

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

**ESTUDIO DE LA FRACCIÓN DE ARCILLAS Y MINERALES
PESADOS, ASOCIADOS AL RESIDUO INSOLUBLE DEL
MÁRMOL DE GUACURIPIA, EDO. BOLÍVAR Y SUELOS
SUPRAYACENTES**



Trabajo Especial de Grado
presentado ante la Ilustre
Universidad Central de
Venezuela por la **Br. Indra
S. González D.** para
aprobar la asignatura
proyecto geoquímico II y
optar al título de Licenciado
en Geoquímica.

Caracas, Julio 2009

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se realizó un estudio de la fracción de minerales tamaño arcilla y minerales pesados, asociados al residuo insoluble del Mármol de Guacuripia y suelos suprayacentes del Edo. Bolívar, Venezuela.

Para ello se trabajó con una muestra de roca y seis muestras de suelo. El análisis químico solo se ejecutó para el caso de la muestra de roca, la cual fue sometida a digestión parcial con HCl 4 M hasta obtener la disolución de la fase carbonática y el residuo insoluble. Una vez obtenido ambos materiales, las muestras de suelo y el residuo insoluble obtenido de la roca carbonática, se procedió a separar las fracciones de interés, en este caso la fracción de los minerales de arcilla, a través del método del pipeteo y los minerales pesados por el método hidrodinámico.

Los materiales obtenidos tanto de la roca como de los suelos se sometieron a análisis de difracción de rayos X para determinar las fases minerales constituyentes y microscopia electrónica de barrido para determinar la morfología y composición química de los granos minerales.

Los resultados obtenidos indican que los minerales pesados presentes en el residuo insoluble de la roca son los siguientes: forsterita, rutilo, actinolita y greenalita. Para el caso de los suelos los minerales pesados presentes son la goethita, pirolusita, pirita, cuarzo, barita, clorita y groutita. En cuanto a la fracción tamaño arcilla los suelos presentan halita y yeso y el residuo insoluble de la roca wollastonita, montmorillonita, tephorita y manganolagbeirita.

Los resultados arrojados por la microscopia electrónica de barrido indican que morfológicamente los granos presentes en la roca presentan caras definidas, mientras que los que están presentes en los suelos presentan gran variabilidad son angulares, pasando por granos poco redondeados hasta observar granos esféricos, pero en general corresponden a masas amorfas porosas.

De igual forma con esta técnica se realizó el análisis en una muestra de mármol dolomítico constituida por la roca fresca, semialterada, alterada y costra con el fin de ver la distribución y comportamiento de los elementos durante el proceso de meteorización, los resultados obtenidos señalan que con la evolución del suelo, es decir, desde la roca fresca hasta la costra el Mg es lixiviado de la estructura de la dolomita, mientras que el Fe y Mn presentan un comportamiento similar, sustituyendo al Ca en la estructura de la calcita y dolomita. También es favorecida la formación de óxidos ricos en Fe y Mn.

Palabras claves: Mármol dolomítico, carbonatos, suelos, arcillas, minerales pesados.

INDICE

Introducción.....	1
Objetivos.....	2
General.....	2
Específicos.....	3
Revisión bibliográfica.....	4
Los carbonatos.....	4
Características de los carbonatos.....	4
Clasificación de los carbonatos.....	8
Modelos de formación.....	9
Modelo de reflujo evaporativo.....	10
Modelo de soterramiento.....	10
Modelo de paralelismo.....	11
Modelo de la dolomita de Coorong.....	11
Metamorfismo de rocas carbonáticas.....	12
Meteorización.....	14
Suelos.....	14
Factores de formación del suelo.....	14
Suelos desarrollados sobre rocas carbonáticas.....	16
Arcillas.....	16
Estructura de los minerales de arcilla.....	17
Clasificación de los minerales de arcilla.....	18
Caolinita.....	19
Minerales pesados.....	20
Factores que afectan la abundancia relativa de los minerales	
Pesados.....	21
Antecedentes.....	24
Geología regional.....	27
Complejo Imataca.....	28
Geología local.....	29

Metodología experimental	32
Tratamiento físico de las muestras.....	32
Tratamiento químico de las muestras.....	32
Separación de los minerales de arcillas.....	33
Separación de minerales pesados.....	34
Análisis de las muestras.....	35
Difracción de rayos X.....	36
Microscopía electrónica de barridos (EPMA).....	37
Resultados y discusión	39
Características físicas del material obtenido.....	39
Caracterización mineralógica (DRX).....	42
Minerales pesados en el residuo insoluble de la roca.....	42
Minerales pesados en los suelos.....	44
Caracterización morfológica y química (EPMA).....	48
Caracterización mineralógica (DRX).....	58
Fracción liviana de los suelos.....	58
Minerales tamaño arcilla de los suelos.....	58
Minerales tamaño arcilla del residuo insoluble.....	59
Conclusiones	61
Recomendaciones	63
Bibliografía	64

