UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA FACULTAD DE CIENCIAS ESCUELA DE QUÍMICA DEPARTAMENTO DE GEOQUÍMICA



Caracterización Geoquímica de las Cuarcitas Ferruginosas situadas en la Cuenca del río Aro, estado Bolívar, Venezuela

Trabajo Especial de Grado presentado ante la Ilustre Universidad Central de Venezuela por el Br. Paul Alexander Strubinger Kalchbrenner para optar al Titulo de Licenciado en Geoquímica.

Caracas, Julio 2009

ACTA

Los abajo firmantes, designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurador examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: "Caracterización geoquímica de las cuarcitas ferruginosas situadas en la cuenca del río Aro, estado Bolívar, Venezuela" presentado por el Br. Paul Alexander Strubinger Kalchbrenner, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestras Magna Casa de Estudio para optar al titulo de Licenciado en Geoquímica.

Prof. Jean Pasquali
Tutor

Prof. Ramón Sifontes
Tutor

Prof. Santiago Marrero Prof. Grony Garbán

Jurado

Jurado

La religión explica los miedos del hombre, La ciencia descubre las verdades de la naturaleza, La ciencia es para valientes.

> Dedicado a todos aquellos hombres y Mujeres que hacen ciencia En este hermoso PAIS

> > El conocimiento es patrimonio de la humanidad, No es solo tuyo,

Trasmítelo para beneficio de toda la humanidad

Agradecimientos

A **Dios**, por darnos este majestuoso lugar llamado Tierra en el cual vivir soñar y morir.

Al **Samuel Robinsón**, por darme esta grandiosa oportunidad de llamarme Samuelito.

A la Universidad Central de Venezuela, nuestra Alma Mater mejor conocida como "La Casa Que Vence Las Sombras" por darme una historia que siempre llevare en el corazón.

A la Facultad de Ciencia específicamente al Instituto de Ciencias de la Tierra, por permitirme pasar por sus aulas y laboratorios para mí desarrollo académico y personal.

A mis tutores **Prof. Jean Pasquali** y **Prof. Ramón Sifontes**, por darme la maravillosa oportunidad de realizar este trabajo de investigación y otorgarme sus sabios conocimientos.

A todos aquellos profesores, "Manuel, Raiza, Santiago, Ana, Williams, Carlitos, Salvador, Liliana" que de una u otra manera contribuyeron y fueron parte de mi formación.

A mi hermosa **Madre**, por darme la vida y enseñarme a vivirla y que a pesar de las circunstancias y la enfermedad hay que ser fuerte y seguir adelante, gran parte de mi vida te lo debo a ti. Te Amo

A mi gran **Padre**, a quien le debo la otra parte de mi vida, gracias por siempre darme lo mejor y enseñarme a luchar por las cosas.

A mi **Abuelo**, por que en tus genes vino el cariño por la ciencia, por darme el gusto de los carros, de las motos, de los viajes y del mundo. Que dios te tenga en la gloria y en mi corazón.

A mi **Abuela**, por criarme, malcriarme y consentirme y ser siempre mi mami.

A mi **Hermano**, por compartir mi niñez a tu lado y darme influencia en las cosas de la vida, la música, la pesca, los videojuegos. Tranquilo los amores pasan "te lo digo yo" y siempre quedan lo hermanos, la familia y los amigos.

A mi **Tío Mario**, por el gusto a la cocina y siempre tenerme una rica comida para seguir adelante.

A el resto de la familia, por estar aquí y apoyarme siempre.

A mi bella **Romina**, por darme todo su amor y comprensión, por ayudarme a soñar y permitirme construir mi vida a tu lado, por tus bellas palabras de aliento, el mundo esta ahí esperando a ser conquistado por nosotros y juntos lo lograremos.

A mis grandes amigos **Kris, Edgar y Fernando,** por las risas y sonrisas y por darme la oportunidad de llamarlos AMIGOS muchas gracias.

A **CEBECUGEO**, por todos los viajes, los atardeceres y amaneceres lleno de felicidad, ojala que el tiempo y la vida no nos separen, CUIDENCE, SE VEN AL RATO, JEJE, GUUUEEEE.

A Mí, por no desistir y culminar mi carrera universitaria y lograr ser

LICENCIADO EN GEOQUIMICA.

Resumen

Se llevó a cabo un estudio sobre la abundancia y distribución de la concentración de los elementos mayoritarios, minoritarios, trazas y Tierras Raras en cuarcitas ferruginosas de la cuenca del río Aro, con la finalidad de caracterizar su ambiente de formación, determinar que tipo de cuarcita ferruginosa se presenta y establecer si representan una reserva importante de hierro y otros elementos que pudiesen estar asociados a estos cuerpos rocosos. Se colectaron 36 muestras de roca, las cuales se trituraron y pulverizaron, para su posterior análisis mediante la técnica de Activación de Neutrones (INAA) en un laboratorio comercial en Canadá y por el método de fusión alcalina mediante la técnica de Espectroscopia de Emisión Atómica de Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-AES), obteniendo así la concentración de los elementos analizados en esta investigación. El patrón de distribución de los elementos mayoritarios y minoritarios permite determinar una composición similar a la encontrada para las Formaciones Bandeadas de Hierro (BIF) del Arqueano y del Paleoproterozoico, con la excepción de los elementos Mg, Ca, K, que presentan un empobrecimiento con una concentración por debajo del límite establecido para estas formaciones. Los patrones de distribución de los elementos de Tierras Raras normalizados con NASC (North American Shale Composite) y composición condrítica, así como los valores encontrados para Eu/Eu* y Ce/Ce*, permiten proponer posibles anomalías positivas leves a moderadas de Eu, anomalías negativas de Ce y enriquecimiento de bajo a moderado grado de La, lo cual, es evidencia de un posible aporte hidrotermal, con soluciones hidrotermales fuertemente diluidas o soluciones hidrotermales muy alejadas de la fuente. Los patrones de distribución de los elementos trazas y la composición mineralógica encontrada para las cuarcitas ferruginosas de la cuenca del río Aro, permiten proponer un ambiente de formación similar al propuesto para las formaciones bandeadas de hierro de el tipo Lago Superior.

Índice

Contenido	Pagina
1. Introducción	1
2. Objetivos	3
3. Marco teórico	4
3.1 Formaciones de hierro	4
3.2 Formaciones bandeadas de hierro (BIF)	4
3.2.1 Caracterización y Clasificación	5
A. Formación de Hierro Tipo Algoma	6
B. Formación de Hierro Tipo Lago Superior	6
C. Formación de Hierro Tipo Rapitan	6
3.2.2 Distribución Global de las Formaciones Bandeadas de Hierro	7
3.2.3 Geoquímica de las Formaciones Bandeadas de Hierro	8
3.2.4 Origen	9
3.2.5 Mineralogía	11
3.3 Espectroscopia de Emisión Atómica de Plasma Inductivamente Acoplad	lo 12
4. Área de Estudio	13
4.1 Geología Regional	13
1. Terreno Arqueano	15
2. Terreno granítico-cinturones de rocas verdes	15
3. Complejo volcánico-plutonico	16
4. Terreno de rocas continentales	16
5. Terreno granítico no orogénico	16
4.2 Geología local	17
4.3 Ubicación, extensión y acceso	18
4.4 Clima	18
4.5 Hidrografía	18
4.6 Vegetación	19
4.7 Suelos	19

4.8 Geomorfología	19
5. Antecedentes	21
6. Metodología	23
6.1 Variables de estudio	23
6.2 Muestreo	23
6.3 Trabajo de laboratorio	23
6.3.1 Tratamiento físico	24
6.3.2 Tratamiento químico	24
7. Presentación y Discusión de Resultados	27
7.1 Descripción de las Cuarcitas Ferruginosas en Muestra de Mano	27
7.2 Elementos Mayoritarios y Minoritarios	28
7.3 Elementos Trazas y Tierras Raras	37
7.4 Determinación del Tipo de Cuarcita Ferruginosa	43
7.5 Determinación de Concentraciones anómalas en los Elementos Analizados	47
8. Conclusiones	52
9. Recomendaciones	53
10. Bibliografía	54
11. Apéndices	58

Índice de Tablas

Tabla		Pagina
Tabla 1.	Promedio de concentración de los elementos mayoritarios y minoritarios	34
	en formaciones de hierro alrededor del mundo.	
Tabla 2.	Concentración de los elementos mayoritarios y minoritarios en las	36
	muestras de cuarcitas ferruginosas de la cuenca del río Aro (%)	
Tabla 3.	Concentración promedio en ppm de los elementos calcófilos-siderófilos en	37
	las cuarcitas ferruginosas de la cuenca del río Aro (Au en ppb).	
Tabla 4.	Concentración promedio en ppm de los elementos litófilos en las cuarcitas	38
	ferruginosas de la cuenca del río Aro.	
Tabla 5.	Concentración promedio en ppm de los elementos de Tierras Raras en las	38
	cuarcitas ferruginosas de la cuenca del río Aro.	

Índice de Figuras

Figura	Pagina
Figura 1. Abundancia relativa de las formaciones bandeadas de hierro vs. Tiempo	5
Figura 2. Distribución mundial de los tipos de BIF.	8
Figura 3. Ambientes tectónicos y tipos de depósitos	11
Figura 4. Instrumentación de un ICP-AES	12
Figura 5. Localización del Escudo Precámbrico de Guayana al norte de Suramérica	13
Figura 6. Escudo de Guayana de Venezuela	14
Figura 7. Mapa geológico del Escudo de Guayana de Venezuela	17
Figura 8. Cuenca del río Aro	20
Figura 9. Espectrómetro ICP-AES marca Horiba Jovin Yvon modelo Ultima 2	24
Figura 10. Esquema experimental	26
Figura 11. Histograma del SiO ₂ en las cuarcitas ferruginosas de la cuenca del río	28
Aro	
Figura 12. Histograma del Fe ₂ O ₃ en las cuarcitas ferruginosas de la cuenca del río	29
Aro	
Figura 13. Histograma del MnO en las cuarcitas ferruginosas de la cuenca del río	29
Aro	
Figura 14. Histograma del CaO en las cuarcitas ferruginosas de la cuenca del río	30
Aro	
Figura 15. Histograma del Na ₂ O en las cuarcitas ferruginosas de la cuenca del río	30
Aro	
Figura 16. Histograma del Al ₂ O ₃ en las cuarcitas ferruginosas de la cuenca del río	31
Aro	
Figura 17. Histograma del MgO en las cuarcitas ferruginosas de la cuenca del río	31
Aro	
Figura 18. Histograma del K ₂ O en las cuarcitas ferruginosas de la cuenca del río	32
Aro	

Figura 19. Histograma del P ₂ O ₅ en las cuarcitas ferruginosas de la cuenca del río	32
Aro	
Figura 20. Histograma del TiO ₂ en las cuarcitas ferruginosas de la cuenca del río	33
Aro	
Figura 21. Promedio de concentración de elementos mayoritarios de formaciones de	34
hierro y su comparación con las muestras estudiadas.	
Figura 22. Comparación de la concentración elemental de las cuarcitas ferruginosas	35
con el rango establecido por Gole y Klein (1981).	
Figura 23. Patrón de distribución de elementos de las Tierras Raras de las cuarcitas	40
ferruginosas de la cuenca del río Aro normalizadas frente a composición	
condrítica (Condrito C1).	
Figura 24. Patrón de distribución de elementos de las Tierras Raras de las cuarcitas	40
ferruginosas de la cuenca del río Aro normalizadas frente a NASC.	
Figura 25. Concentración de La contra la sumatoria de concentración de ETR	42
menos la concentración de La en las cuarcitas ferruginosas de la cuenca	
del río Aro	
Figura 26. Concentración de Zn vs. Al ₂ O ₃ en las cuarcitas ferruginosas del río Aro y	43
en BIF tipo Algoma y Lago Superior de Canadá (Gross y McLeod, 1980).	
Figura 27. Concentración de Ni vs. Al ₂ O ₃ en las cuarcitas ferruginosas del río Aro y	44
en BIF tipo Algoma y Lago Superior de Canadá (Gross y McLeod, 1980).	
Figura 28. Concentración de Co vs. Al ₂ O ₃ en las cuarcitas ferruginosas del río Aro y	44
en BIF tipo Algoma y Lago Superior de Canadá (Gross y McLeod, 1980).	
Figura 29. Concentración de V vs. Al ₂ O ₃ en las cuarcitas ferruginosas del río Aro y	45
en BIF tipo Algoma y Lago Superior de Canadá (Gross y McLeod, 1980).	
Figura 30. Concentración de Sr vs. Al ₂ O ₃ en las cuarcitas ferruginosas del río Aro y	46
en BIF tipo Algoma y Lago Superior de Canadá (Gross y McLeod, 1980).	
Figura 31. Concentración de Zr vs. Al ₂ O ₃ en las cuarcitas ferruginosas del río Aro y	46
en BIF tipo Algoma y Lago Superior de Canadá (Gross y McLeod, 1980).	
Figura 32. Concentración de TiO ₂ vs. Al ₂ O ₃ en las cuarcitas ferruginosas de la	47
cuenca del río Aro	

Figura 33. Concentración de Sc en las cuarcitas ferruginosas de la cuenca del río	48
Aro y su comparación con la concentración en la corteza (Shaw, 1890).	
Figura 34. Concentración de V, Co, Ni, Cu, Zn y Cr en las cuarcitas ferruginosas de	49
la cuenca del río Aro y su comparación con la concentración en la corteza	
(Shaw, 1890).	
Figura 35. Concentración de las muestras clasificadas como gabros cuarciticos y su	49
comparación con la muestra AROR-191, típicamente una cuarcita	
ferruginosa de la cuenca del río Aro.	
Figura 36 Mineralogía encontrada para las muestras clasificadas como gabros	50
cuarciticos representada por la muestra AROJ-30 (Izquierda) y su	
comparación con la muestra AROR-191 (Derecha), típicamente una	
cuarcita ferruginosa de la cuenca del río Aro.	
Figura 37. Modelo de depositación de las formaciones de hierro propuesto por	51
Beukes y Klein (1992).	

Índice De Apéndices

Apéndice	Pagina
Apéndice A. Ubicación geográfica de la muestras de cuarcitas ferruginosas	59
Apéndice B. Mapa de ubicación geográfica de la muestras de cuarcitas	61
ferruginosas	
Apéndice C. Tablas de concentración elemental	62
Apéndice D. Patrones de distribución de los elementos de Tierras Raras en	64
las cuarcitas ferruginosas de la cuenca del río Aro.	

1. Introducción

El hierro, después del aluminio, es el elemento metálico más abundante en la corteza terrestre. Es raro en su forma nativa, debido a la facilidad con que se oxida. Como elemento sólo se encuentra en algunos basaltos. Es un metal maleable, tenaz, de color gris plateado y presenta propiedades magnéticas; es ferromagnético a temperatura ambiente y presión atmosférica. Tiene su gran aplicación en la fabricación de productos siderúrgicos, como elemento matriz para incorporar otros elementos tanto metálicos como no metálicos, que confieren distintas propiedades al material. Se utiliza en aleación con otros elementos (aluminio y otros metales) para así obtener acero y derivados, utilizados en la elaboración de estructuras para la construcción de edificios, puentes, artículos del hogar, repuestos para vehículos, entre otros (Harben y Kužvart, 1996).

Las mayores concentraciones de hierro en la corteza terrestre se encuentran asociadas a un grupo de rocas denominadas *formaciones de hierro* (Braterman *et al.*, 1983), las cuales se definen como rocas sedimentarias de origen químico, típicamente se presentan en capas delgadas o finamente laminadas, conteniendo al menos, 15% de hierro de origen sedimentario que comúnmente, pero no necesariamente, contienen capas de chert (James, 1954). Las formaciones de hierro se clasifican, de acuerdo a un criterio textural, como formaciones bandeadas de hierro y formaciones no bandeadas de hierro (Garbán, 2002).

