg* o brevemente *calcita alta en Mg* (“high magnesium calcite: HMC”), que también tienen la red deformada y son metaestables. Las calcitas normales presentan del 4 al 0 % de CO_3Mg , dando lugar a las *calcitas con bajo contenido en Mg* o *calcita baja en Mg* (“low magnesium calcite: LMC”) y son las más estables. La sustitución de Ca por Fe tiene lugar en proporciones mucho menores (inferiores a 100 ppm) y da lugar a *calcitas ferrosas*, que son más o menos inestables (según su contenido en Fe) y propias de ambientes ligeramente reductores. La sustitución Ca por Mn tiene lugar en muy baja cantidad.

En el *aragonito* (red rómbica, admite cationes grandes) el Ca puede estar sustituido por Sr, Mg, Fe, (Pb, Ba, tierras raras). La sustitución Ca por Sr es muy característica (admite hasta 10.000 ppm) por lo que la presencia de Sr en calizas es un buen indicador de que el depósito primitivo era aragonito. La sustitución Ca por Mg sólo tiene lugar en pequeña cantidad cuando el aragonito es de origen orgánico (10 ppm) y no ocurre cuando es inorgánico (generado por precipitación química).

Hechos que gobiernan la sustitución de cationes. Durante la formación de los minerales carbonatados presentan gran interés los factores que controlan las sustituciones por su relación con las características físicas y químicas del ambiente, haciendo que los fósiles formados por carbonatos con sustituciones actúen como paleoindicadores. Dichos factores son los siguientes:

- *La temperatura:* es el más importante, está relacionada con la latitud y profundidad del agua, e influye en el contenido en CO_2 del agua. Cuando aumenta la temperatura crece el contenido del Mg en la calcita y disminuye el del Sr en el aragonito.
- *El poder de calcificar de los organismos:* también es muy importante, guarda relación con la filogenia. En los organismos más antiguos, y por tanto los menos evolucionados, crece el contenido en Mg en la calcita.
- *La concentración de los cationes en la solución:* en el agua de mar normal la relación $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ es constante, pero si aumenta dicha relación crece el contenido de Mg.
- *La presión:* es poco importante, puesto que varía poco dentro del ambiente sedimentario.

Aspectos genéticos: formación de minerales carbonatados. El aragonito y calcita alta en Mg son minerales inestables, no obstante con frecuencia son los primeros en precipitar. Los factores que influyen la precipitación de las distintas fases minerales son los siguientes:

- El *aragonito* se ve favorecido por temperaturas y presiones elevadas (es un mineral más energético que la calcita), también una elevada relación Mg/Ca favorece su formación, además presenta mayor poder de nucleación y precipita primero.
- La *calcita alta en Mg* igualmente se ve favorecida por altas temperaturas y elevados valores Mg/Ca, aunque al aumentar su contenido en Mg aumenta también su solubilidad.

Dada la inestabilidad de ambos minerales, su formación es consecuencia sobre todo de procesos orgánicos, es decir del poder de calcificar de los organismos, cuyo desarrollo es más favorable en aguas marinas cálidas. En consecuencia, ambos minerales se transforman en poco tiempo (1000 años) en calcita baja en Mg, con pérdida de la textura original de la roca.

- La *calcita baja en Mg* puede originarse por transformación de los citados minerales o en menor proporción puede ser el primer mineral precipitado, en este caso precipita en aguas continentales que normalmente son pobres en Mg.

Estos hechos explican cómo se presentan los minerales carbonatados y sus variedades en rocas y sedimentos. El *aragonito* sólo aparece en depósitos actuales (ooides, fósiles más evolucionados, matrices y cementos marinos). La *calcita alta en Mg* sólo aparece en depósitos actuales (fósiles menos evolucionados, cementos marinos). La *calcita baja en Mg* puede aparecer en depósitos actuales (fósiles más evolucionados, cementos continentales) y en rocas antiguas (más allá del terciario) donde son el único mineral presente.

Isótopos estables. Dada la composición química de los carbonatos, dichos minerales contienen isótopos de carbono y oxígeno de gran interés. Frente a los isótopos mayoritarios en la naturaleza ^{12}C y ^{16}O , los que presentan mayor interés son ^{13}C y ^{18}O . Sus valores (δ) se expresan en términos relativos (‰) respecto al contenido isotópico de una muestra patrón (en carbonatos se toma un belemnite cretácico de la formación norteamericana Pee Dee, por lo que se indica PDB) y pueden ser positivos o negativos (en el patrón: $\delta^{13}\text{C} = 0$ y $\delta^{18}\text{O} = 0$).