INDICE DE TABLAS

Tabla # 1: Clasificación de los carbonatos.....	8
Tabla # 2: Asociaciones minerales para mármol dolomítico y rocas calco-silicatada.....	13
Tabla # 3: Clasificación de las arcillas.....	18
Tabla # 4: Roca fuente con su respectiva asociación de minerales pesados.....	22
Tabla # 5: Estabilidad de los minerales pesados frente a la abrasión mecánica.....	23
Tabla # 6: Distribuciones granulométricas en función del t y P.....	33
Tabla # 7: Separación de minerales pesados.....	35

INDICE DE FIGURAS

Figura # 1: Estructura de los minerales de arcilla.....	17
Figura # 2: Estructura de la Caolinita.....	20
Figura # 3: Esquema experimental.....	38
Figura # 4: Minerales pesados y livianos.....	40
Figura # 5: Cristales de halita.....	41
Figura # 6: Difractograma de los minerales pesados presentes en el residuo insoluble.....	42
Figura # 7: Difractograma de los minerales pesados presentes en la muestra de suelo 2.....	46
Figura # 8: Difractograma de los minerales pesados presentes en la muestra de suelo 3.....	47
Figura # 9: Difractograma de los minerales pesados presentes en la muestra de suelo 4.....	47
Figura # 10: Difractograma de los minerales pesados presentes en la muestra de suelo 5.....	48

Figura # 11: Grano de actinolita en el residuo insoluble.....	49
Figura # 12: Morfología de los granos presentes en el residuo Insoluble de la roca.....	49
Figura # 13: Morfología de granos presentes en los suelos.....	51
Figura # 14: Morfología de granos presentes en los suelos.....	51
Figura # 15: Frente de meteorización del mármol dolomítico.....	53
Figura # 16: Mapa de distribución elemental de la roca.....	53
Figura # 17: Difractograma de la roca fresca.....	54
Figura # 18: Mapa de distribución elemental de la costra.....	56
Figura # 19: Difractograma de la costra del mármol dolomítico.....	56
Figura # 20: Mapa de distribución elemental de la roca semialterada.....	57
Figura # 21: Mapa de distribución elemental de la roca alterada.....	58
Figura # 22: Difractograma de la fracción liviana de los suelos.....	59
Figura # 23: Difractograma de las arcillas obtenidas de los suelos.....	59
Figura # 24: Difractograma de las acillas obtenidas del residuo insoluble insoluble de la roca.....	60

INTRODUCCIÓN

En el presente trabajo se caracterizarán las fracciones de minerales de arcillas y minerales pesados asociados a una roca dolomítica y a los suelos suprayacentes a la misma, la cual aflora en la región de Guacuripia, estado Bolívar.

La región de Guacuripia fue objeto de estudio desde la década de los sesenta por autores como Morrison (1953), y Drovenick (1967). Estos autores estuvieron interesados principalmente en la mena de manganeso presente en esta área, la cual presentaba concentraciones explotables de este metal y que, en muchos sitios, se encontró suprayaciendo a la roca dolomítica.

En la actualidad son innumerables los usos y aplicaciones que tiene el manganeso. Este se consume principalmente en la industria siderúrgica, en la fabricación de baterías secas, en usos químicos, aleaciones hierro-manganeso y como agente purificador. Este metal nunca se encuentra en la naturaleza en estado nativo debido a su gran afinidad por el oxígeno, generalmente se presenta en forma de óxidos y también en silicatos y carbonatos.

La relación entre la mena manganesífera – roca dolomítica nunca fue establecida con claridad por estos autores, a pesar de que este conocimiento sería de sumo interés para futuros planes de prospección; tanto de la roca dolomítica, la cual es de importancia económica dado su uso como fundente o como aglomerante en la industria siderúrgica, remediación de suelos, construcción y producción de cementos, como en la prospección de lateritas manganesíferas, ya que la presencia de uno indicaría la posibilidad de tener al otro.

En años recientes autores como Fernández (2006), Saavedra (2007) y Godoy (2008), han retomado este tema, aumentando de manera significativa el conocimiento acerca de la geoquímica del mármol dolomítico de Guacuripia y de la laterita manganesífera suprayacente. En ese orden de ideas el presente trabajo buscará aportar nuevos conocimientos a través del estudio de los minerales de arcilla y los minerales pesados asociados a estos materiales, lo cual permitiría ayudar a esclarecer la relación genética roca-suelo.

El estudio de los procesos de meteorización sobre rocas carbonáticas es menor en comparación con la gran cantidad de estudios sobre este tema realizados en rocas siliciclásticas, es por esto que este tipo de estudios tienen además de la importancia académica y práctica, una connotación novedosa.

Como ya se mencionó, en el Instituto de Ciencias de la Tierra se han realizado estudios orientados a establecer la relación suelo-roca. Se ha estudiado la geoquímica del mármol y de los suelos remanentes sobre el mismo a través de análisis totales de roca y suelos, sin embargo, aunque los resultados apunten hacia una relación genética roca – suelo, la misma no se ha establecido claramente.