Las formaciones bandeadas de hierro (BIF), se caracterizan por poseer secuencias de bandas claras y oscuras, en donde las bandas claras corresponden a cuarzo microcristalino (silex) y las oscuras a fases de óxidos de hierro, con el predominio de los minerales de magnetita (Fe₃O₄) y hematita (Fe₂O₃) (James, 1954). Estas formaciones se clasifican de acuerdo a las características de la cuenca de depositación, del ambiente de formación, de los tipos de rocas asociadas y por su afinidad o asociación elemental que posean, así se tiene: las de tipo Algoma, que aparentemente son productos de fumarolas y procesos hidrotermales efusivos y exhalativos relacionados a los centros volcánicos y son principalmente de edad arqueana. Las de tipo Lago Superior fueron depositadas cerca de la costa, en ambientes de plataforma continental, son principalmente de edad proterozoica-paleozoica (Gross, 1980). Las de tipo Rapitan, poseen características estratigráficas específicas y se encuentran asociadas a glaciaciones, son principalmente del Neoproterozoico (Klein, 2005).

Las BIF, en su mayoría, son de edad precámbrica obedeciendo a la naturaleza anóxica de la atmósfera primitiva y su paso a la atmósfera actual, de carácter oxidante (Cloud, 1968).

Existe una amplia distribución global de las BIF, sin embargo, su volumen relativo global es minúsculo, en el contexto del tamaño de los continentes modernos y de los sistemas depositacionales marinos abiertos (Beukes y Gutzmer, 2008).

En Venezuela están limitadas al Escudo de Guayana, específicamente a la Provincia de Imataca y se localizan en tres (3) zonas, las cuales son: depósito del Cerro Bolívar, depósitos del Cuadrilátero Ferrífero de San Isidro y el depósito del Pao (Zuloaga, 1973; Ruckmick, 1973). Debido a que las rocas presentes en estos terrenos, muestran una historia de deformación y metamorfismo de alto grado, ha sido dificultoso determinar un ambiente de formación específico (Klein, 2005).

Para la cuenca del río Aro, existen pocos trabajos previos con respecto a las cuarcitas ferruginosas que allí se presentan, lo que conlleva a plantear la realización de una investigación sobre las características geoquímicas de estos cuerpos de roca, para así tratar de esclarecer y determinar los tipos de cuarcitas ferruginosas que están presentes.

Debido a que las BIF presentan una gran relevancia científica y económica, es importante determinar sus características, con la finalidad de establecer si representan una reserva importante de hierro y otros elementos que pudiesen estar asociados, tales como Au, REE y radiactivos, que constituirían un valor agregado importante, transformándose en subproductos o mena principal en una explotación. A su vez, se generaría información de calidad para futuras investigaciones en el área, que pudiese contribuir al desarrollo de la industria minera.

2. Objetivos

General:

El objetivo general es realizar la caracterización geoquímica de las cuarcitas ferruginosas situadas en la cuenca del río Aro, estado Bolívar, Venezuela

Específicos:

Los objetivos específicos son los siguientes:

- 1. Efectuar la determinación de los elementos químicos mayoritarios y minoritarios, tales como: Si, Fe, Mn, Ca, Al, Mg, K, P y Ti.
- 2. Efectuar la determinación de los elementos químicos trazas y Tierras Raras, tales como: Ni, Cu, Au, Co, Zn, Cr, Ag, Cd, Ba, Sc, Sr, V, Zr, Y, La, Ce, Nb, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb y Lu.
- 3. Determinar los tipos de cuarcitas ferruginosas presentes.
- 4. Determinar concentraciones anómalas de los elementos químicos analizados en las cuarcitas ferruginosas colectadas.

3. Marco Teórico

A continuación se exponen los principales fundamentos teóricos que soportan esta investigación, como son: definición de las formaciones bandeadas de hierro, su geoquímica, clasificación, distribución y origen.

3.1 Formaciones de hierro

De acuerdo a James (1954), las formaciones de hierro son rocas sedimentarias de origen químico, típicamente en capas delgadas o finamente laminadas, conteniendo al menos, 15% de hierro de origen sedimentario, que comúnmente, pero no necesariamente, contienen capas de silex (chert), las cuales se pueden presentar en la naturaleza como formaciones bandeadas y formaciones no bandeadas.

3.2 Formaciones bandeadas de hierro (BIF)

Las formaciones bandeadas de hierro se definen por poseer secuencias de bandas claras y oscuras, en donde las bandas claras corresponden a cuarzo microcristalino (silex) y las oscuras a fases de óxidos de hierro, con el predominio de los minerales de magnetita y hematita (James, 1954). La escala de bandeamiento ha sido definida por Trendall (1973) en orden decreciente como: macrobandas, las cuales son gruesas alternaciones de rocas tipo contrastantes, típicamente a una escala de cientos de metros; mesobandas, las cuales tienden a tener un espesor promedio menor a 2,54 cm y las microbandas que generalmente se encuentran en un rango de 0,3 a 1,7 mm. El microbandeamiento ha sido definido por este autor como la alternación de láminas enriquecidas en hierro y láminas enriquecidas en silex, en donde una microbanda se encuentra constituida por una lámina rica en hierro y una lámina rica en silex alternativamente.

Las BIF precámbricas pueden contener oolitas, gránulos y otros fragmentos embebidos en una matriz y a su vez, pueden también ser finamente bandeadas. Las formaciones que contienen oolitas y gránulos parecen ser casi exclusivamente del Proterozoico, estas estructuras raramente son observadas en las formaciones bandeadas de hierro del Arqueano. Las partes laminadas y

granulares y/o oolíticas generalmente ocurren en diferentes macrobandas. Sin embargo, algunas mesobandas laminadas pueden encontrarse interbandeadas con mesobandas que contienes gránulos (Gole y Klein, 1981).

Las BIF, ocurren en el registro geológico Precámbrico, en un amplio período de tiempo. A partir de los 3800 Ma, (Isua, Groenlandia Occidental), son parte de los cratones arquéanos y presentan un rango de edades, alrededor de 3500 hasta 2500 Ma (Mesoarqueano). Su volumen máximo se alcanzó a los 2500 Ma en el Proterozoico Temprano (Cuenca Hamersley de Australia Occidental) y desaparecen del registro geológico, cerca de los 1800 Ma, sólo para reaparecer en el Neoproterozoico (800 y 600 Ma), pero más restringido, ya en el Fanerozoico constituyen las llamadas *ironstone* (Klein, 2005).

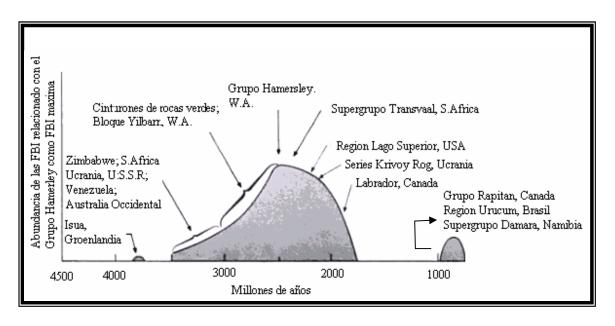


Fig. 1 Abundancia relativa de las formaciones bandeadas de hierro vs. Tiempo. Tomado y modificado de Klein (2005).

3.2.1 Caracterización y Clasificación

Las BIF, se clasifican de acuerdo a las características de la cuenca de depositación, del ambiente de formación, de los tipos de rocas y mineralogía asociada, y por su afinidad o asociación elemental que posean (Gross, 1980).

A. Formaciones de Hierro Tipo Algoma

Las formaciones de hierro tipo Algoma, son consistentemente asociadas con unidades sedimentarias de grauvacas y rocas volcánicas. Se considera que éstas fueron formadas cerca de centros volcánicos, como producto de fumarolas y procesos hidrotermales exhalativos y efusivos (Gross, 1980).

Las formaciones de hierro depositadas dentro de los cinturones tectónicos, así como las fases de sulfuros polimetálicos, de cobre, cinc, plomo, plata, oro, hierro y manganeso, están comúnmente asociadas a este tipo de formación de hierro (Gross, 1980).

Las concentraciones de Au en estos depósitos se encuentran enriquecidas en comparación a los de tipo Lago Superior (Saager *et al.*, 1987).

B. Formaciones de Hierro Tipo Lago Superior

Las formaciones de hierro tipo Lago Superior, están asociadas a dolomita, cuarcita, lutitas negras y en menor proporción a rocas volcánicas. Se considera que éstas fueron depositadas en ambientes de plataforma continental, cerca de la costa (Gross, 1980). Sin embargo, algunas formaciones de hierro clasificadas como de tipo Lago Superior, han sido asociadas a rocas sedimentarias y muestran características indicativas de depositación en aguas más profundas de la plataforma continental, en las laderas adyacentes o en las cuencas marinas profundas (Gross, 1980).

C. Formaciones de Hierro Tipo Rapitan

Las formaciones bandeadas de hierro del Neoproterozoico (800-600 Ma) poseen una estratigrafía, composición química y mineralogica diferente. Se encuentran asociadas con

litologías glaciales, como diamictitas y capas de sedimentos conglomeráticos cuyos clastos provienen del transporte glacial por hielo flotante (dropstone). Consisten mayoritariamente en silex (chert) y hematita con menor proporción de carbonatos (Klein, 2005).

La depositación de algunas formaciones de hierro, también se llevó a cabo en las cuencas tectónicas marinas, a lo largo de escarpes de fallas, de las cordilleras oceánicas y en sistemas de graben. Las fallas, fracturas y los sistemas de graben, a lo largo de los márgenes de los antiguos cratones continentales, proporcionaron ambientes adecuados para el depósito de las formaciones de hierro. Las formaciones de hierro depositadas en la parte continental de estos sistemas tectónicos marginales, muestran características de tipo Lago Superior, mientras que las depositadas mar adentro en los sistemas tectónicos, son más comunes del tipo Algoma (Gross, 1980).

3.2.2 <u>Distribución Global de las Formaciones Bandeadas de Hierro</u>

Las BIF ocurren en todos los continentes. La formación bandeada de hierro más antigua conocida, se encuentra en Isua Groenlandia y posee una edad de 3800 millones de años. En los cratones más antiguos, se presentan en secuencias de cinturones de rocas verdes. Algunos ejemplos incluyen el cinturón de Abitibi en la Provincia Superior en Canadá, los cinturones de rocas verdes en los Cratones Yilbarn y Pilbara de Australia, el cinturón de rocas verdes del Escudo Báltico (Finlandia), An Shan en China y los Cratones Kaapvall y África Occidental (Trendall, 2002).

En cuatro de los continentes que conformaban Gondwana (Sur África, Sur América, India y Australia), las formaciones bandeadas de hierro se encuentran bien preservadas, con bajo metamorfismo y en secuencias supracorticales, en lugar de cinturones de rocas verdes. Estas incluyen la Formación Carajás del Grupo Grão Pará del Cratón Amazónico y la Itabirite Caue del Grupo Itabira en el Cratón São Francisco en Brasil. En Sudáfrica la Formación de Hierro Kuruman y algunas unidades del Supergrupo Transvall en la Cuenca occidental Griqualand y la Formación de Hierro Penge en la Cuenca Transvall. En la India se encuentra la Formación Mulaingiri de la Cuenca Bababudan en el Cratón Karnataka y por su parte, en Australia las formaciones de hierro de la Cuenca Hamersley en Australia Occidental (Trendall, 2002).



Fig. 2 Distribución mundial de los tipos de BIF.

3.2.3 Geoquímica de las Formaciones Bandeadas de Hierro

En términos generales, las formaciones bandeadas de hierro presentan un contenido elemental de la siguiente manera: la concentración de hierro total esta en un rango alrededor de 20-40 %, el SiO₂ entre 34-56 % y, por su parte, el CaO, MgO, Al₂O₃, Na₂O y P₂O₅ en una menor proporción (Klein, 2005).

El CaO, MgO y el MnO reflejan comúnmente la presencia de fases de carbonatos como siderita (FeCO₃), ankerita (Ca(Fe⁺²,Mg,Mn)(CO₃)₂) y minoritariamente calcita (CaCO₃); el Al₂O₃, Na₂O y el K₂O son debidos, frecuentemente, a los silicatos como la greenalita (Fe⁺²,Fe⁺³)₂. $_3$ Si₂O₅(OH)₄), estilpnomelana (K(Fe⁺²,Mg,Fe⁺³)₈(Si,Al)₁₂(O,OH)₂₇ y a la riebeckita (Na₂ Fe²⁺ $_3$ Fe³⁺ $_2$ Si₈O₂₂(OH)₂). El CaO y el MgO presentan valores en el rango de 1,75-9,0 % y 1,2-6,7 % respectivamente. La concentración de MnO es generalmente muy pequeño en el rango de 0,1-

1,5 %. El Al₂O₃ muestra valores entre 0,09-1,8 %, mientras que la concentración de Na₂O y K₂O presentan valores bajos en el rango de 0-0,8 % y 0-1,15 % respectivamente (Klein, 2005).

En cuanto a la concentración de los elementos de las Tierras Raras (REE) en las formaciones de hierro del Precámbrico, se puede decir que en general es muy bajo, esto puede indicar que la precipitación del hierro férrico no fue acompañada por dichos elementos. Sin embargo, su abundancia y su distribución relativa, es una herramienta poderosa para definir los procesos del ambiente geológico, su origen y la composición química que gobernó en los océanos precámbricos (Fryer, 1977; Kato *et al.*, 1998; Khan *et al.*, 1996).

Las formaciones de hierro, se encuentran enriquecidas en Eu, en comparación con las rocas sedimentarias clásticas contemporáneas, lo que sugiere, que durante el tiempo de meteorización, trasporte y depositación de las REE, una considerable proporción de Eu se encontraba como Eu⁺², en lugar Eu⁺³ (Fryer, 1977). De esta manera, las BIF muestran anomalías positivas de Eu (Eu/Eu*- normalizado con North American Shale Composition), lo cual pone en manifiesto, que son resultado de una actividad hidrotermal oceánica profunda, mezclada con agua de mar (Fryer, 1977; Kato *et al.*, 1998; Khan *et al.*, 1996; Klein, 2005).

3.2.4 **Origen**

A nivel mundial, existen varias proposiciones de diferentes autores para el origen y desarrollo de las formaciones de hierro, las cuales incluyen, la fuente de sílice y de hierro en y hacia los océanos y como pudo haber sido la oxidación del hierro en la atmósfera primitiva de carácter anóxica.

En relación a la fuente de sílice y de hierro para el desarrollo de estas formaciones, se encuentran expuestas tres teorías. La <u>Teoría Oceánica</u> propuesta por Holland (1973) en un estudio sobre la fuente de hierro en los depósitos de la Cuenca Hamersley (Australia). El autor propone que la tasa de entrada de hierro en la cuenca fue tan grande que una derivación del hierro por erosión y transporte de los ríos hacia la cuenca es poco probable. Por la misma razón, la obtención de la fuente de hierro de origen volcánico es también poco probable, ya que en los océanos actuales, el agua de mar contiene sólo alrededor de 0,01 mg/l de hierro, muy insuficiente para generar grandes depósitos de mineral de hierro. Esto explica que los océanos saturados con siderita y calcita como probablemente se encontraban los océanos precámbricos, son una fuente

bastante razonables de hierro, debido a que la concentración de Fe⁺² disuelto, se incrementa hasta obtener valores cercanos a 3 ppm para un pH igual a 7 y que para pH cercanos a 8, este valor se incrementaba a 30 ppm.

Por otra parte, la <u>Teoría Sedimentaria</u> se fundamenta en que la fuente de hierro y de sílice, fue debido a procesos de meteorización, erosión y transporte de rocas continentales por parte de los ríos, que transportaban grandes cantidades de Fe⁺² y de sílice, como sílice disuelta en forma de ácido ortosilícico H₄SiO₄ hacia la cuenca (Lepp y Goldich, 1964; James, 1954).

Por último, la <u>Teoría Volcánica</u>, plantea que la fuente de los constituyentes de las formaciones de hierro son sistemas convectivos, fumarolas y procesos hidrotermales exhalativos y efusivos, asociados a centros de actividad volcánica, debido a que las formaciones Tipo Algoma presentan una tendencia de asociación a elementos de características calcófilas y siderófilas, como el Cu, Zn, Ni, Ag, V (Gross, 1980; Boström, 1970). Estudios geoquímicos indican un origen volcánico para las BIF y establecen una estrecha correlación con la concentración de Au, As y Sb (Saager *et al.*, 1987).