La precipitación de minerales carbonatados en procesos naturales ya sea por segregación orgánica o por precipitación química, tiene lugar en condiciones más o menos próximas al equilibrio isotópico. En principio cabe pensar que la relación isotópica en los minerales formados (fases sólidas) es similar a la del ambiente donde se forman (fase líquida). No obstante, los ambientes sedimentarios presentan diferencias en la distribución en los isótopos, consecuencia de diferentes procesos de fraccionamiento. Los principales factores implicados en dicho fraccionamiento son:

- La *estructura mineral*: se observan diferencias entre la calcita y el aragonito, la calcita presenta algo más ^{13}C y menos ^{18}O .
- El *organismo excretor*: también existen diferencias en el contenido de ^{13}C y ^{18}O en los organismos: algas verdes, moluscos, algas rojas, corales...
- Las *características físicoquímicas del ambiente*: influye la temperatura y la salinidad, en este sentido aguas frías o de alta salinidad presentan más ^{18}O .

El ^{18}O en los mares actuales varía con la profundidad, temperatura, salinidad y latitud, por lo que interpretar su distribución en los fósiles no es fácil. Además se observan cambios seculares, así las rocas antiguas presentan menos ^{18}O , lo que se atribuyen a cambios globales en el océano ya que en la actualidad es más rico en ^{18}O .

El ^{13}C en depósitos actuales sufre un fraccionamiento bioquímico muy acusado, el C de origen orgánico (kerógeno, plantas, suelos) es más ligero que el atmosférico (CO_2) o el mineral (rocas carbonatadas). Dicho isótopo varía poco con la temperatura, mostrando más influencia la profundidad del mar, así las aguas superficiales son más ricas en ^{13}C ya que el plancton incorpora preferentemente ^{12}C .

A pesar de las dificultades señaladas, ambos isótopos se utilizan cada vez más para caracterizar ambientes deposicionales y diagenéticos.

Propiedades. En conjunto los minerales carbonatados son fáciles de diferenciar de otros minerales y difíciles de diferenciar entre sí, ya que presentan composiciones y estructuras próximas y por tanto propiedades próximas. Es importante diferenciar la calcita de la dolomita, macroscópicamente puede hacerse por su distinta reacción frente al ácido clorhídrico (pero es preciso que en la roca no haya calcita), también mediante tinciones selectiva (pero hay que garantizar que en los poros no haya precipitado carbonato cálcico al evaporarse la humedad), los colores también puede ayudar (pero siempre hay excepciones), el mayor interés reside en el aspecto que presentan las superficies meteorizadas (cuadrículado de las dolomías). Su distinción microscópica depende sobre todo del tamaño de los cristales, cuando son muy pequeños es imposible, cuando son suficientemente grandes se distinguen por su forma (anhedral-euhedral) y la existencia de maclas, extinción ondulante o bandas de crecimiento (inclusiones zonadas).

- *Propiedades físicas y químicas:*

- . Color: blanco a pardo o gris (según el contenido en Fe y materia orgánica).
- . Dureza: baja (calcita 3, dolomita 4, aragonito 3,5 Mohs).
- . Densidad: mayor que el cuarzo (calcita 2,72, dolomita 2,85, aragonito 2,95 g/m³).
- . Solubilidad: mayor que el cuarzo (calcita 20, dolomita 5, aragonito 30 mg/l 25°C).
- . Atacables por el ácido HCl diluido (calcita en frío, dolomita en caliente).

- *Propiedades ópticas* (para su identificación al microscopio petrográfico):

- . Transparentes, relieve variable (absorción característica).
- . Formas rómbicas (dolomita), zonado (dolomita), exfoliación.
- . Birrefringencia elevada (colores altos), maclas (calcita).