La meta de los estudios antes mencionado es establecer la posible relación entre el mármol dolomítico de Guacuripia y la laterita manganesífera suprayacente. En tal sentido, el presente trabajo se ha planteado un estudio de los minerales de arcilla y de los minerales pesados presentes en el residuo insoluble del mármol y suelos suprayacentes, con el fin de aportar nuevos datos que permitan aclarar si efectivamente la meteorización del mármol de Guacuripia pudo dar origen a los suelos ricos en manganeso. Por tal motivo se plantean los siguientes objetivos:

❖ Objetivo General

Caracterizar el residuo insoluble presente en el mármol dolomítico de Guacuripia, a través, del estudio de la fracción de arcillas y de los minerales pesados presentes en el mismo y establecer su posible relación con suelos suprayacentes.

❖ Objetivos Específicos

- Obtener una cantidad suficiente de residuo insoluble a partir del mármol dolomítico para su posterior análisis mineralógico.
- Caracterizar mineralógicamente el residuo insoluble asociado a la roca dolomítica, en terminos de las arcillas y minerales pesados presentes en el mismo.

- Caracterizar mineralógicamente el suelo asociado a la roca dolomítica, en función de sus minerales de arcilla y minerales pesados.
- Establecer la posible asociación suelo-roca a partir de estos resultados.

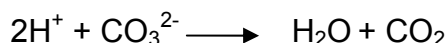
REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

A continuación se presentan los fundamentos teóricos, geología regional y local de la zona de estudio, antecedentes, procedimientos y técnicas instrumentales que son importantes para la comprensión de este proyecto.

Los carbonatos

Los carbonatos son un grupo de minerales formados por el complejo aniónico $(\text{CO}_3)^{2-}$, fuertemente enlazados y que no comparten oxígenos entre sí. Estos grupos carbonato planos, triangulares, son las unidades constructivas básicas de todos los carbonatos minerales y son los responsables en gran medida de las propiedades peculiares del grupo. (Klein y Hurlbut, 1997).

Aunque el enlace entre el carbono central y sus oxígenos coordinados en el grupo (CO_3) es fuerte, no lo es tanto como el enlace covalente en el dióxido de carbono. En presencia del ión hidrógeno, el radical carbonato se vuelve inestable y se descompone dando dióxido de carbono y agua según la siguiente reacción:



Esta inestabilidad es la causa de su conocida efervescencia con los ácidos, prueba tan empleada para reconocer los carbonatos. (Klein y Hurlbut, 1997).

Características generales para la formación de carbonatos

La formación de carbonatos en ambientes marinos está condicionada a los siguientes aspectos. (Méndez, 2006).

- Aguas cálidas en mares tropicales

- Ausencia de turbidez generada por sedimentos terrígenos aportados por los ríos y deltas.
- Saturación o sobresaturación de carbonato de calcio en las aguas.
- Los grandes depósitos de carbonatos se depositan en arrecifes y plataformas marinas en aguas someras situadas en la plataforma continental.
- En las cuencas oceánicas tropicales donde el carbonato de calcio se derive de organismos flotadores como los foraminíferos planctónicos y pterópodos.

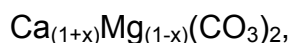
Estas condiciones controlan principalmente la formación de carbonato de calcio. Así, el proceso de formación de dolomías, como es el caso de la roca bajo estudio, se piensa que opera de manera distinta.

La dolomita junto a la calcita conforman más del 90% de los minerales de carbonatos formadores de rocas durante el tiempo geológico. Ambas pueden presentar cantidades variables de cuarzo y minerales de arcilla y en cantidades menores y de manera local se pueden encontrar minerales autigénicos como chert, yeso, anhidrita y pirita.

Méndez (2006) señala que la dolomita se forma por reemplazo del aragonito y la calcita en un proceso llamado dolomitización y ocasionalmente se puede formar por procesos físico-químicos en aguas sobresaturadas de carbonato de calcio con una concentración importante de magnesio.

Klein y Hurlbut (1997) plantean que la estructura de la dolomita es similar a la de la calcita, pero con capas de Ca^{2+} y Mg^{2+} alternando a lo largo del eje c. La gran diferencia en tamaño de los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} (33%), ocasiona un ordenamiento catiónico con los cationes en niveles separados y específicos de la estructura.

Existen ciertas diferencias entre varios autores en cuanto a la proporción de calcio y magnesio presentes en la dolomita, sin embargo Warren (2000), propone representar a la dolomita con la siguiente fórmula molecular:

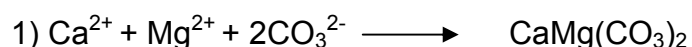


donde el rango composicional va desde $\text{Ca}_{(1,16)}\text{Mg}_{(0,94)}(\text{CO}_3)_2$ hasta $\text{Ca}_{(0,96)}\text{Mg}_{(1,04)}(\text{CO}_3)_2$, abarcando el espectro desde dolomitas cálcicas a dolomitas magnésicas. Las calizas y dolomías poseen una fracción no carbonática, llamada también residuo insoluble, formada principalmente por cuarzo, chert o minerales de arcilla.