Por otra parte, estudios en ambientes exhalativos indican que algunos elementos, particularmente Fe, Mn y Ba, son liberados por actividad volcánica submarina, a lo largo de los centros de expansión de piso oceánico (Boström, 1970).

Con respecto a la oxidación del hierro en la atmósfera primitiva, se han expuesto dos teorías, la oxidación mediante procesos inorgánicos, los cuales se basan en fenómenos de foto oxidación del Fe⁺² por radiación ultravioleta (λ =254 nm), en condiciones fuertemente ácidas (Braterman *et al.*, 1983), mediante las siguientes reacciones químicas:

$$2Fe^{+2}(aq) + 2H^{+} \xrightarrow{hv} 2Fe^{+3}(aq) + H_{2}$$

$$Fe^{+3}(aq) \longrightarrow Fe(OH)^{+2}(aq) + H^{+} \longrightarrow Fe(OH)^{+}_{2}(aq) + 2H^{+} \longrightarrow Fe(OH)_{3}(aq) + 3H^{+}$$

$$Fe(OH)_{3}(aq) \longrightarrow FeOOH(s) + H_{2}O$$

Mientras que los procesos orgánicos se basan en la existencia de organismos fotosintéticos anaeróbicos, bacterias microaerófilas capaces de oxidar el Fe⁺² a Fe⁺³ y precipitar compuestos enriquecidos en Fe⁺³ como la *Gallionella ferruginea* y la *Thiobacillus ferrooxidans* y bacterias capaces de fijar y/o precipitar el sílice (Konhauser et al., 2002; Konhauser y Ferris, 1996; Widdel et al., 1993; LaBerge, 1973).

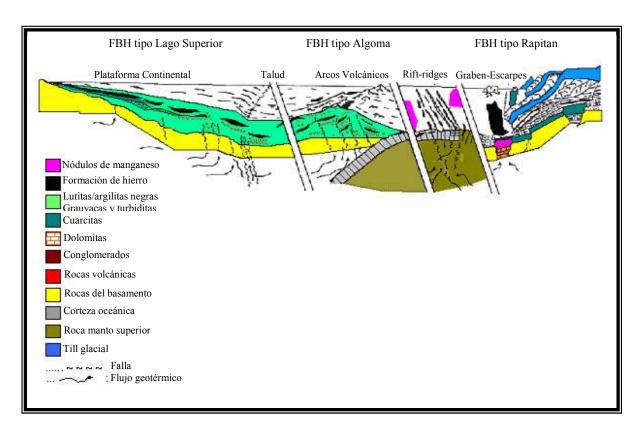


Fig. 3 Ambientes tectónicos y tipos de depósitos de las BIF.

Tomado y modificado de Gross (1995).

3.2.5 Mineralogía

La mineralogía de las BIF menos metamorfoseadas, consiste en una combinación de los siguientes minerales: silex (chert), magnetita, hematita, carbonatos (comúnmente siderita y los miembros de la serie dolomita-ankerita), greenalita, estilpnomelana, riebeckita y localmente pirita (Klein, 2005).

Las BIF que han sufrido metamorfismo de grado medio a alto, generalmente se encuentran relativamente deshidratadas y descarbonatadas con respecto a las BIF que sufrieron bajo metamorfismo (Gole y Klein, 1981). Éstas pueden contener una proporción variable de orto y clino-piroxenos. La fayalita puede encontrarse presente, al igual que granates (Klein, 2005).

3.3 <u>Técnica Instrumental</u>

Espectroscopia de Emisión Atómica de Plasma Inductivamente Acoplado ICP-AES

El plasma por acoplamiento inductivo, es una técnica de análisis espectroquímico, basada en la emisión atómica, donde se detecta y cuantifica la radiación emitida por un átomo que ha sido sometido a un proceso previo de excitación y donde la fuente que genera este proceso, es un plasma de alta energía que alcanza temperaturas de hasta 10000 K equivalente a 9726,85 °C. Esto permite excitar a casi todos los elementos de la tabla periódica, lo que produce una señal significativa (Quintana, 2000).

En la teoría de ICP-AES, la cuantificación de los elementos, está basada en la capacidad para separar el espectro complejo de emisión en sus longitudes de onda, con suficiente sensibilidad y resolución, para así poder medir la intensidad relativa de la línea a la longitud de onda característica de cada analito. Esta técnica, permite análisis multielementales rápidos y tiene amplios intervalos lineales (Quintana, 2000).

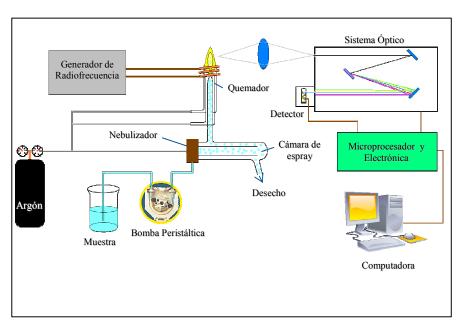


Fig. 4 Instrumentación de un ICP-AES

4. Área de Estudio

A continuación se presenta una breve descripción de las principales características del área de estudio.

4.1 Geología regional

El Escudo de Guayana corresponde a la parte norte del Cratón Amazónico en Suramérica e incluye parte de Venezuela, Colombia, Brasil, Surinam, Guyana y la Guayana Francesa (USGS y CVG-Técnica Minera, C.A., 1993).

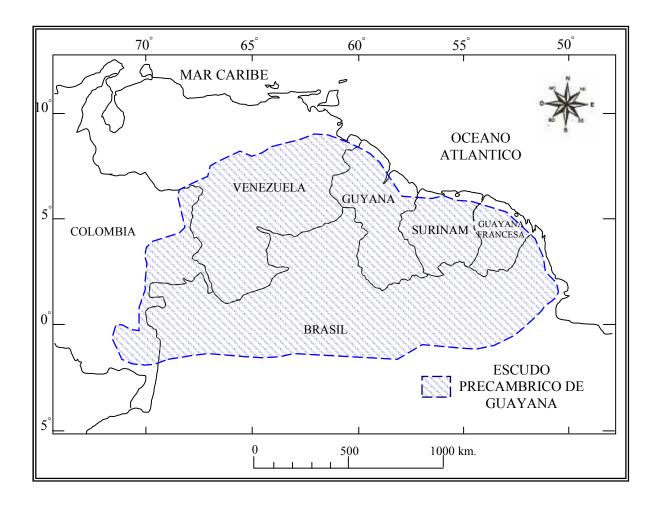


Fig. 5 Localización del Escudo Precámbrico de Guayana, al Norte de Suramérica. Tomado y modificado de USGS y CVG-Técnica Minera, C.A. (1993).

El Escudo de Guayana de Venezuela comprende un terreno precámbrico situado en el sur y sureste de Venezuela, el cual abarca más de 415.000 km² y se encuentra conformado por cinco provincias litotectónicas (USGS y CVG-Técnica Minera, C.A., 1993).

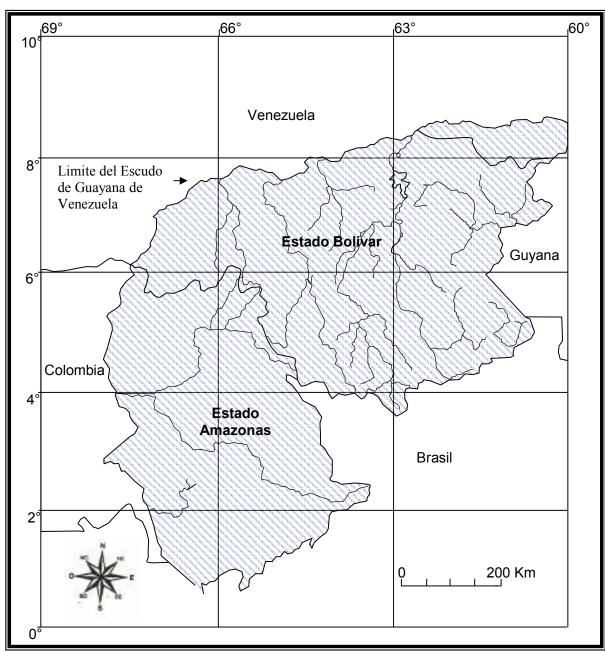


Fig. 6 Escudo de Guayana de Venezuela. Tomado y modificado de USGS y CVG-Técnica Minera, C.A. (1993)

1. Terreno Arqueano

Corresponde a la Provincia de Imataca, la unidad más antigua del Escudo de Guayana, cuya edad alcanza aproximadamente a los 3.500-3.600 Ma. Se encuentra situado en el extremo norte de la Guayana Venezolana, específicamente en la parte norte del estado Bolívar, aflorando en forma de un cinturón de alrededor de 510 km de largo y entre 65 a 130 km de ancho (González *et al.*, 1980). Está integrado por gneises félsicos y máficos intercalados, con capas de cuarcitas ferruginosas, granulitas y presencia de cuerpos de rocas graníticas. Existe además, desarrollos delgados de mármol dolomítico. Predominan las rocas leucocraticas que constituyen aproximadamente, el 80%. Los gneis máficos constituyen el 10%; de 1-2% las BIF y el resto lo integran gneises graníticos y escasas anfibolitas (González *et al.*, 1980; Cox *et al.*, 1993).

Este terreno pertenece al evento tectonomagmatico pre-Trans-Amazónico, con edad aproximada entre los 2800 a 2700 Ma. fue sometido a metamorfismo a la facies de las granulitas o de la anfibolita (Cox *et al.*, 1993).

2. Terreno granítico-cinturones de rocas verdes

Este terreno corresponde a la Provincia de Pastora del Paleoproterozoico, la cual está situada al sur de la Provincia de Imataca y separada de ésta, en su parte oriental, por la megafalla de Guri y en la parte occidental, por la falla de Santa Bárbara; al sur se encuentra limitada por la Provincia de Roraima (González *et al.*, 1980).

Litologicamente se caracteriza por la presencia de cinturones de rocas verdes de edades entre 2250 a 2100 Ma, los cuales consisten de una secuencia de rocas volcánicas máficas y félsicas de afinidad toleítica y de rocas sedimentarias de origen químico, que han sufrido un metamorfismo entre la facies de los esquistos verdes y localmente, de la anfibolita. Estas rocas pertenecen a las formaciones Los Caribes y Caballape del Grupo Botanamo, las formaciones Yuruari, Cicapra y El Callao del Supergrupo Pastora y la Asociación Real Corona-El Trueno (González *et al.*, 1980; Cox *et al.*, 1993).

El complejo de Supamo tiene una edad aproximada entre los 2230 a 2050 Ma e intrusiona al cinturón de rocas verdes. Consiste de gneises, esquistos, migmatitas y rocas granitoides tales como, tonalitas, granodioritas y cuarzomonzonitas (Cox *et al.*, 1993).

3. Complejo volcánico-plutónico

Correspondiente a la Provincia de Cuchivero, la cual ocupa la parte occidental del estado Bolívar, al oeste del río Caura. Se encuentra al oeste de la Provincia de Imataca. Presenta un ligero metamorfismo a la facies de esquistos verdes y una edad comprendida entre 1930 y 1790 Ma, interpretándose como resultado de la orogénesis Trans-Amazónica.

Se encuentra compuesta de una secuencia de rocas volcánicas subaéreas, félsicas a intermedias y algunas asociaciones graníticas; incluye los granitos de Guaniamito, San Pedro y Santa Rosalía y la Formación Caicara (González *et al.*, 1980; Cox *et al.*, 1993).

4. Terreno de rocas continentales

Correspondiente a la Provincia de Roraima, perteneciente al Paleoproterozoico a Mesoproterozoico. Estas rocas fueron depositadas posteriormente al evento tectónico Trans-Amazónico, en ambientes fluviales, deltaicos, marinos someros y lacustrinos o epicontinentales. Visiblemente no se encuentran metamorfoseados; litologicamente se caracterizan por cuarzo-arenitas, conglomerados, arcosas, limolitas y lutitas. Está integrado por las formaciones Uairén, Kukenán, Uaimapué, Matauí (Cox *et al.*, 1993).

5. Terreno granítico no orogénico

El terreno granítico no orogénico incluye rocas que comprenden una edad mesoproterozoica y corresponden principalmente a granitos porfídicos y biotíticos masivos, que poseen una textura rapakivi (Granito de Parguaza) (Cox *et al.*, 1993).

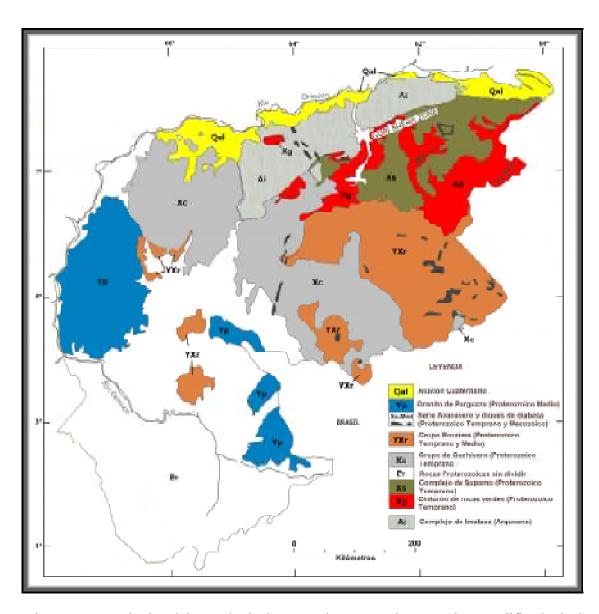


Fig. 7 Mapa geológico del Escudo de Guayana de Venezuela. Tomado y modificado de Cox *et al.*, (1993).

4.2 Geología local

En el área de la cuenca del río Aro, afloran rocas de las provincias geológicas de Imataca, Pastora y Cuchivero, de edad arqueozoica la primera y proterozoica las dos siguientes; además, hay también rocas sedimentarias de la Formación Mesa, de edad pleistocénica y sedimentos aluviales de edad reciente. También se encuentra presente una unidad de origen deposicional-residual de edad desconocida, así como diversos cuerpos de roca máficas intrusivas

de probablemente edad mesozoica, que en forma de dique cortan a las rocas de las provincias geológicas que afloran en la región (CVG-Técnica minera C.A., 1998).

4.3 Ubicación, extensión y acceso

La cuenca del río Aro se encuentra ubicada al norte del estado Bolívar, entre los paralelos 6°10′ N y 8°00′ N de latitud norte y, entre los meridianos 63°15′ O y 64°15′ O de longitud oeste, ocupando parte de los municipios autónomos de Heres y Raúl Leoni. Hidrográficamente, está limita por el este y por el sur, con la cuenca del río Caroní, por el este con la cuenca del río Caura y la subcuenca del río Pao (CVG-Técnica minera C.A., 1998).

Esta cuenca abarca una superficie areal aproximada de 14.574 km², el acceso es a través de la carretera pavimentada que comunica a Ciudad Bolívar con Caicara del Orinoco, troncal 19. Específicamente en el kilómetro 94 se localiza el río Aro (CVG-Técnica minera C.A., 1998).

4.4 Clima

La pluviosidad disminuye de sur a norte, desde 2500 mm en las nacientes el río Aro hasta llegar a los 1000 mm en la zona de su desembocadura en el río Orinoco.

Los valores de temperatura media anual más bajos se localizan alrededor de 24 °C en el cerro San Isidro y las más altas ocurren en la parte más baja de la cuenca, específicamente en las riberas del río Orinoco, cercanas a la desembocadura del río Aro (CVG-Técnica minera C.A., 1998).

4.5 Hidrografía

El curso principal del río Aro posee una longitud total de 275 km. Entre sus principales tributarios se encuentran los ríos Arizo, Güaigua, Chorro Macho y Guasiparo por la margen izquierda y los ríos Carapo, Caño Azul y Caño del Medio por la margen derecha. Debido a que el drenaje de la subcuenca del río Caparo se encuentra dominado estructuralmente por falla, se presentan patrones dendríticos, paralelos y rectangulares (CVG-Técnica minera C.A., 1998).