Otros minerales. Las rocas carbonatadas presentan otros minerales que por definición están en proporciones minoritarias. Entre ellos caben destacar los siguientes:

- *Otros minerales carbonatados:* dolomita-ankerita y magnesita-siderita forman dos series isomorfas. La dolomita es el más abundante y da lugar a un importante tipo de rocas: las dolomías. La magnesita es propia de series de tendencia evaporítica y la siderita aparece más en nódulos (en medio alcalino reductor).
- *Minerales evaporíticos:* principalmente yeso, anhidrita, también otras sales (halita...), aunque con frecuencia se encuentran disueltos presentándose como pseudomorfos.
- *Minerales terrígenos tamaño arena:* sobre todo cuarzo, también chert, feldespatos, fragmentos de rocas (volcánicas...), minerales pesados (cirkón, turmalina...).
- *Minerales terrígenos de grano fino:* son frecuentes los diferentes tipos de minerales arcillosos (illita, caolinita, paligorskita...), sobre todo en las rocas de grano fino.
- *Minerales autógenos:* sílice (ópalo, calcedonia), filosilicatos (glauconita), sulfuros (pirita), fosfatos..., suelen presentarse en forma de nódulos o de cristales aislados.

Otros componentes importantes de las rocas carbonatadas que destacan por influir en su color, aunque su contenido sea muy bajo, son los siguientes:

- *Óxidos de hierro:* hematites, goethita, limonita y óxidos amorfos dan colores rojos y son característicos de medios oxidantes.
- *Materia orgánica,* a veces acompañada de pirita: da colores negros y es propia de medios reductores. Las calizas sapropélicas o bituminosas, ricas en materia orgánica (algas, esporas...), presentan colores blancos en superficie y negros en fractura fresca.

3. CARACTERÍSTICAS DISTINTIVAS

Las calizas es un grupo de rocas bien individualizado tanto por su composición: rocas esencialmente monominerálicas, como por su génesis: rocas poligénicas. Este último hecho guarda relación con su complejidad textural. Sus principales rasgos distintivos respecto de otros tipos rocosos como las rocas detríticas siliclásticas son:

- *Origen intrabasinal*, son rocas autóctonas, formadas "in situ" dentro de la cuenca sedimentaria, se forman y crecen en un mismo lugar: *las rocas carbonatadas nacen, a diferencia de las detríticas que se hacen*. Se generan en medios marinos (90 %) por procesos biogénicos, en ambientes de plataforma somera, tropical, en la zona fótica (20 m), donde sufren desplazamientos pequeños, ligera oscilación del material. Presentan distintas facies en función de la geometría y energía del medio (mecánica, térmica, química), y los distintos procesos fisicoquímicos sufridos.
- *Dependencia de la actividad orgánica*, esta puede resultar más o menos visible en función del tamaño de grano de los componentes (en los gruesos es más visible). Dicha influencia puede ser como productores o destructores de sedimentos, así: *las rocas bioconstruidas* están formadas por comunidades biológicas y son exclusivas de los carbonatos, *las rocas granulares* son mayoritariamente bioclásticas y están formadas por fragmentos esqueléticos más o menos redondeados, *las rocas lodosas* están también generadas por organismos, ya sea directamente o por su actividad, y se encuentran modificadas por otros organismos bentónicos mostrando removilización y bioturbación, rasgos que no siempre son evidentes.

La actividad orgánica genera cambios en la sedimentación *en el tiempo* consecuencia de la evolución de los organismos, con cambios en las especies fósiles, en su mineralogía y en su textura. También genera cambios *en el espacio*, así los organismos constructores van modificando su propio ambiente durante su desarrollo (se puede pasar de mar abierto a lagoon restringido). Las texturas tienen otro significado, no solo responden a un control energético, ahora es fundamental el control biológico, así el tamaño de grano y la presencia de lodo depende sobre todo del tipo de organismos presentes en la cuenca y de su productividad.

- *Susceptibilidad a las modificaciones posdeposicionales*, es decir a sufrir cambios diagenéticos. Presentan gran reactividad química, se disuelven y precipitan con facilidad en función de pequeños cambios en el medio, que por otra parte son hechos normales. Esto es consecuencia de la solubilidad diferencial de sus componentes, resultado de la inestabilidad de los minerales y de las diferencias de tamaño de grano (los finos son más solubles que los gruesos). También influye su elevada porosidad y permeabilidad de la roca, ya que favorece el movimiento de los fluidos y la disolución de los minerales. En consecuencia, poseen gran facilidad para precipitar y cementarse en el fondo del océano, y también para disolverse y volver a precipitar en exposiciones subaéreas. Son rocas muy afectadas por la diagénesis, en etapas tempranas ya pueden presentar cementación y en las tardías son abundantes las vetas, los estilolitos y los núcleos cristalinos, con pérdida progresiva de los rasgos deposicionales pasando a estar próximas a un metamorfismo de muy bajo grado.