La conversión de minerales de CaCO_3 en dolomitas $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, debido al reemplazamiento del Ca por el Mg en el enrejado cristalino, o por la formación directa del $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, debido a soluciones ricas en Mg con respecto al Ca en combinación con factores físico-químicos, es definida por Méndez (2006) como la dolomitización.

La formación de dolomita es favorecida por una relación baja de $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$, $\text{Ca}^{2+}/\text{CO}_3^{2-}$, $\text{Ca}^{2+}/\text{HCO}_3^-$ y por altas temperaturas. Determinadas consideraciones cinéticas, bajo los parámetros anteriores y en ciertas condiciones de baja o alta salinidad, también favorecen la dolomitización.

El reemplazamiento difiere del neomorfismo en que el mineral original de carbonato es reemplazado por un mineral de composición diferente. El reemplazamiento de carbonato de calcio por dolomita es uno de los más comunes e importantes. Las reacciones químicas para indicar la formación de dolomita son las siguientes:



La reacción 1 indica la formación de una dolomita primaria formada por precipitación directa mientras que la reacción 2 es la conversión de un mineral de CaCO_3 a dolomita. La formación de la dolomita primaria siempre ha sido controversial dada la capacidad de hidratación del Mg^{2+} respecto al Ca^{2+} en el agua de mar.

Hardie (1987), citado por Méndez (2006), estima la posibilidad de formación de dolomita primaria o una protodolomita durante estados de intensa evaporación y altas concentraciones del magnesio respecto al calcio.

Cuando el proceso de dolomitización se efectúa por la penetración de fluidos ricos en Mg en forma lenta, generalmente, se conserva la fábrica de la roca original, originándose un sistema cerrado con alta concentración de Ca y Sr y baja porosidad. Cuando la dolomitización se produce por altas tasas de fluidos ricos en Mg^{2+} , implica la destrucción de la fábrica original y los cristales son predominantemente euhedrales en conjunto con formas idiomórficas y presentan porosidad intercrystalina.

Los cristales de dolomita se pueden presentar como euhedrales, subhedrales y anhedrales, dependiendo de la intensidad de meteorización. Los cristales de dolomita pueden tener zonaciones e inclusiones de pequeños minerales atrapados durante el reemplazamiento.(Méndez, 2006).Estos aspectos morfológicos podrían contribuir a establecer el grado de meteorización sufrido por los especímenes de mármol de Guacuripia que serán objeto de este estudio.

La conversión a dolomita se puede efectuar durante una diagénesis temprana tomando lugar tan pronto como el sedimento es depositado, siendo penecontemporánea con la depositación, lo cual se conoce como una dolomitización singenética. Cuando la dolomitización se efectúa un largo tiempo después de la depositación, usualmente posterior a la cementación, se denomina dolomitización epigenética. (Méndez, 2006).

En general la terminología usada para clasificar la dolomitización en relación a su origen es complicada y difiere de acuerdo al autor que aborda el tema.

Fairbridge (1967), citado por Méndez (2006), clasificó la dolomitización en sindiagénesis como soterramiento temprano e inicial, anadiagénesis en estados de compactación y maduración durante los cuales ocurre litificación y epidiagénesis como la fase emergente o post-orogénica.

A su vez Friedman y Sanders (1967), también citados por Méndez (2006), clasificaron las dolomitas como singenéticas, aquellas formadas penecontemporáneamente en su ambiente de depositación como una micrita de cristales de grano fino, díagenética, aquella formada por tipos estratigráficos de reemplazamiento durante o siguiendo la

consolidación del sedimento, y epigenética, aquellas formadas por reemplazamiento con localización de la dolomita por control estructural.

Por último Freeman (1972), citado por Méndez (2006), considera dos tipos básicos genéticos de dolomitización: dolomitización singenética, la cual resulta de soluciones que se han generado predominantemente en la superficie y el proceso ocurre durante el estado depositacional y la dolomitización epigenética, que es la resultante de soluciones dolomitizantes que operan por procesos que ocurren principalmente debajo de la superficie.

Clasificación de los carbonatos

La siguiente tabla presenta la clasificación de los carbonatos en los grupos nombrados según Klein y Hurlbut, (1997).

Tabla # 1: Clasificación de los carbonatos (Tomado de Klein y Hurlbult, 2001)

Grupo	Nombre del mineral	Formula química
Grupo de la calcita (Hexagonal;R3C)	Calcita	CaCO_3
	Magnesita	MgCO_3
	Siderita	FeCO_3
	Rodocrosita	MnCO_3
	Smithsonita	ZnCO_3
Grupo del aragonito (Ortorrómbico;PmCn)	Aragonito	CaCO_3
	Whitherita	BaCO_3
	Estroncitanita	SrCO_3
	Cerusita	PbCO_3
Grupo de la dolomita (Hexagonal;R3)	Dolomita	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
	Ankerita	$\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$

Modelos de formación

A continuación se presentan varios modelos de formación que han sido propuestos para explicar la formación de rocas dolomíticas. Vale destacar que lo importante para este estudio es que, bajo la operación de cualquiera de estos modelos existe la posibilidad de incorporar material terrígeno (arcillas y minerales pesados y finos) a la roca dolomítica formada, en mayor o menor proporción, lo cual justifica la viabilidad científica del presente estudio.