4.6 Vegetación

Se distinguen formaciones boscosas, arbústicas y herbáceas, en altitudes entre 500 y 700 msnm y en zonas con temperatura mayores de 24 °C, se presentan los bosques de carácter decíduo, semidecíduo y siempreverdes (CVG-Técnica minera C.A., 1998).

4.7 Suelos

Predominan suelos de los órdenes ultisoles, entisoles y, en menor proporción, se encuentran alfísoles e inceptisoles (CVG-Técnica minera C.A., 1998).

4.8 Geomorfología

Se localizan paisajes de montaña, lomerío, peniplanicie y planicie. La zona sur de la cuenca del río Aro presenta un relieve poco accidentado, de colinas bajas con abundantes lagunas. Un poco más al norte, en la parte media de la cuenca, la fisiografía corresponde a un macizo colinoso fuertemente ondulado a quebrado. En el tramo más septentrional, hacia la desembocadura del río Aro en el rió Orinoco, el paisaje está dominado por peniplanicies y planicies depositacionales y/o residuales, cuyas pendientes varían entre 4% a 16% y 4% respectivamente (CVG-Técnica minera C.A., 1998).

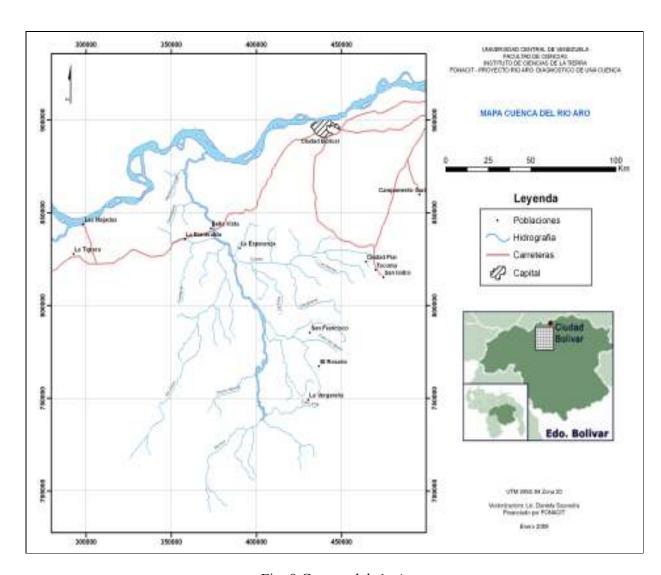


Fig. 8 Cuenca del río Aro.

5. Antecedentes

Existen numerosos trabajos que señalan la importancia de las BIF. A continuación se presenta un resumen de dichos estudios.

Klein y Beukes (1993), realizaron un estudio sedimentológico y geoquímico en la formación de hierro Rapitan en Canadá. Encontrando que la mineralogía de dicha formación es muy simple, la cual consiste en hematita y silex (chert) y que es claramente diferente a las BIF del Arqueano y del Paleoproterozoico. A su vez, determinaron que esta formación, fue depositada en un gran evento transgresivo, con un rápido ritmo de aumento del nivel del mar durante un período interglaciar.

Saager *et al.* (1987) realizaron un estudio sobre la mineralización de Au localizada en la formación bandeada de hierro del cinturón de rocas verdes de Gwanda en Zimbabwe. Determinaron la presencia de 2 tipos de mineralización, una mineralización estratiforme que constituye una mezcla de fases de carbonatos-sulfuros de tipo formación bandeada de hierro y una mineralización tipo vena discordante. Indican un origen volcánico para la formación de bandeada de hierro y establecen una estrecha correlación entre la concentración de Au, As y Sb con actividad hidrotermal.

Tsikos y Moore (1997), realizaron un estudio petrográfico y geoquímico de la formación de hierro de Hotazel en Sudáfrica, en la cual obtuvieron que los constituyentes mayoritarios en dichas rocas, son Si, Fe, Ca y Mg, mientras que el Mn, Al, Na y K, se encontraban en concentraciones insignificantes (menores a 1 %). A su vez concluyeron que los elementos de derivación detrítica, como Ti, Zr, Rb y los metales de transición (Zn, Cu, Ni, Co y V), se encuentran presente en bajas concentraciones, en el orden de pocas decenas de partes por millón (ppm).

Khan *et al.* (1996) y Kato *et al.* (1998), realizaron estudios sobre la concentración y variación de los elementos trazas y Tierras Raras, en formaciones de hierro del Cratón Dharwar en India y el Cratón Pilbara en Australia, respectivamente. Éstos dedujeron, mediante los patrones de distribución de Tierras Raras, anomalías de Eu y que estas formaciones fueron depositadas a partir de soluciones hidrotermales, generadas y emplazadas en los centros de expansión del piso oceánico.

Garbán (2001), realizó un estudio sobre la distribución de elementos de las Tierras Raras en formaciones bandeadas de hierro, pertenecientes al complejo estructural de Imataca (estado Bolívar, Venezuela), con la finalidad de interpretar tendencias de distribución de estos elementos químicos, con el fin de establecer las posibles características que gobernaron su generación y caracterizar el ambiente de formación de estos cuerpos rocosos. Sobre la base de los resultados obtenidos, se pudo concluir que las anomalías positivas de Eu, evidenciadas por el patrón de distribución de los elementos de Tierras Raras y por los valores de Eu/Eu*, que ha habido un aporte hidrotermal en la generación de estas formaciones y que las anomalías negativas de Ce le han permitido inferir cambios en las condiciones reductoras en el ambiente de formación.

6. Metodología

A continuación, será descrita la metodología planteada, la cual comprende: las variables de estudio, las actividades de campo y muestreo, el trabajo de laboratorio y el tratamiento estadístico de los datos.

6.1 Variables de estudio

En función de los objetivos planteados y con la finalidad de limitar la variabilidad de las muestras que se estudiaron, las principales variables analizadas fueron: la concentración de los elementos químicos, los tipos de cuarcitas ferruginosas presentes en la zona de estudio y la presencia de concentraciones anómalas de algunos elementos químicos.

6.2 Muestreo

Las muestras analizadas en este trabajo son de rocas y comprenden un total de 37, las cuales se recolectaron en el río Aro y sus principales afluentes; esto fue realizado por los profesores Jean Pasquali y Ramón Sifontes durante los años 2002, 2004, 2006 y 2008. La recolección es parte de las actividades de un estudio geológico y geoquímico regional, dentro del Proyecto del FONACIT G-2000001199 "Río Aro: Diagnóstico de Cuenca". La ubicación geográfica de estas muestras, se muestra en los apéndices A y B.

6.3 Trabajo de laboratorio

El trabajo de laboratorio está comprendido en dos fases: tratamiento físico y químico de las muestras; la descripción esquematizada de estas fases es mostrada en la Figura 10.

6.3.1 Tratamiento físico

El tratamiento físico consistió en la pulverización o molienda de las muestras, mediante la utilización de un equipo pulverizador marca Reuland modelo 12143-XX1411, con discos de porcelana.

6.3.2 Tratamiento químico

Se realizó el análisis químico mediante la utilización de la técnica de Espectroscopia de Emisión Atómica de Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-AES), utilizando un equipo marca Horiba Jovin Yvon modelo Ultima 2.



Fig. 9 Espectrómetro ICP-AES marca Horiba Jobin Yvon modelo Ultima 2.

Para realizar el análisis por medio del ICP-AES de los elementos presentes en una muestra geológica, la muestra debe ser llevada a solución. Esto se puede realizar por medio de digestiones ácidas o fusiones alcalinas, cuyo residuo sólido es posteriormente disuelto en medio ácido (Liberatore, 1993; 1994).

Para la determinación de los elementos silicio (Si), hierro (Fe), niobio (Nb), zirconio (Zr), se propuso realizar una metodología mediante el procedimiento de fusión alcalina. Estas fusiones permiten la ruptura de enlaces fuertes como los de silicatos (Liberatore, 1993; 1994, Quintana, 2000).

En el laboratorio se procedió a pesar las muestras pulverizadas, luego se preparó un fundente, mezclando, en una relación 1:1 el metaborato de litio (LiBO₂) con el tetraborato de litio (Li₂B₄O₇). Una vez hecho esto, se mezcló en relación 1:5 muestra:fundente (Liberatore, 1994) y se colocó en un crisol de grafito (Quintana, 2000).

La mezcla se colocó en la mufla a una temperatura de 950°C durante un tiempo aproximado, de una hora. Después de enfriada, se disolvió la perla (residuo sólido) con 20 mL de HNO₃ al 10%, en un vaso de precipitado. Se agitó y calentó manteniendo temperaturas menores a 60°C, hasta que la perla se disolvió totalmente.

La solución se filtró, para remover los residuos de grafito existentes y se llevó a un balón aforado de 50 mL, completando el aforo con agua destilada.

Para los elementos Mn, Ca, Al, Mg, K, P, Ti, Ni, Cu, Au, Co, Zn, La, Ce, Rb y Ta, se contaba con datos obtenidos en un laboratorio comercial bajo la técnica de Activación Neutrónica (INAA).

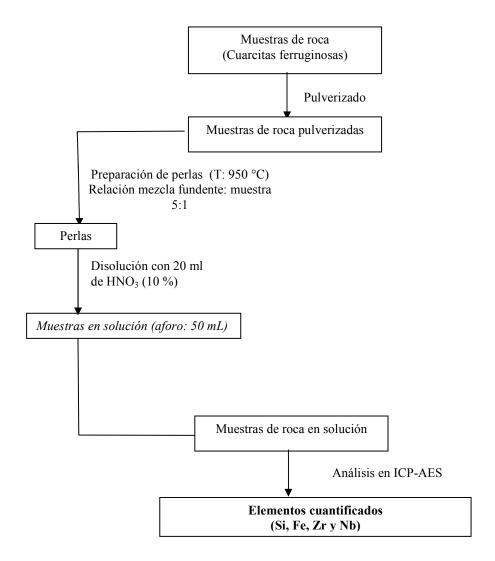


Fig. 10 Esquema experimental

7. Presentación y Discusión de Resultados

A continuación se presentan y explican los resultados obtenidos en la etapa experimental de la presente investigación, basados en el análisis químico de 36 muestras de roca. La composición química está representada por la concentración de los elementos mayoritarios y minoritarios Si, Fe, Ti, Al, K, Na, Mn, Mg, Ca, P y por los elementos trazas incluyendo las Tierras Raras: Ni, Co, Cu, Zn, Au, Ag, Cd, Cr, Ba, Sc, Sr, V, Y, Zr, Nb, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb y Lu.

Los análisis químicos de las muestras de cuarcitas ferruginosas fueron realizados por Activation Laboratories Ltd; Ontario, Canadá. Los elementos mayoritarios y el Au fueron determinados mediante la técnica de Análisis Instrumental de Activación de Neutrones (INAA). Por su parte los elementos trazas y Tierras Raras fueron analizados mediante la técnica de Espectroscopia de Emisión Atómica de Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-AES).

Los elementos Zr, Si, Nb y Fe fueron determinados en el laboratorio de Espectroscopía de Emisión Atómica de Plasma Inductivamente Acoplado y Cromatografía Gaseosa del Instituto de Ciencias de la Tierra, mediante la técnica de Espectroscopía de Emisión Atómica de Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-AES).

7.1 Descripción de las Cuarcitas Ferruginosas en Muestra de Mano.

Las muestras de cuarcitas ferruginosas presentan una textura masiva a levemente bandeada, con un tamaño de grano fino a medio y un color rojizo a pardusco.

7.2 Elementos Mayoritarios y Minoritarios

Las formaciones de hierro alrededor del mundo, en general, presentan una composición de los elementos mayoritarios muy similar entre si y pueden ser diferenciadas entre tipo Lago Superior y tipo Algoma, mediante la concentración de sus elementos trazas (Gross, 1980). Sin embargo la selección de una teoría que explique el origen de las BIF, debe estar condicionada por estudios geológicos y geoquímicos regionales, así como la posibilidad de tomar criterios establecidos en las diversas teorías, para la generación de teorías "híbridas" y establecer el origen de BIF que muestran rasgos asociados tanto a depósitos tipo Algoma como a depósitos tipo Lago Superior (Garban, 2002).

A continuación se realiza una breve descripción de las concentraciones de los elementos mayoritarios y minoritarios obtenidas para las muestras analizadas en este trabajo.

El silicio es un elemento mayoritario en las muestras de cuarcitas ferruginosas, tiene una concentración expresada en función de SiO₂ desde 26,3 % hasta 68,2 %, con un predominio en el intervalo entre 35,8-49 % SiO₂ (Tabla 2, Fig. 11).

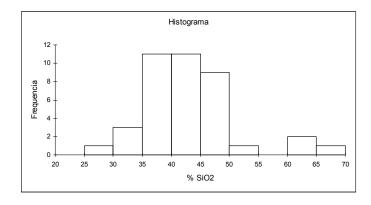


Fig. 11. Histograma del SiO₂ en las cuarcitas ferruginosas de la cuenca del río Aro.

El hierro es un elemento mayoritario en las muestras de cuarcitas ferruginosas, con una concentración expresada como Fe₂O₃ de 13,4 % hasta 56,9 %, con un predominio en el intervalo entre 41,5-54,5 % Fe₂O₃ (Tabla 2, Fig. 12).

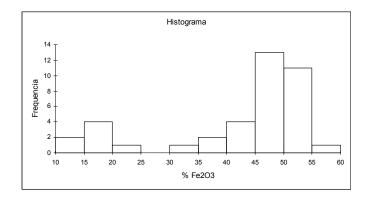


Fig. 12. Histograma de Fe₂O₃ en las cuarcitas ferruginosas de la cuenca del río Aro.

La abundancia del SiO₂ y Fe₂O₃, se encuentra relacionada a la composición primaria del protolito enriquecido con silicio y hierro y, por lo tanto, deben ser principalmente relacionadas a su origen mediante precipitación química (González *et al.*, 2009).

En cuanto a los demás elementos mayoritarios, representan aproximadamente el 0,4 % en peso de las muestras de cuarcitas ferruginosas.

El manganeso se encuentra en las muestras en una concentración, expresada como MnO, de 0,01 % hasta 8,1 %, con un predominio en el intervalo de 0,01-0,30 %. Se destacan las muestras AROR-196 y AROR-92a con una concentración de 8,1 % y 2,6 % respectivamente. (Tabla 2, Fig. 13).

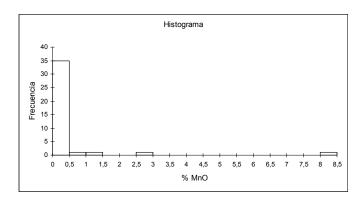


Fig. 13. Histograma de MnO en las cuarcitas ferruginosas de la cuenca del río Aro.

El calcio se encuentra con una concentración, expresada como CaO, de 0,01 % hasta 9,3 %, con un predominio en el intervalo de 0,01-0,48 %. Se destacan las muestras AROAR-9, AROJ-30, AROAR-7 y AROR-176 con una concentración de 9,3 %, 8,9 %, 7,7 % y 7,5 % respectivamente (Tabla 2, Fig. 14).

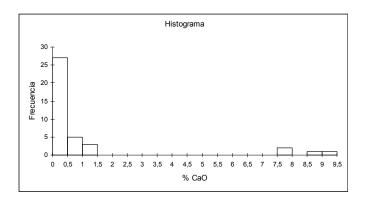


Fig. 14. Histograma de CaO en las cuarcitas ferruginosas de la cuenca del río Aro.

El sodio aparece en la muestras en una baja concentración, expresada como Na_2O , de 0,013 % hasta 4,88 %, con un predominio en el intervalo de 0,027-0,135 %. Al igual que para el calcio, se destacan las muestras AROAR-7, AROR-176, AROAR-9 y AROJ-30, con una concentración de 4,8 %, 4,3 %, 3, 8 % y 2,4 % respectivamente. (Tabla 2, Fig. 15).

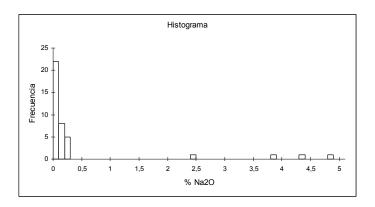


Fig. 15. Histograma de Na₂O en las cuarcitas ferruginosas de la cuenca del río Aro.

El aluminio se encuentra en la muestras en una concentración, expresada como Al₂O₃, de 0,11 % hasta 26,48 %, con un predominio en el intervalo de 0,11-1,66 %. Son notables las muestras AROJ-30, AROR-176, AROAR-7, AROAR-9 y AROR-196 con una concentración de 26,4 %, 25,2 %, 23,3 %, 21,7 % y 20,6 % respectivamente (Tabla 2, Fig. 16).

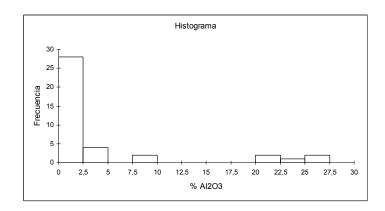


Fig. 16. Histograma de Al₂O₃ en las cuarcitas ferruginosas de la cuenca del río Aro.

El magnesio aparece en la muestras en una concentración, expresada como MgO, de 0,02 % hasta 6,05 %, con un predominio en el intervalo de 0,02-1,34 %. Se destacan las muestras AROR-176, AROAR-9, AROAR-7, DT-63R y AROJ-30 con una concentración de 6,05 %, 6,02 %, 5,3 %, 3,4 % y 2,9 % respectivamente (Tabla 2, Fig. 17).

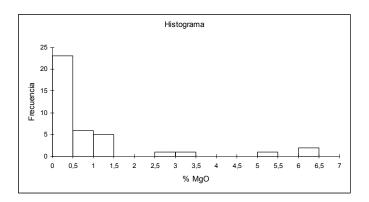


Fig. 17. Histograma de MgO en las cuarcitas ferruginosas de la cuenca del río Aro.

El potasio se encuentra en una baja concentración, expresada como K_2O , de 0,01 % hasta 1,13 %, con un predominio en el intervalo de 0,01-0,07 %. Son notables las muestras AROAR-7, AROAR-9, AROJ-30, y AROR-176 con una concentración de 1,1 %, 1,04 %, 0,7 % y 0,5 % respectivamente (Tabla 2, Fig. 18).

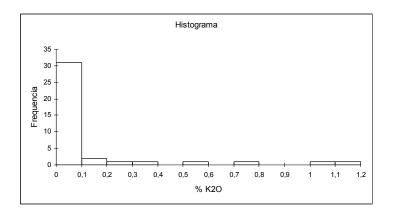


Fig. 18. Histograma de K₂O en las cuarcitas ferruginosas de la cuenca del río Aro.

El fósforo está una concentración, expresada como P_2O_5 , de 0,03 % hasta 0,65 %, con un predominio en el intervalo de 0,03-0,27 %. Las muestras AROAR-7, AROR-179 y AROR-191 presentan una concentración de 0,6 %, 0,3 % y 0,3 % respectivamente (Tabla 2, Fig. 19).

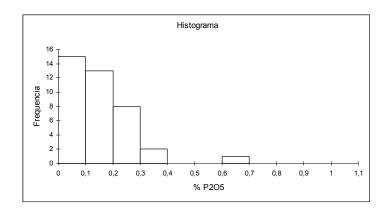


Fig. 19. Histograma de P₂O₅ en las cuarcitas ferruginosas de la cuenca del río Aro.

La concentración de titanio, expresada como TiO₂, va desde 0,01 % hasta 1,43 %, con un predominio en el intervalo de 0,01-0,35 %. Son notables las muestras AROAR-7, AROAR-9, AROR-196, AROR-176 y AROJ-30 con una concentración de 1,43 %, 1,42 %, 1,00 %, 0,92 % y 0,78 % respectivamente (Tabla 2, Fig. 20).

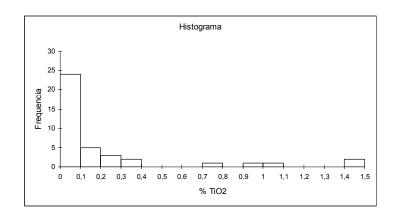


Fig. 20. Histograma de TiO₂ en las cuarcitas ferruginosas de la cuenca del río Aro.

Se puede apreciar que las muestras AROAR-7, AROAR-9, AROR-176, AROR-196 y AROJ-30 presentan una concentración de mayoritarios y minoritarios que difieren de la tendencia del resto de las muestras (Tabla 2, Fig. 35)

Al comparar el promedio de la concentración elemental de mayoritarios y minoritarios de las cuarcitas ferruginosas de la cuenca del río Aro, con el promedio de concentración elemental de algunas formaciones de hierro alrededor del mundo (Fig. 21, Tabla 1) y el rango de concentración establecido por Gole y Klein (1981) (Fig. 22), se puede apreciar que las muestras analizadas en esta investigación, poseen una composición similar a la encontrada para las BIF del Arqueano y del Proterozoico Temprano, con la excepción de los elementos Mg, Ca, K, que presentan un empobrecimiento con una concentración por debajo del límite inferior establecido por estos autores.

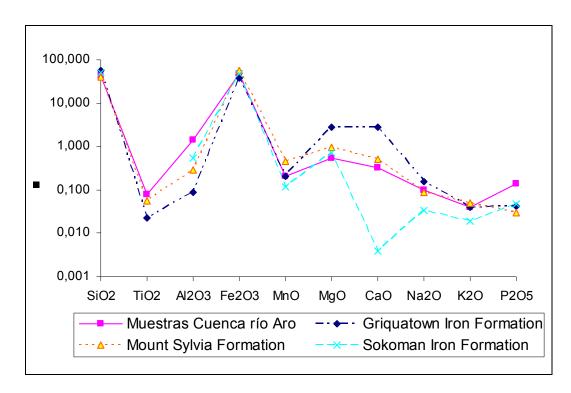


Fig. 21. Promedio de concentración de elementos mayoritarios de formaciones de hierro y su comparación con las muestras estudiadas.

Tabla 1. Promedio de concentración de los elementos mayoritarios y minoritarios en formaciones de hierro alrededor del mundo.

	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	Na ₂ O	Al_2O_3	MgO	K ₂ O	P_2O_5	TiO ₂
Formación										
Griquatown Iron Formation ^a										
	57,02	38,65	0,202	2,84	0,16	0,087	2,85	0,041	0,042	0,022
Mount Sylvia Formation ^b										
	41,5	57,99	0,46	0,505	0,09	0,29	0,96	0,05	0,03	0,055
Sokoman Iron Formation ^c										
	49,88	49,12	0,12	0,004	0,034	0,53	0,72	0,019	0,047	nr

Legenda: ^aBeukes y Klein (1990), Coretsi, CN109, Griquatow Iron Formation; ^bDavy (1983a), core RD-1, Mount Sylvia Formation, Rhodes Ridge, W. Australia, Banded Iron Formation; ^cGross and Zajac (1983), Sokoman Iron Formation, Labrador (French Mine)

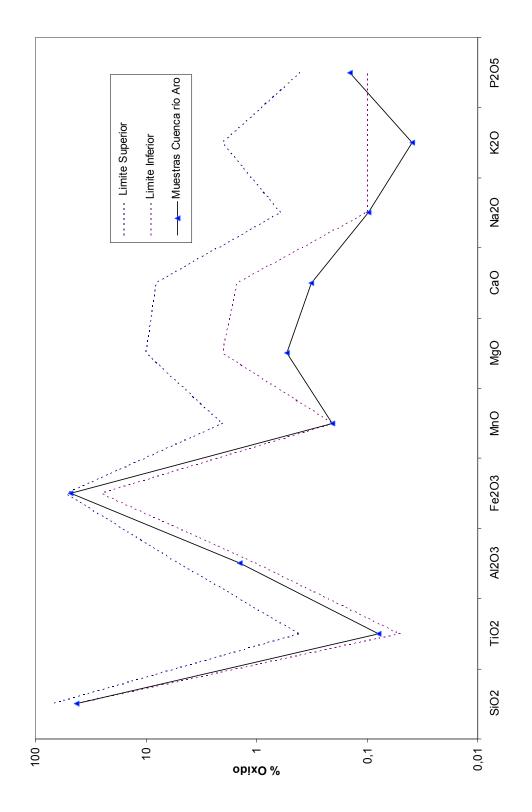


Fig. 22. Comparación de la concentración elemental de las cuarcitas ferruginosas con el rango establecido por Gole y Klein (1981).

Tabla 2. Concentración de los elementos mayoritarios y minoritarios en las muestras de cuarcitas ferruginosas de la cuenca del río Aro (%)

E1	0.02	E 202	14.0	0.0	NT 20	4.10.00	14.0	17.00	D2 0 7	m:02
Elementos	SiO2	Fe2O3	MnO	CaO	Na2O	Al2O3	MgO	K2O	P2O5	TiO2
LD ¹	0,01	0,01	1 ppm	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,001	0,01
Muestra	20.0	52.4	0.02	0.04	0.02	0.64	0.10	0.02	0.11	0.05
AROAR-1	38,0	53,4	0,02	0,04	0,02	0,64	0,10	0,02	0,11	0,05
AROAR- 4	37,9	51,7	0,10	0,41	0,24	1,47	0,32	0,07	0,05	0,10
AROAR- 7	44,2	17,4	0,18	7,7	4,87	23,3	5,3	1,13	0,65	1,43
AROAR- 9	47,8	15,1	0,20	9,3	3,82	21,7	6,02	1,04	0,22	1,42
AROAR- 14	34,0	51,6	0,15	0,73	0,08	1,66	1,11	0,02	0,04	0,17
AROAR- 14	33,0	55,1	0,06	0,41	0,02	1,06	0,96	0,01	0,03	0,30
AROAR- 15	39,1	49,7	0,18	1,08	0,18	2,98	1,13	0,07	0,06	0,27
AROAR- 27	41,1	51,0	0,05	0,31	0,05	1,47	0,70	0,02	0,27	0,18
AROAR- 29	41,2	47,1	0,28	0,76	0,29	2,64	1,34	0,07	0,10	0,13
AROAR- 31	32,9	51,4	0,08	0,07	0,05	0,76	0,08	0,01	0,11	0,05
AROR- 54R	46,1	46,3	0,03	0,04	0,02	0,45	0,08	0,01	0,07	0,02
AROR- 91	68,2	16,7	0,70	1,33	0,29	4,38	0,45	0,12	0,27	0,23
AROR-92a	26,3	43,3	2,52	0,66	0,29	9,82	0,40	0,17	0,18	0,35
AROR-171	37,6	55,9	0,04	0,01	0,02	0,34	0,05	0,01	0,11	0,02
AROR- 172	39,9	50,7	0,06	0,03	0,02	0,42	0,05	0,01	0,13	0,05
AROR- 176	48,3	15,7	0,26	7,5	4,34	25,2	6,05	0,51	0,17	0,92
AROR- 177	38,3	51,3	0,03	0,06	0,01	0,94	0,08	0,01	0,15	0,12
AROR- 179	41,1	48,3	0,20	0,85	0,05	0,45	0,96	0,02	0,38	0,02
AROR- 185	41,2	49,6	0,04	0,70	0,02	0,11	1,09	0,01	0,19	0,01
AROR- 187	40,8	48,3	0,11	0,27	0,02	0,49	0,70	0,01	0,26	0,05
AROR- 191	35,8	56,4	0,11	0,48	0,05	0,38	0,75	0,02	0,36	0,02
AROR- 196	46,2	12,8	8,07	0,1	0,08	20,6	0,05	0,29	0,18	1,00
AROR- 206	47,2	43,6	0,02	0,35	0,02	0,3	0,86	0,01	0,27	0,01
ARO J- 7	47,2	47,1	0,18	0,07	0,13	0,6	0,12	0,02	0,11	0,02
ARO J- 30	49,0	17,8	0,15	8,9	2,48	26,4	2,9	0,77	0,20	0,78
BAHs- 0022	53,9	36,1	1,28	0,08	0,08	2,8	0,10	0,34	0,21	0,07
DT-16A-R	40,1	52,1	0,02	0,03	0,02	0,38	0,03	0,02	0,09	0,03
DT-16B-R	47,1	54,7	0,01	0,01	0,13	0,19	0,02	0,01	0,06	0,01
DT-39A-R	40,9	53,6	0,08	0,01	0,13	0,34	0,03	0,02	0,07	0,01
DT-06-R	43,4	51,1	0,01	0,04	0,13	1,02	0,07	0,02	0,10	0,03
DT-51-R	63,3	24,3	0,06	0,07	0,02	1,06	0,08	0,02	0,09	0,03
DT-55-R	61,0	30,6	0,03	0,06	0,13	0,53	0,10	0,02	0,11	0,01
DT-56-R	41,4	53,9	0,02	0,17	0,08	0,68	0,13	0,01	0,08	0,03
DT-57-R	48,1	52,3	0,13	0,01	0,13	0,49	0,02	0,01	0,09	0,01
DT-61-R	38,9	44,4	0,03	0,43	0,13	0,34	1,19	0,01	0,14	0,01
DT-63-R	44,9	39,3	0,30	1,39	0,21	7,9	3,43	0,02	0,26	0,20
			,	,			,	,		,
Media	43,5	42,8	0,44	1,24	0,52	4,57	1,03	0,14	0,17	0,23
Desv.			,	,			,	,		,
Estándar	8,40	13,9	1,39	2,60	1,24	8,02	1,65	0,28	0,12	0,38

Nota: Muestras en color rojo, presentan una concentración de mayoritarios y minoritarios que difieren de la tendencia del resto de las muestras.

^{1:} Limite de detección (LD)

7.3 Elementos Trazas y Tierras Raras

A continuación se realiza una breve descripción de las concentraciones de los elementos trazas y Tierras Raras encontradas para las muestras analizadas en este estudio.

La concentración de los elementos trazas, en general, se encuentra por debajo de los 100 ppm aproximadamente (Tabla 6). Esta observación puede tener importantes implicaciones para la fuente de los metales y por lo tanto de las cuarcitas ferruginosas (Dymek y Klein, 1988). Para los elementos cuya concentración se presenta por debajo del límite de detección (LD) se le asigna un valor de LD/2.

Entre los elementos de carácter calcófilo-siderólifo se tiene Ni, Cu, Au, Co, Ag, Cd, Zn y Cr, cuya composición promedio se puede observar en la siguiente tabla:

Tabla 3. Concentración promedio en ppm de los elementos calcófilos-siderófilos en las cuarcitas ferruginosas de la cuenca del río Aro (Au en ppb).

Elemento	Ni	Cu	Au	Co	Ag	Cd	Zn	Cr
Media	10,3	8,2	2,5	6,7	0,2	0,4	30,7	21,8
Desv. Estándar	11,0	26,7	3,6	10,2	0,18	0,25	26,4	44,5
Min	2	0,5*	1*	0,5*	0,15*	0,15	7	1
Max	52,0	147,0	15,0	56,0	0,9	1,2	98,0	217,0

^{*}LD/2

No todos los elementos fueron determinados en todas las muestras, tal es el caso de Cu, Au, Co, Ag, Cd y Cr (Tabla 6, Apéndice C).

Entre los elementos de carácter litófilo se tiene Sc, Sr, V, Zr, Y, Nb y Ba, cuya composición promedio se puede observar en la siguiente tabla:

Tabla 4. Concentración promedio en ppm de los elementos litofilos en las cuarcitas ferruginosas de la cuenca del río Aro.

Elemento	Sc	Sr	V	Zr	Y	Nb	Ba
Media	4,7	11,1	20,2	36,8	12,7	33,3	208,1
Desv. Estándar	15,3	10,3	20,4	40,1	29,8	4,6	511,3
Min	0,2	1	7	18,2	1	17,2	25*
Max	84,4	36	114	227,9	167	40,6	2790

*LD/2

Cabe destacar que todos los elementos fueron determinados en todas las muestras, a excepción del Ba que, a pesar de encontrarse valores superiores a los 100 ppm, sólo se determinó en 11 muestras (Tabla 6, Apéndice C).

En cuanto a los elementos de Tierras Raras (ETR), su concentración promedio se puede observar en la siguiente tabla:

Tabla 5. Concentración promedio en ppm de los elementos de Tierras Raras de las cuarcitas ferruginosas de la cuenca del río Aro.