Warren (2000) señala que respecto a la génesis de la dolomía, deben existir cambios en las condiciones de soterramiento, la composición química de las sales que rodea a los poros de la roca, la temperatura y presión mínima en donde la dolomía puede re-equilibrarse varias veces durante su soterramiento. Por lo que las dolomías diagenéticas o depositacionales pueden desarrollarse de distintas formas o sufrir un re-equilibrio como respuesta a cambios en las condiciones de formación.

Son varios los modelos propuestos que explican la formación y ambiente donde la dolomía puede desarrollarse. Sin embargo éstos no están del todo claros y aún continúan siendo discutidos.

Warren (2000) discute varios modelos de formación y los divide en: modelo de dolomías sindepositacionales, modelo de dolomías marinas, modelo de soterramiento y modelo de mediación bacterial.

Blatt (1992) propone cuatro ambientes de formación: modelo de reflujo evaporativo, dolomitización en zonas de mezclas, modelo de soterramiento profundo y dolomías modernas de Coorong.

Boggs (1992) menciona cuatro modelos básicos para la formación de dolomitas penecontemporáneas, los cuales son: modelo de Sabkha o hipersalino, modelo de la zona de mezclas, modelo de sulfato a bajas concentraciones y modelo de área superficial.

A continuación será realizada una breve explicación de algunos de los modelos propuestos.

Modelo de reflujo evaporativo (conocido también como modelo de Sabkha)

Boggs (1992) señala que la mayoría de las dolomitas modernas se encuentran en ambientes hipersalinos, tal como los de Sabkha del golfo Pérsico o las zonas de marea superficial en climas áridos. Al existir velocidades de evaporación mayores que las de precipitación se inicia la formación o precipitación de yeso, el cual remueve gran parte del Ca^{2+} , aumentando así la relación Mg/Ca y a partir de este momento en que se cree que la dolomita se forma.

Warren (2000) indica que las dolomitas formadas bajo un ambiente tipo Sabkha son sindepositacionales, finas (<1-2 m de espesor), estratiformes, micríticas y confinadas a restringidas facies marinas, coprecipitando con evaporitas nodulares.

La dolomitización tipo Sabkha está unida a una actividad evaporítica, pero en el modelo esa actividad corresponde a escala capilar, por lo tanto, no puede explicar el gran flujo salino necesario para la dolomitización de calizas marinas dentro de plataformas carbonáticas- evaporíticas antiguas.

Blatt y Tracy (1996) indican que para que el reflujo evaporítico sea una posible explicación de la formación de dolomías, se requiere que espesores significativos de yeso y anhidrita se encuentren sobreyaciendo directamente sobre dolomías. El volumen de sulfato de calcio formado debe ser aproximadamente igual al volumen de dolomía. Diversas secciones de dolomía, sin embargo, no están asociadas con evaporitas, minerales evaporíticos pseudomorfo, o estructuras colapsadas que podrían indicar la presencia de evaporitas.

Modelo de soterramiento

Machel y Mountjoy (1987), citado por Blatt (1992), indican que la dolomitización ocurre durante el soterramiento. La dolomitización bajo condiciones de soterramiento probablemente disminuye la barrera cinética que existe a bajas temperaturas durante la síntesis y/o precipitación de la dolomita. Para este proceso solo se requieren fluidos calientes enriquecidos en magnesio.

A una profundidad de pocos kilómetros la temperatura es superior a 60-70 °C, por lo tanto, la dolomita puede precipitar y recrystalizar en ambientes profundos con gradientes altos de temperatura (60-70 °C) y de esta manera renovar sus atributos texturales y químicos. (Warren, 2000).

Además Warren (2000) señala que el modelo puede explicar como, volúmenes sustanciales de magnesio son suministrados y como estos fluidos, son inyectados profundamente a estratos de baja permeabilidad a tasas factibles.

Modelo (paralelismo) de mediación bacterial

Warren (2000) señala que algunas inferencias sugieren que la mediación directa de bacterias puede vencer la barrera cinética y por lo tanto, jugar un rol activo en la formación del mineral dolomita.

Folk (1994), Krumbein (1979), Gebelein y Hoffman (1973), citados por Warren (2000), han sugerido que las bacterias pueden concentrar Ca y Mg en sus superficies y originar un micro-ambiente donde el producto de la actividad iónica para la calcita y dolomita exceda o alcance la saturación, favoreciendo de esta forma la precipitación del carbonato alrededor de la bacteria. También notaron que el magnesio puede retenerse preferentemente en la materia orgánica y estos sitios enriquecidos en Mg podrían actuar como centros o núcleos para la cristalización de la dolomita.