Elemento	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu
Media	9,4	14,9	4,6	1,0	0,5	0,4	1,0	0,2
Desv.	13,3	19,0	4,6	1,2	0,7	0,4	2,0	0,3

Los datos de concentraciones individuales de los ETR fueron normalizados frente a NASC (North American Shale Composite) (Gromet *et al.*, 1984) y composición condrítica (Condrito C1) (Mason y Melson, 1970). A su vez, se calcularon valores para establecer anomalías de Eu (definidas como Eu/Eu*₁ = Eu_N/((Sm_N + Nd_N)/2) (Derry y Jacobsen, 1990) y Eu/Eu*₂ = 2Eu_N/(Sm_N + Tb_N) (Garbán, 2001) y de Ce (definidas como Ce/Ce* = (3Ce_N/(2La_N + Nd_N)) (Kato *et al.*, 1998), obteniendo valores para Eu/Eu*₁ en el intervalo 0,94-4,38 y Eu/Eu*₂ en el intervalo 0,5-3,1 y para Ce/Ce* entre 0,35-1,89. Frente al Condrito C1, se obtuvieron valores que se encuentran entre 1-100 veces la composición condrítica (Tabla 7, Apéndice C).

En los patrones de distribución de los ETR (Apéndice D), se puede apreciar la existencia, para algunas muestras, de anomalías positivas de Eu de leves a moderadas y anomalías de Ce no definidas (Fig. 23 y 24). A su vez se observa una relación ETRL/ETRP > 1, lo que indica un fraccionamiento o enriquecimiento de los elementos de Tierras Raras livianos (ETRL) (Dymek y Klein, 1988).

En general, se observa que las muestras poseen una gran dispersión en los valores de concentración, lo cual se ve reflejado en la desviación estándar calculada para cada elemento. Esto es característico para estas muestras que presentan un origen natural poligenético. (Manikyamba *et al.*, 1993).

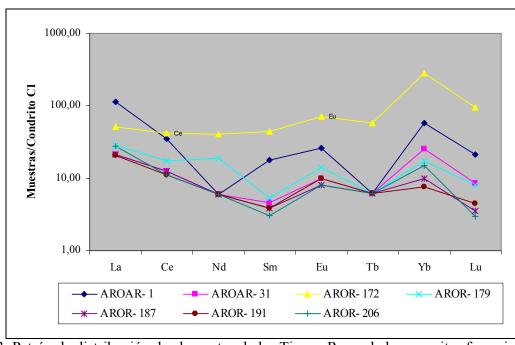


Fig. 23. Patrón de distribución de elementos de las Tierras Raras de las cuarcitas ferruginosas de la cuenca del río Aro normalizadas frente a composición condrítica (Condrito C1).

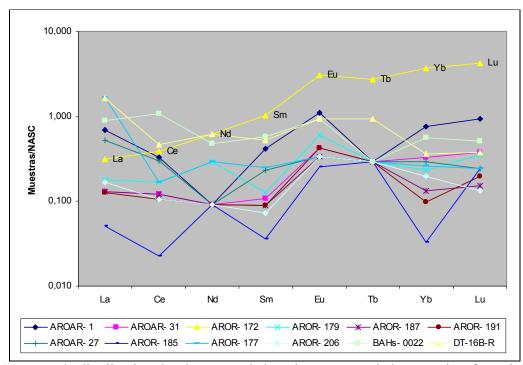


Fig. 24. Patrón de distribución de Elementos de las Tierras Raras de las cuarcitas ferruginosas de la cuenca del río Aro normalizadas frente a NASC.

Anomalías de Europio

De todas las muestras estudiadas en esta investigación, sólo en 12 muestras se observan anomalías positivas moderadas de Eu, las cuales pueden ser apreciadas gráficamente en las Figuras 23 y 24, debido a que, en las muestras restantes, la concentración de Eu se encuentra cerca o por debajo del límite de detección (Tabla 7, Apéndice C). Sin embargo, mediante la relación Eu/Eu* se puede proponer que posiblemente, las cuarcitas ferruginosas de la cuenca del río Aro, presentan anomalías positivas de Eu (Tabla 7, Apéndice C). Estas anomalías, son observadas en las BIF independientemente de su edad o localidad (Manikyamba et al., 1993) y son el resultado del aporte de fluidos hidrotermales enriquecidos en Eu dentro de la columna de agua en los océanos (Barret et al., 1988; Fryer, 1977; Kato et al., 1998; Derry y Jacobsen, 1990). Estos autores sugieren que el enriquecimiento natural del Eu en los océanos del Arqueano y el Proterozoico Temprano, se debió a una importante contribución de fluidos hidrotermales fuertemente reducidos, donde gran parte de la concentración del Eu, se encontraba como Eu⁺² en lugar de Eu⁺³. Flynn y Burnhan (1978), indican que las aguas de mar modernas no suelen mostrar anomalías positivas de Eu, excepto cerca de las fumarolas hidrotermales y que, a su vez, los elementos de Tierras Raras, se encuentran en muy bajas concentraciones mostrando agotamiento o empobrecimiento de Ce, Eu y ETRL < ETRP.

Anomalías de Cerio

La interpretación de las anomalías de Ce en las BIF se hace dificultosa, debido al comportamiento redox complejo del Ce. Las anomalías negativas de Ce, implican una oxidación y segregación de Ce como Ce⁺⁴ (Derry y Jacobsen, 1990). Fryer (1977), sugiere que dichas anomalías podrían estar reflejando condiciones menos reductoras, las cuales propiciaron la presencia de la especie soluble Ce⁺⁴, la cual precipita rápidamente siendo incorporada a nódulos de manganeso. Las muestras de cuarcitas ferruginosas de la cuenca del río Aro, muestran de acuerdo a los valores de Ce/Ce*, posibles anomalías ligeramente negativas o ausentes. Esto puede ser atribuido, a que los sedimentos químicos del Proterozoico exhiben anomalías de Ce, mientras que las rocas del Arqueano, generalmente no son anómalas o no se presentan dichas anomalías (Fryer, 1977).

Enriquecimiento de Lantano

Aparte de las anomalías de Eu y Ce, lo cual es característico de las BIF alrededor del mundo, las cuarcitas ferruginosas de la cuenca del río Aro, presentan enriquecimiento de La de grado bajo a moderado (Fig. 23 y Apéndice D). En la figura 25, la cual representa la sumatoria de ETR menos la concentración de lantano (SETR-La) vs. la concentración de lantano, se puede observar una relación lineal definida, lo cual da indicios de un enriquecimiento de La (Manikyamba *et al.*, 1993). Barret *et al.* (1988) interpretan que el enriquecimiento, es causado por la adición de La desde las soluciones hidrotermales y sugiere que, las BIF con un enriquecimiento moderado de La y anomalías de Eu de leves a moderadas, pueden haber sido precipitadas desde soluciones hidrotermales fuertemente diluidas por el ambiente oceánico durante periodos de disminución de descarga de dichas soluciones o de soluciones muy alejadas de la fuente de salida hidrotermal.

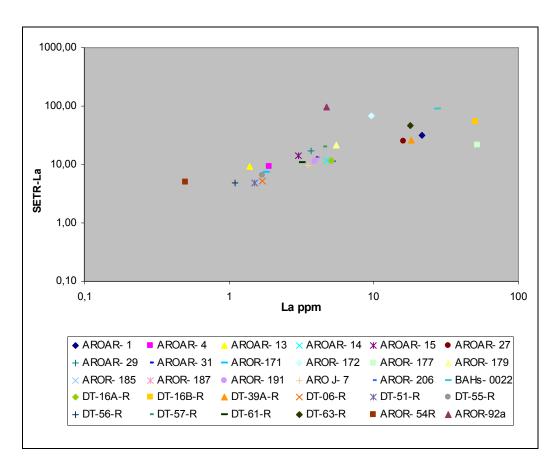


Fig. 25. Concentración de La vs. la sumatoria de concentración de ETR menos la concentración de La en las cuarcitas ferruginosas de la cuenca del río Aro.

7.4 Determinación del Tipo de Cuarcita Ferruginosa

Se construyeron gráficos de patrones de distribución de los elementos trazas Zn, Ni, Co, V, Sr y Zr vs. Al₂O₃, los cuales representan la concentración de dichos elementos en las cuarcitas ferruginosas de la cuenca del río Aro, la concentración promedio para BIF tipo Lago Superior y tipo Algoma en Canadá (Gross y McLeod, 1980) y la concentración de la formación de hierro Hotazel, definida como formación tipo Lago Superior (Tsikos y Moore, 1997). Esto se hizo con el propósito de establecer alguna relación entre dichas concentraciones y asignarle a las cuarcitas ferruginosas del presente estudio, una posible clasificación según su tipo y ambiente de formación. En dichos gráficos (Fig. 26, 27, 28, 29) se observa que los elementos de transición, que comúnmente son usados como indicadores de entrada hidrotermal volcanogénica (Tsikos y Moore, 1997), exhiben valores de concentración generalmente por debajo de 50 ppm y se encuentran esencialmente empobrecidos en las muestras analizadas.

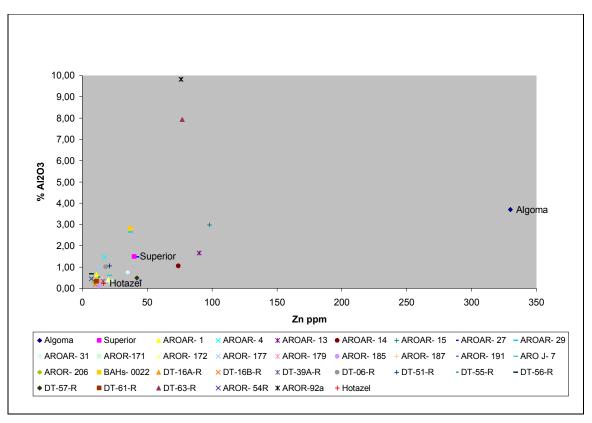


Fig. 26. Concentración de Zn vs. Al₂O₃ en las cuarcitas ferruginosas del río Aro y en BIF tipo Algoma y Lago Superior de Canadá (Gross y McLeod, 1980).

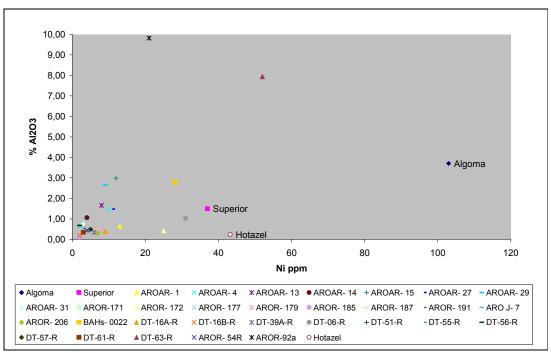


Fig. 27. Concentración de Ni vs. Al₂O₃ en las cuarcitas ferruginosas del río Aro y en BIF tipo Algoma y Lago Superior de Canadá (Gross y McLeod, 1980).

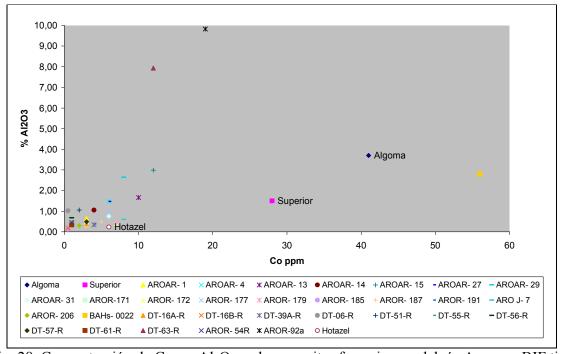


Fig. 28. Concentración de Co vs. Al₂O₃ en las cuarcitas ferruginosas del río Aro y en BIF tipo Algoma y Lago Superior de Canadá (Gross y McLeod, 1980).

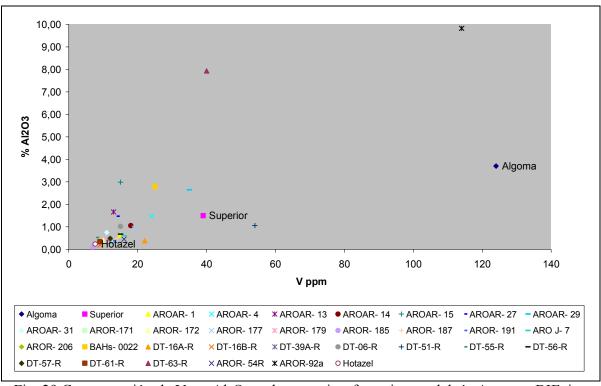


Fig. 29 Concentración de V vs. Al₂O₃ en las cuarcitas ferruginosas del río Aro y en BIF tipo Algoma y Lago Superior de Canadá (Gross y McLeod, 1980).

Similarmente a los elementos de transición, los elementos de derivación o componente detrítico como Sr y Zr (Fig. 30, 31) se encuentran en concentración por debajo de los 50 ppm.

El marcado empobrecimiento en Zn, Ni, Co y V en las cuarcitas ferruginosas de la cuenca del río Aro y la formación de hierro Hotazel, constituye una posible característica distinguible entre las formaciones de hierro que no se encuentran relacionadas genéticamente y directamente a actividad volcánica y las típicas formaciones de hierro volcanogénicas. A su vez, a pesar de la baja concentración de Al₂O₃ y TiO₂, una correlación positiva entre ellos (+0.73) (Fig. 32) apunta al aporte de un componente terrígeno, en baja proporción en los sedimentos químicos precipitados de las cuarcitas ferruginosas de la cuenca del río Aro (Spier *et al.*, 2007) ó que sus concentraciones se encuentran afectadas por fenómenos de dilución por SiO₂ (Dymek y Klein, 1988).

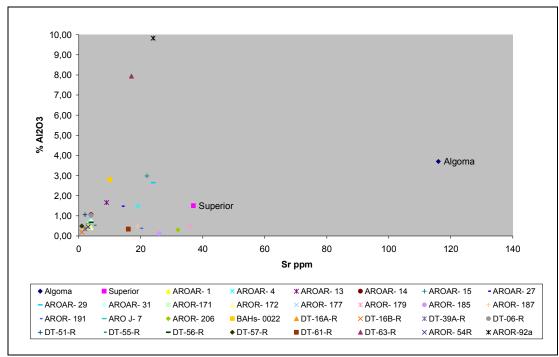


Fig. 30. Concentración de Sr vs. Al₂O₃ en las cuarcitas ferruginosas del río Aro y en BIF tipo Algoma y Lago Superior de Canadá (Gross y McLeod, 1980).

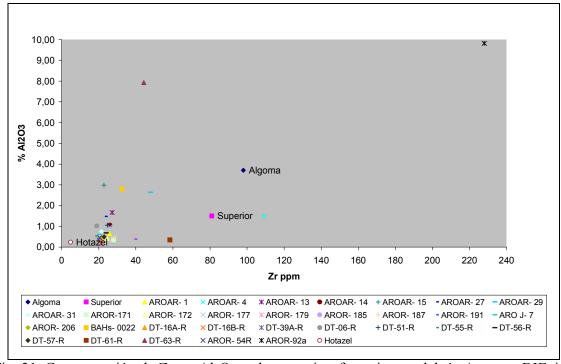


Fig. 31. Concentración de Zr vs. Al₂O₃ en las cuarcitas ferruginosas del río Aro y en BIF tipo Algoma y Lago Superior de Canadá (Gross y McLeod, 1980).

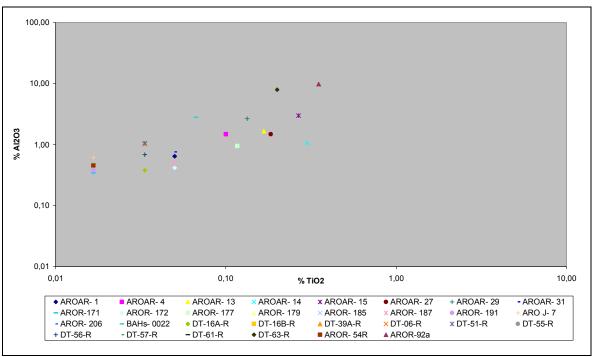


Fig. 32. Concentración de TiO₂ vs. Al₂O₃ en las cuarcitas ferruginosas de la cuenca del río Aro.

7.5 Determinación de Concentraciones Anómalas en los Elementos Analizados

En términos de composición de elementos trazas, podemos decir que no se encontraron enriquecimientos significativos, debido a la baja concentración en que se encuentran los elementos, esto se puede apreciar en las figuras 33 y 34, donde se representa la concentración de los elementos Sc, V, Co, Ni, Cu, Cr y Zn en las cuarcitas ferruginosas de la cuenca del río Aro y el promedio en la corteza para dichos elementos (Shaw, 1980). Para proveer un punto de comparación y referencia, representada mediante la línea puntuada horizontal. Esta baja concentración, posiblemente puede ser causada por una remoción masiva de los elementos durante el metamorfismo (Dymek y Klein, 1988).

Sin embargo, los elementos Au y Ba presentan para algunas muestras, valores por encima del valor de fondo encontrado para dichos elementos en las muestras analizadas (Tabla 6, Apéndice C). En cuanto al Au, se presentan valores entre 4-10 veces el valor de fondo y por su parte el Ba presenta valores que van desde los 200 ppm a los 700 ppm. Estos valores pueden estar dando indicios de una posible mineralización de estos elementos.

En cuanto a las muestras AROAR-7, AROAR-9, AROR-176, AROR-196 y AROJ-30, se puede decir que no son catalogadas como cuarcitas ferruginosas, debido a que presentan una composición de mayoritarios y minoritarios diferente a las cuarcitas ferruginosas de la cuenca del río Aro. Esto puede apreciarse en la tabla 2 y en la figura 35, donde claramente se observa que dichas muestras presentan una concentración superior en CaO, Na₂O, Al₂O₃, MgO y SiO₂ mientras que en Fe₂O₃ se encuentran empobrecidas en comparación a las cuarcitas ferruginosas estudiadas. De acuerdo a la composición mineralógica encontrada por Marchisio (2009), estas muestras, a su vez, presentan una mineralogía distinta a las cuarcitas ferruginosas estudiadas (Fig. 36), representada por los siguientes minerales en orden decreciente de abundancia, hornablenda, plagioclasa, cuarzo y magnetita. Marchisio (2009) clasificó dichas muestras, de acuerdo a su composición mineralógica como gabros cuarcíticos.

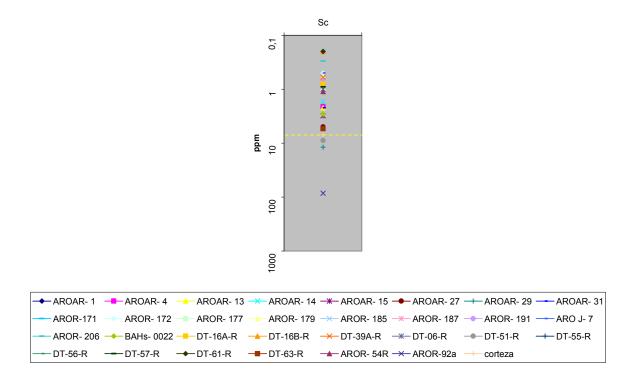


Fig. 33. Concentración de Sc en las cuarcitas ferruginosas de la cuenca del río Aro y su comparación con la concentración en la corteza (línea amarilla puntuada) (Shaw, 1890).

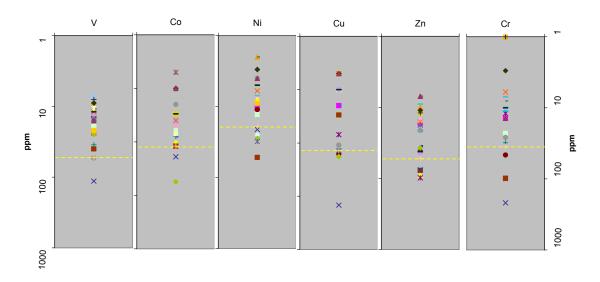


Fig. 34. Concentración de V, Co, Ni, Cu, Zn y Cr en las cuarcitas ferruginosas de la cuenca del río Aro y su comparación con la concentración en la corteza (línea amarilla puntuada) (Shaw, 1890) (Leyenda en Fig. 33).

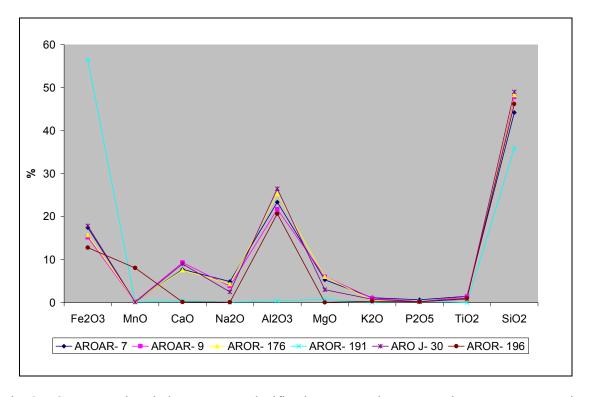


Fig. 35. Concentración de las muestras clasificadas como gabros cuarcíticos y su comparación con la muestra AROR-191, típicamente una cuarcita ferruginosa de la cuenca del río Aro.

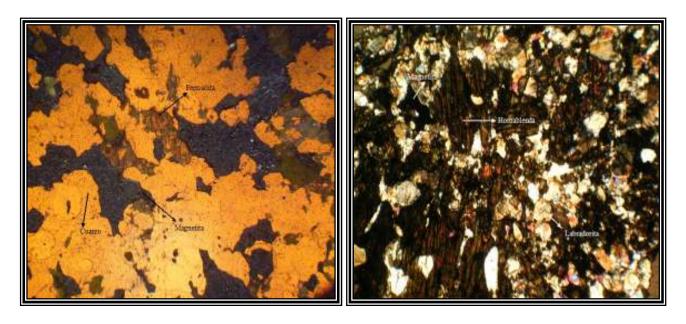


Fig. 36. Mineralogía encontrada para las muestras clasificadas como gabros cuarciticos representada por la muestra AROJ-30 (Derecha) y su comparación con la muestra AROR-191 (Izquierda), típicamente una cuarcita ferruginosa de la cuenca del río Aro. Tomado y modificado de Marchisio (2009).

De acuerdo a la concentración de los elementos trazas y Tierras Raras y a la composición mineralógica encontrada (Fig. 36, imagen izquierda) por Marchisio (2009), donde se presenta el mineral ferrosilita (Fe₂(SiO₃)₂, el cual puede ser producto de reacciones de decarbonatación entre la siderita y el cuarzo (Klein, 2005), se propone que, posiblemente, el ambiente de formación de las cuarcitas ferruginosas de la cuenca del río Aro, sea similar al propuesto por Beukes y Klein (1992), el cual se basa en una fuente hidrotermal del hierro y dos capas oceánicas. La primera capa o capa inferior, posiblemente anóxica, mientras que la segunda capa o capa superior fue óxica, aunque probablemente no tan óxica como en los océanos modernos. En la zona anóxica, el hierro exhalado por las fumarolas hidrotermales se mantendría en solución y sólo cuando esas soluciones se encontrasen por encima del nivel que separa a los dos estados de oxidación o de la línea química "chemocline" en la zona de oxidación, el hierro precipitaría como hierro férrico como oxihidróxidos, mientras que los minerales ricos en silicio, fueron formados durante periodos de inactividad hidrotermal y reflejan la saturación de silicio en el agua de mar (Fig. 37).

$$(Fe,Mg(CO_3) + SiO_2 \longrightarrow (Fe, Mg)SiO_3 + CO_2$$

Siderita Cuarzo Ortopiroxeno

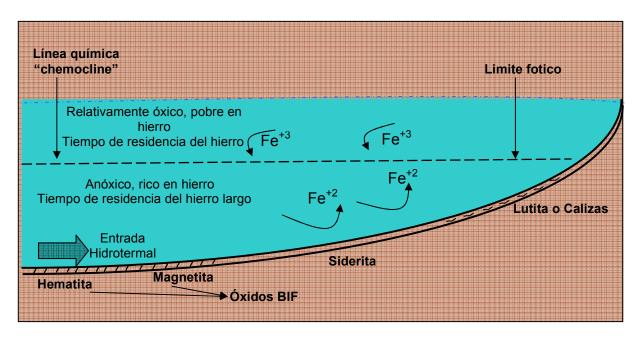


Fig. 37. Modelo de depositación de las formaciones de hierro propuesto por Beukes y Klein (1992)

8. Conclusiones

Basándose en la composición de elementos mayoritarios, minoritarios, trazas y Tierras Raras se puede llegar a las siguientes conclusiones.

- 1. Las muestras analizadas en esta investigación, poseen una composición similar a la encontrada para las BIF del Arqueano y del Paleoproterozoico, con la excepción de los elementos Mg, Ca, K, que presentan un empobrecimiento con una concentración por debajo del límite establecido para estas formaciones, probablemente por dilución por efecto de transporte oceánico.
- 2. Los patrones de distribución de los elementos de Tierras Raras normalizados con NASC y composición condrítica, al igual que los valores encontrados para Eu/Eu* y Ce/Ce*, permiten suponer anomalías positivas leves a moderadas de Eu, anomalías negativas de Ce y enriquecimiento de bajo a moderado grado de La, lo cual, es evidencia de un posible aporte hidrotermal, con soluciones hidrotermales fuertemente diluidas o de soluciones muy alejadas de la fuente de salida hidrotermal, en la generación y depositación de las cuarcitas ferruginosas estudiadas.
- 3. En términos de composición de elementos trazas, a excepción del Au y Ba que muestran algunos valores superiores al valor de fondo encontrado en las muestras analizadas, podemos decir que no se encontraron enriquecimientos significativos, ya que la concentración de estos elementos, se encuentra por debajo o muy cercana al promedio de su concentración en la corteza.
- 4. sobre la base de los patrones de distribución de los elementos trazas y la composición mineralógica encontrada para las cuarcitas ferruginosas de la cuenca del río Aro, es probable un ambiente de formación similar al propuesto por Beukes y Klein (1992), el cual se encuentra relacionado con las formaciones bandeadas de hierro de tipo Lago Superior.
- 5. Las muestras AROAR-7, AROAR-9, AROR-176, AROR-196 y AROJ-30, presentan una mineralogía y composición de elementos mayoritarios y minoritarios diferente a las cuarcitas ferruginosas de la cuenca del río Aro, las cuales se pueden clasificar como gabros cuarciticos.
- 6. Sobre la base de lo anteriormente expuesto, se determino que la cuenca del rió Aro, es una cuenca potencialmente ferrífera.

9. Recomendaciones

- 1. Debido a que la mayoría de los estudios se encuentran relacionados con los análisis químicos, a través de los cuales, se hace dificultoso diferenciar a los elementos que se encuentran asociados con la precipitación primaria y aquellos que se deben a la remobilización diagenética, se recomienda, un estudio detallado de la composición mineralógica y microestructura de las cuarcitas ferruginosas de la cuenca del río Aro, con la finalidad de producir información útil para la reconstrucción de la secuencia paragenética de estas rocas, mediante la utilización de una Sonda de Micro-Análisis de Electrones (EPMA).
- 2. Se recomienda realizar un estudio sobre la distribución de la concentración de los elementos Au y Ba en las cuarcitas ferruginosas estudiadas en la presente investigación, rocas asociadas a estos cuerpos rocosos y en la cuenca del río Aro en general, debido a que estos elementos presentaron algunas concentraciones por encima del valor de fondo encontrado.
- Debido a la abundancia y distribución de las cuarcitas ferruginosas, así como a la concentración de hierro que estas presentan, se recomienda catalogar a la cuenca del río Aro, como una cuenca potencialmente ferrífera.

10. Bibliografía

- **The Example 2. Braterman, P., Cairns-Smith, A., Sloper R.** (1983). *Photo-oxidation of hydrated* Fe^{2+} , *significance for banded iron formations.* Nature 303, 163-164.
- ❖ Barret, T., Fralick, P., Jarvis, I. (1988). Rare-earht element geochemistry of some Archean iron formations north of Lake superior, Ontario. Canadian Journal of Earth Sciences 25. 570-580.
- ❖ Beukes, N., Gutzmer, J. (2008). Origin and paleoenvironmental significance of Major Iron Formations at the Archean-Paleoproterozoic Boundary. Economic Geology, SEG Reviews 15, 5-14.
- ❖ Beukes, N., Klein, C. (1992). *Models for Iron Formation Deposition*. En: J.W. Schopf and C. Klein (Editors), "The Proterozoic Biosphere: A Multidisciplinary Study. Cambridge University Press, New York, 146-151.
- **Boström, K.** (1970). Submarine volcanism as a source for iron. Earth and Planetary Science Letters 9, 348-354.
- ❖ Cox, D., Wynn J., Sidder, G., Page, N. (1993). Geology of the Venezuelan Guayana Shield. Geology and Mineral resource assessment of the Venezuelan Guayana Shield, United States Geological Surveys, Bulletin 2062, 9-15.
- **CVG-Técnica Minera C.A. (1998).** Informe hidrográfico cuenca de río Aro. IV.
- ❖ Derry, L., Jacobsen, S. (1990). The chemical evolution of Precambrian seawater: Evidence form REEs in banded iron formations. Geochimica et Cosmochimica Acta 54. 2965-2977.
- ❖ Dymek, R., Klein, C. (1988). Chemistry, Petrology and Origin of Banded Iron Formation Lithologies From The 3800 MA Isua Supracrustal Belt, West Greenland. Precambrian Research 38, 247-302.

- ❖ Flynn, R., Burnhan, C. (1978). An experimental determination of rare earth partitioning coeficients between a chloride containing vapour phase and silicate melts. Geochimica et Cosmochimica Acta 42, 685-701.
- ❖ Fryer, B.J. (1977). Rare earth evidence in iron formations for changing Precambrian oxidation states. Geochimica et Cosmochimica Acta 41. 361-367.
- ❖ Garbán, G. (2001). Distribución de elementos de tierras raras en formaciones bandeadas de hierro perteneciente al Complejo Estructural de Imataca, estado Bolívar, Venezuela. Memorias del V congreso venezolano de química, 388-392.
- ❖ Garbán, G. (2002). Origen de las Formaciones Bandeadas de Hierro: Un gran enigma.
 Revista de la Sociedad Venezolana de Química 25. 15-21.
- ❖ Gole, M., Klein, C. (1981). Banded iron formation through much of Precambrian time.

 Journal of Geology 89. 169-183.
- ❖ González, C., Iturralde, J., Picard, X. (1980). Geología de Venezuela y de sus cuencas petrolíferas. Caracas, Foninves 2. 31-79.
- ❖ González, P.D., Sato, A.M., Llambías, E.J., Petronilho, L.A. (2009). Petrology and geochemistry of the banded iron formation in the Eastern Sierras Pampeanas of San Luis (Argentina): implications for the evolution of the Nogolí Metamorphic Complex, Journal of South American Earth Sciences, doi: 10.1016/j.jsames, 2009.03.005.
- ❖ Gromet, L., Dymek, R., Haskin, L., Korotev, R. (1984). The "North American Shale Composite": its compilation. Major and trace element characteristics. Geochimica et Cosmochimica Acta 48, 2469-2482.
- ❖ Gross, G. (1980). A classification of iron formation based on depositional environments.

 Canadian Mineralogist 18. 215-222.
- ❖ Gross, G., McLeod, C. (1980). A preliminary assessment of the chemical composition of iron formations in Canada. Canadian Mineralogist 18. 223-239.