Modelo de la Dolomita de Coorong

Coorong es una región ubicada en Australia, conformada por lagunas y lagos efímeros; en esta área se evidencia la precipitación de dolomita moderna. Blatt (1992) indica que han sido encontradas dolomita cálcica microcristalina y dolomita estequiométrica, así como fases puras o asociaciones con alto o baja concentración de calcita magnésica o aragonito. Estas fases minerales son formadas en una serie de lagos donde la evaporación durante el verano excede a la entrada de aguas subterráneas, el flujo de agua salina resultante es entonces removido del sistema hacia el mar.

La diferencia entre el modelo de Coorong y el modelo de Sabkha y de zonas de mezcla radica en la fuente de magnesio requerida para la dolomitización.

Warren (2000) señala que las dolomitas de Coorong son carbonatos penecontemporáneos y se piensa que son libres de evaporitas. Sin embargo, como Coorong es un depósito originado por salida de fluidos infiltrados, no son análogos a plataformas de dolomitas antiguas.

Metamorfismo de rocas carbonáticas

Méndez (2006) señala que este proceso ocurre cuando las rocas están sometidas a condiciones de presión y temperatura diferentes a las que fueron sometidas en el momento de su formación y los principales factores son: calor, presión, y los fluidos químicamente activos; además, la composición mineralógica de la roca original contribuye al grado en el cual influirán los factores del metamorfismo.

Igualmente, Méndez (2006) también menciona que los procesos diagenéticos están restringidos a temperaturas menores de 200 °C y presiones inferiores a 3Kb, el metamorfismo entonces ocurre a temperaturas y presiones superiores a las mencionadas y toma lugar como resultados de procesos tectónicos específicos.

Blatt y Tracy (1996) indican que las reacciones de metamorfismo entre la calcita o dolomita y minerales silicatados comienzan desde un metamorfismo de bajo grado, causando la eliminación progresiva de minerales carbonáticos, dando como resultado la formación de minerales silicatados de calcio y magnesio y generando, a su vez, fluidos ricos en dióxido de carbono. Este hecho podría explicar la presencia de minerales como tremolita y olivino en el mármol dolomítico de Guacuripia, reportados por Fernández (2006), Saavedra (2006) y Godoy (2008).

Además, este proceso le podría conferir a la roca características mineralógicas específicas, que debería poder seguirse durante el proceso de meteorización, lo cual está en el ánimo del presente trabajo. En este sentido han sido reportadas algunas asociaciones típicas en rocas calcáreas con distinto grado de metamorfismo, éstas se muestran en la siguiente tabla

Asociaciones de minerales en rocas calcáreas con metamorfismo

Tabla # 2: Asociaciones minerales para mármol dolomítico y roca calco-silicatada. (Modificada por Méndez, 2006 de Blatt y Tracy, 1999).

Grado de metamorfismo	Mármol dolomítico	Roca calco-silicatada
Protometamorfismo(muy bajo)	Calcita, dolomita, cuarzo	Calcita, ankerita, arcillas, clorita cuarzo, albita, rutilo/ilmenita
Bajo	Calcita, dolomita, cuarzo, talco	Calcita, ankerita, clorita, moscovita, albita, cuarzo, rutilo/ilmenita, $\pm$ biotita
Medio	Calcita, dolomita, cuarzo, tremolita, $\pm$ diópsido	Calcita, biotita, plag, anfíbol Ca, $\pm$ titanita, $\pm$ cuarzo, $\pm$ epidota, $\pm$ dolomita
Alto	Calcita diópsido, forsterita, wollastonita	Anfíbol Ca, epidota/ceolita, diópsido, plag Ca, titanita, feldes K, $\pm$ cuarzo, $\pm$ calcita
Muy alto	Calcita, diópsido, forsterita, monticelita, aker- manita, $\pm$ wollastonita	Granate Ca, Plag Ca, diópsido, titanita, $\pm$ cuarzo, $\pm$ feldes K, $\pm$ vesuvianita

Meteorización

La meteorización se refiere a los ataques de agentes físicos, químicos y biológicos sobre rocas o sedimentos preexistentes, conlleva a la formación de especies estables en las condiciones de P, T y actividad química de la superficie terrestre.

Existen dos tipos de meteorización; la física, que es la alteración mecánica de la roca (roca o sedimento), con poco o ningún cambio en la composición química y mineralógica. Los agentes principales de este tipo de meteorización son el agua, gravedad, viento e hielo.

La segunda es la meteorización química, que es la alteración del material preexistente (roca o sedimento), con cambios substanciales en su composición química y mineralógica. Los agentes de este tipo de meteorización son el agua, CO₂, O₂, organismos y sus productos de degradación.