- * Harben, P., Kužvart, M. (1996). Industrial Minerals. A Global Geology industrial mineral information LTD. Metal Bulletin PLC. London, p. 462.
- **❖ Holland, H. (1973).** *The oceans: a possible source of iron in iron formations.* Economic Geology 68. 1169-1172.
- **❖ James, H. (1954).** *Sedimentary Facies of Iron-Formation.* Economic Geology 49. 235-293.
- ❖ Khan, K., Das Sharma, S., Patil, J., Naqvi, M. (1996). Trace, rare earth element, and oxygen isotopic systematics for the genesis of banded iron formations: Evidence from Kushtagi schist belt, Archean Dharwar Craton, India. Geochimica et Cosmochimica Acta 60. 3285-3294.
- * Kato, Y., Ohta, I., Tsunematsu, T., Watanabe Y., Isozaki, Y., Maruyama, S., Imai, N. (1998). Rare earth element variations in mid-Archean banded iron formations: Implications for the chemistry of ocean and continent and plate tectonics. Geochimica et Cosmochimica Acta 62. 3475-3497.
- **★ Klein, C. (2005).** Some Precambrian banded iron formations (BIFs) from around the world: their age, geologic setting, mineralogy, metamorphism, geochemistry and origin. American Mineralogist 90. 1473-1499.
- ❖ Klein, C., Beukes, N. (1993). Sedimentology and geochemistry of the glaciogenic Late Proterozoic Rapitan iron formation in Canada. Economic Geology 88. 542-565.
- **Konhauser, K., Ferris, F. (1996).** Diversity of iron and silica precipitation by microbial mats in hydrothermal waters, Iceland: Implications for Precambrian iron formations. Geology 24, 323-326.

- **❖ Konhauser**, K., Hamade, T., Raiswell, R., Morris, R., Ferris, F., Southam, G., Canfield, D. (2002). Could bacteria have formed the Precambrian banded iron formations. Geological Society of America 30.1079-1082.
- **❖ LaBerge, G. (1973).** Possible biological origin of Precambrian iron formations. Economic Geology 68. 1098-1109.
- **Lepp, H., Goldich, S. (1964).** *Origin of Precambrian iron formations.* Economic Geologic 59. 1025-1060.
- **❖ Liberatore, P. (1993).** *Determination of majors in geological samples by ICP-AES.* ICP-AES instruments at work, varian. 1-4
- **❖ Liberatore, P. (1994).** *Determination of trace element in geological samples by ICP-AES.* ICP-AES instruments at work, varian. 1-9.
- ❖ Manikyamba, C., Balaram, V., Naqvi, S. (1993). Geochimical signatures of polygenetic origino f a banded iron formation (BIF) of the Archean Sandur geenstone Belt (schist belt) Kanataka nucleus, India. Precambrian Research 61. 137-164.
- ❖ Marchisio, L. (2009). Caracterización mineralogica de las cuarcitas ferruginosas ubicadas en la cuenca del río Aro, estado Bolívar, Venezuela. Trabajo Especial de Grado., Instituto de Ciencias de la Tierra., Facultad de Ciencias., Universidad Central de Venezuela
- ❖ Mason, B., Melson, W. (1970). *The Lunar Rocks*. Wiley-interscience, New York. 179 p
- Quintana, M. (2000). Contribución al estudio de muestras geológicas y sus análisis por espectroscopía de plasma con detección óptica. Trabajo Especial de Grado., Instituto de Ciencias de la Tierra., Facultad de Ciencias., Universidad Central de Venezuela.
- * Ruckmick, J. (1963). The iron ores of Cerro Bolívar, Venezuela. Economic geology 58. 218-236.

- ❖ Saager, R., Oberthür, T., Tomschi, H. (1987). Geochemistry and mineralogy of banded iron formation hosted gold mineralization in the Gwanda greenstone belt, Zimbabwe. Economic geology 82. 2017-2032.
- ❖ Shaw, D. (1980). Development of the Early Continental Crust. Part III. Depletion of Incompatible Elements in the Mantle. Precambrian Research 10. 281-299.
- Spier, C., de Oliveira, S., Sial, A., Rios, F. (2007). Geochemistry and genesis of the banded iron formations of the Cauê Formation, Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. Precambrian Research 152. 170-206.
- ❖ Trendall, A. (1973). Varve cycles in the Weeli Wolli Formation of the Precambrian Hamersley Group, Western Australia. Economic Geology 68. 1089-1097.
- ❖ Trendal, A. (2002). The significance of iron formations in the Precambrian stratigrafic record. Special publication International Association of Sedimentalogists 33. 33-66.
- ❖ Tsikos, H., Moore, J. (1997). Petrography and geochemistry of the Paleoproterozoic Hotazel iron formation, Kalahari manganese field, South Africa: implications for Precambrian manganese metallogenesis. Economic Geology 92. 87-97.
- ❖ USGS y CVG-Técnica Minera, C.A., (1993) Geology and Mineral resource assessment of the Venezuelan Guayana Shield, United States Geological Surveys, Bulletin 2062. 1-2.
- Widdel, F., Schnell, S., Heising, S., Ehrenreich, A., Assmus, B., Schink, B. (1993).
 Ferrous iron oxidation by anoxygenic phototrophic bacteria. Nature 362. 834-836.
- ❖ Zuloaga. G. (1930). The Iron Deposits of Sierra de Imataca, Venezuela. Economic Geology 25. 99-101.

11. Apéndices

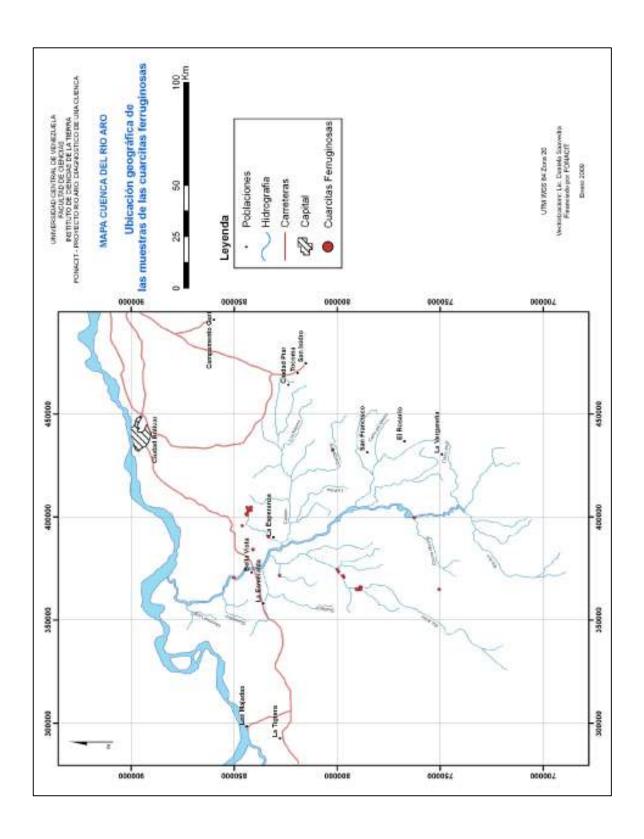
Apéndice A. Ubicación geográfica de las muestras analizadas.

	Muestras	Coordenadas					
1	AROAR- 1	R- 1 371434 E					
2	AROAR- 4	365148 E	790659 N				
3	AROAR- 7	364778 E	789856 N				
4	AROAR- 9	364864 E	788682 N				
5	AROAR- 13	365864 E	788682 N				
6	AROAR- 14	365864 E	788682 N				
7	AROAR- 15	365864 E	788682 N				
8	AROAR- 27	370821 E	796705 N				
9	AROAR- 29	373603 E	799377 N				
10	AROAR- 31	374674 E	799977 N				
11	AROR- 54R	432653 E	802137 N				
12	AROR- 91	384330 E	840874 N				
13	AROR-92a	384330 E	840874 N				
14	AROR-171	364949 E	750538 N				
15	AROR- 172	364949 E	750538 N				
16	AROR- 176	365932 E	788941 N				
17	AROR- 177	365956 E	788825 N				
18	AROR- 179	365873 E	788709 N				
19	AROR- 185	366129 E	788703 N				
20	AROR- 187	365159 E	790666 N				

21	AROR- 191	371714 E	797287 N
22	AROR- 196	371780 E	828024 N
23	AROR- 206	404750 E	843600 N
24	ARO J- 7	399729 E	762591 N
25	ARO J- 30	370735 E	850048 N
26	BAHs- 0022	390378 E	833308 N
27	DT-16A-R	403360 E	843059 N
28	DT-16B-R	403360 E	843059 N
29	DT-39A-R	404894 E	841751 N
30	DT-06-R	404750 E	843600 N
31	DT-51-R	404472 E	841899 N
32	DT-55-R	402379 E	843388 N
33	DT-56-R	401545 E	844122 N
34	DT-57-R	401137 E	843592 N
35	DT-61-R	395869 E	846077 N
36	DT-63-R	403350 E	841711 N

Nota: Coordenadas en UTM Zona 20, Datum WGS 84

Apéndice B. Mapa de ubicación geográfica de las cuarcitas ferruginosas



Apéndice C. Tablas de concentración elemental

Tabla 6. Concentración de los elementos trazas de las cuarcitas ferruginosas de la cuenca del río Aro (ppm) (Au en ppb).

Elemento	Ni	Cu	Au	Co	Zn	Cr	Ag	Cd	Ba	Sc	Sr	V	Zr	Nb	Y
Muestra															
AROAR- 1	13	1	1	3	11	1	0	0	220	1	3	15	26	34	30
AROAR- 4	10	2	1	6	17	14	0	0	270	2	19	24	109	35	2
AROAR- 13	8	3	1	10	90	1	0	0	25	2	9	13	27	33	3
AROAR- 14	4	1	1	4	74	1	1	0	25	2	4	18	26	36	2
AROAR- 15	12	7	11	12	98	12	0	0	25	3	22	15	23	32	5
AROAR- 27	11	16	6	6	42	46	1	0	230	5	14	14	24	35	7
AROAR- 29	9	13	1	8	37	31	0	0	370	12	24	35	48	33	6
AROAR-31	3	1	15	6	35	1	1	0	220	2	4	11	21	35	9
AROR-171	3	1	1	3	22	11	0	0	25	1	2	12	28	39	2
AROR- 172	25	1	3	7	20	1	0	0	25	1	4	10	25	36	167
AROR- 177	13	1	1	6	12	23	0	0	25	1	3	19	26	36	7
AROR- 179	7	1	1	7	15	1	0	0	25	1	36	11	39	33	9
AROR- 185	2	1	1	1	13	10	1	0	25	0	26	7	21	37	4
AROR- 187	7	1	1	5	15	7	0	0	25	1	19	14	29	36	6
AROR- 191	4	1	1	4	44	1	0	1	25	1	20	13	39	41	7
ARO J- 7	2	2	12	8	21	1	0	1	210	1	3	16	20	34	5
AROR- 206	7	1	1	2	9	7	0	1	25	0	32	9	20	33	8
BAHs- 0022	28	18	1	56	37	1	0	1	680	3	10	25	33	27	19
DT-16A-R	9	1	1	3	12	1	0	0	25	1	2	22	21	36	4
DT-16B-R	2	1	1	1	10	1	0	1	200	0	1	9	21	34	16
DT-39A-R	6	1	1	4	16	6	0	0	25	1	2	12	20	35	7
DT-06-R	31	14	1	1	18	99	0	0	25	1	4	15	19	35	5
DT-51-R	4	11	1	2	21	26	0	0	25	9	2	54	25	17	2
DT-55-R	3	1	4	1	12	1	0	0	25	0	5	8	18	23	3
DT-56-R	2	1	1	1	7	8	0	0	25	1	4	15	24	37	2
DT-57-R	5	1	1	3	42	10	0	1	210	1	1	12	23	33	3
DT-61-R	3	1	1	1	11	3	0	1	25	0	16	9	58	36	4
DT-63-R	52	3	1	12	77	98	0	1	370	5	17	40	44	27	22
AROR- 54R	4	1	1	1	7	14	0	0	25	1	3	16	20	33	1
AROR-92a	21	147	1	19	76	217	0	0	2790	84	24	114	228	30	14
Media	10	8	3	7	31	22	0	0	208	5	11	20	37	33	13
Desv	11	27	4	10	26	45	0	0	511	15	10	20	40	5	30
Min	2	1	1	1	7	1	0	0	25	0	1	7	18	17	1
Max	52	147	15	56	98	217	1	1	2790	84	36	114	228	41	167

Nota: Muestras en rojo (LD/2)

Tabla 7. Concentración de los elementos Tierras Raras de las cuarcitas ferruginosas de la cuenca del río Aro (ppm).

Elemento	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	Eu/Eu* ₁	Eu/Eu* ₂
LD	0,5	3	5	0,1	0,2	0,5	0,2	0,05	Du/Du	дагда 2
Muestra	0,3			0,1	0,2	0,5	0,2	0,03		
AROAR- 1	21,60	22,00	2,50	2,30	1,30	0,25	2,30	0,43	4,4	3,1
AROAR- 4	1,90	6,00	2,50	0,30	0,20	0,25	0,10	0,00	2,3	1,0
AROAR- 13	1,40	6,00	2,50	0,10	0,10	0,25	0,10	0,06	1,6	0,5
AROAR- 14	4,70	8,00	2,50	0,30	0,10	0,25	0,50	0,08	1,2	0,5
AROAR- 15	3,00	10,00	2,50	0,40	0,20	0,25	0,80	0,11	2,1	0,9
AROAR- 27	16,20	20,00	2,50	1,30	0,40	0,25	0,90	0,11	2,1	1,3
AROAR- 29	3,70	13,00	2,50	0,40	0,10	0,25	0,90	0,14	1,0	0,5
AROAR- 31	4,00	8,00	2,50	0,60	0,50	0,25	1,00	0,17	4,3	2,1
AROR-171	1,80	4,00	2,50	0,20	0,10	0,25	0,10	0,08	1,3	0,5
AROR- 172	9,70	26,00	17,00	5,70	3,60	2,30	11,20	1,91	3,7	1,6
AROR- 177	52,10	11,00	8,00	1,40	0,40	0,25	0,80	0,11	1,2	1,2
AROR- 179	5,50	11,00	8,00	0,70	0,70	0,25	0,70	0,16	2,8	2,8
AROR- 185	1,60	1,50	2,50	0,20	0,30	0,25	0,10	0,11	4,0	1,5
AROR- 187	4,00	8,00	2,50	0,50	0,40	0,25	0,40	0,07	3,8	1,8
AROR- 191	3,90	7,00	2,50	0,50	0,50	0,25	0,30	0,09	4,7	2,2
ARO J- 7	3,50	6,00	2,50	0,30	0,10	0,25	0,40	0,12	1,2	0,5
AROR- 206	5,20	7,00	2,50	0,40	0,40	0,25	0,60	0,06	4,2	1,9
BAHs- 0022	27,80	71,00	13,00	3,20	1,10	0,25	1,70	0,23	1,8	2,2
DT-16A-R	5,10	8,00	2,50	0,50	0,10	0,25	0,30	0,00	0,9	0,4
DT-16B-R	50,80	31,00	17,00	2,90	1,10	0,80	1,10	0,17	1,6	1,3
DT-39A-R	18,30	21,00	2,50	0,90	0,40	0,90	0,60	0,07	2,7	0,6
DT-06-R	1,70	1,50	2,50	0,20	0,10	0,25	0,60	0,11	1,3	0,5
DT-51-R	1,50	1,50	2,50	0,40	0,10	0,25	0,10	0,00	1,0	0,5
DT-55-R	1,70	3,00	2,50	0,30	0,10	0,25	0,30	0,003	1,2	0,5
DT-56-R	1,10	1,50	2,50	0,20	0,10	0,25	0,20	0,003	1,3	0,5
DT-57-R	4,50	16,00	2,50	0,70	0,20	0,25	0,40	0,09	1,6	0,8
DT-61-R	3,20	7,00	2,50	0,40	0,20	0,25	0,30	0,08	2,1	0,9
DT-63-R	17,80	25,00	15,00	2,80	0,80	0,25	1,70	0,28	1,3	1,7
AROR- 54R	0,50	1,50	2,50	0,10	0,10	0,25	0,10	0,003	1,6	0,5
AROR-92a	4,70	85,00	2,50	0,60	0,10	0,25	2,30	0,32	0,9	0,4
Media	9,42	14,92	4,60	0,96	0,46	0,36	1,03	0,17		
Desv.	13,32	19,02	4,61	1,24	0,68	0,40	2,02	0,34		
Min	0,50	1,50	2,50	0,10	0,10	0,25	0,10	0,00		
Max	52,10	85,00	17,00	5,70	3,60	2,30	11,20	1,91		

Apéndice D. Patrones de distribución de los elementos de Tierras Raras en las cuarcitas ferruginosas de la cuenca del río Aro.