Suelos

El origen de los suelos está relacionado al proceso de meteorización y pedogénesis. Es una entidad natural de constituyentes minerales y orgánicos, diferenciados in situ en horizontes de espesor variable, que difieren del material parental en morfología, composición química y mineralógica. (Jaffe 1949, tomado de Lo Mónaco y López, 2004).

A continuación se presentan los factores involucrados para la formación de un suelo:

Factores de formación de suelos

Según Jenny (1941), los factores de formación de los suelos, los cuales controlan la velocidad y dirección de formación de los suelos son los siguientes:

- Material parental: a partir de éste se origina la formación de los suelos. Su composición mineralógica, dureza y porosidad, determinan la velocidad de la meteorización dentro de regimenes climáticos y biota. Los suelos formados sobre litologías carbonáticas constituyen un claro ejemplo del control limitante que puede

ejercer el material parental en el desarrollo de un suelo, como es el caso de esta propuesta de investigación.

- Clima: los componentes principales son la humedad y la temperatura. La efectividad de la humedad depende de la intensidad de las precipitaciones, de la variación estacional de las precipitaciones, la evapotranspiración, pendiente del terreno, y la permeabilidad del material parental. La temperatura varía con la latitud y la altitud y afecta la velocidad de las reacciones de meteorización y los procesos biológicos que ocurren en el suelo. Si la humedad es suficiente para que ocurran reacciones de hidrólisis, pero no para lixiviar los iones, puede ocurrir la precipitación de sales solubles en la superficie a diferentes profundidades.

- Organismos: Estos juegan un papel importante en los procesos que ocurren en el sistema suelo. Las raíces delgadas y abundantes de las hierbas aseguran una suficiente incorporación de materia orgánica al suelo, generando un horizonte A grueso y oscuro.

- Relieve: pequeñas variaciones del relieve pueden ser importantes en la susceptibilidad a la erosión o el drenaje de los suelos. En pendiente empinadas los suelos suelen desarrollarse en menor proporción que en pendientes con menor inclinación, como resultado los suelos son delgados o a veces hasta inexistentes. En estos casos, la cantidad de agua que penetra en los suelos es pequeña, ya que lo que domina en este medio es la escorrentía sobre la infiltración. Lo contrario sucede cuando las pendientes son menos abruptas, el desarrollo de suelo es favorecido, ya que se puede lograr un buen drenaje, erosión mínima con una suficiente infiltración.

- Tiempo: controla el desarrollo y permite establecer relativamente la duración de los procesos que ocurren en el sistema suelo y de allí conocer si un suelo es bien desarrollado o poco desarrollado.

- Actividad antropogénica: se propone un sexto y último factor que es el hombre. Los suelos antropogénicos incluyen cambios en la clase de suelos, nuevos horizontes diagnóstico, nuevos materiales parentales, perturbaciones profundas en el suelo, cambios en el suelo superficial y cambios de paisaje.

Suelos desarrollados sobre rocas carbonáticas

Este tipo de suelo es un claro ejemplo del control que ejerce el material parental en el desarrollo del suelo. (Birkenland, 1999).

A continuación se mencionan 5 hipótesis propuestas para la formación de este tipo de suelos: la primera propone que los suelos se forman por la acumulación de residuos insolubles originados desde la roca carbonática infrayacente; la segunda se relaciona con los suelos formados por procesos de disolución, reemplazo, precipitación e infiltración de la roca carbonática infrayacente; la tercera plantea la acumulación de arcillas en superficies bajas de rocas carbonáticas transportadas desde posiciones topográficas altas; la cuarta tiene que ver con la meteorización de cenizas volcánicas las cuales son depositadas en la superficie de las rocas carbonáticas y la quinta propone la formación de suelos debido a la meteorización de sedimentos finos eólicos originados en regiones distantes. (Birkenland, 1999., Ji *et al.*, 2004).

Entre los productos de la meteorización se tienen los minerales primarios, especies solubles, minerales secundarios (neoformados) y ácidos orgánicos.

A continuación se presentará una breve explicación sobre algunos de los minerales neoformados como lo son las arcillas, las cuales son de interés en el presente trabajo, así como de los minerales pesados.

Arcillas

Los minerales de arcilla aparecen en la corteza terrestre como resultado de la meteorización. Estos minerales secundarios o neoformados, típicos del ambiente de meteorización, producto de las diferentes reacciones (hidrólisis, hidratación, oxido-reducción, disolución, quelatación), que promueven los agentes de meteorización química sobre los minerales originales de la roca sometida a meteorización.

Los minerales de arcilla forman uno de los grupos más grandes y altamente diversificados de minerales. Según Faure (1991), la mayoría de los minerales de arcilla son aluminosilicatos que cristalizan como filosilicatos y cuya característica es el pequeño tamaño de los cristales (menor de 2 μm), no obstante indica que algunos

minerales de arcilla pueden ser silicatos de Fe o Mg o simplemente no pertenecen al grupo de los filosilicatos.

Estructura de los minerales de arcilla

La estructura de los minerales de arcilla esta constituida por una lámina tetraédrica de siloxano, cuya unidad básica es $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$. Los tetraedros se ubican compartiendo sus tres oxígenos en un plano. El cuarto oxígeno de cada tetraedro apunta hacia el mismo lado (oxígeno apical) (fig 1).

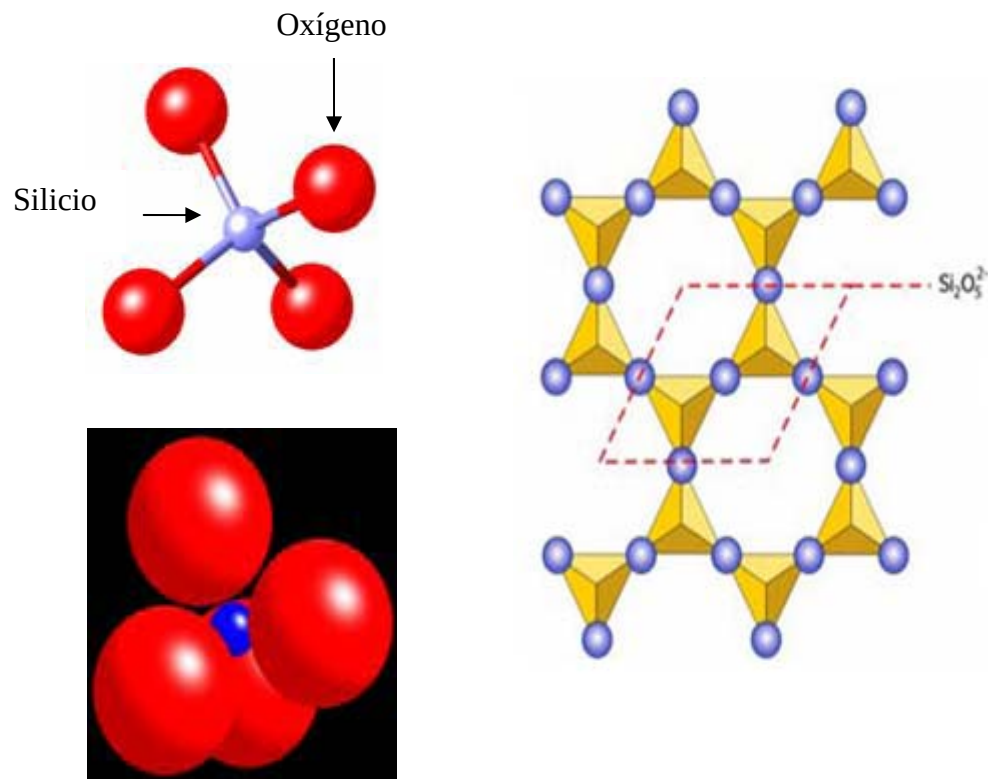


Figura 1: Estructura de los minerales de arcilla.

Clasificación de los minerales de arcilla

Tabla # 3: Clasificación de las arcillas. (Serra,1990).

Grupo	Mineral	Estructura
Kanditas	Caolinita Dickita Nacrita Holloysita Crisotilo	1:1
Illitas	Illita Sericita Damourita Pirofilita Glauconita	2:1
Esmectitas	Montmorillonita Beidellita Nontronite Saponita Sauconita	2:1
Cloritas	Turingita Clinocloro Ripidolita	2:1:1
Septecholorite	Chamosita	1:1
Vermiculitas	Vermiculita	2:1

Los minerales de arcilla laminares presentan como característica principal dos tipos de capas de diferente composición química y coordinación. Según Birkeland (1990), la primera capa, denominada capa tetraédrica (T), presenta el tetraedro de silicio como unidad básica, en donde un ion Si^{+4} se encuentra enlazado compartiendo tres de los cuatro iones de oxígeno y dicha compartición solo ocurre en la base del tetraedro. Por otra parte, la capa (O), presenta una unidad básica que consiste de un arreglo octaédrico de seis iones de oxígeno y/o hidróxido alrededor de un ión central (Al, Fe y Mg).

En los minerales de arcilla laminares, las capas tetraédricas y octaédricas son enlazadas para formar minerales de arcilla de dos capas (T:O), minerales de arcilla de tres capas (T:O:T) y minerales de arcillas interestratificados (que son el resultado de la unión de dos y tres capas).

Birkeland (1999) nombra a los minerales de dos capas de arcilla (1:1) y (2:1) a los de tres capas.

Entre los minerales de arcilla de dos capas se encuentra el grupo de la caolinita, la cual es de interés en esta investigación. A continuación se presenta una breve revisión sobre la misma.

Caolinita

La caolinita es una kandita (1:1) dioctaédrica de fórmula simplificada $(\text{Al}_2)(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$. Los cationes tetraédricos son siempre silicio y el sitio octaédrico está ocupado por aluminio. Los oxígenos octaédricos que quedan en la intercapa están protonados (OH) favoreciendo la unión entre capas por puentes de hidrógeno o por fuerzas de Van der Waals. (Fig 2).

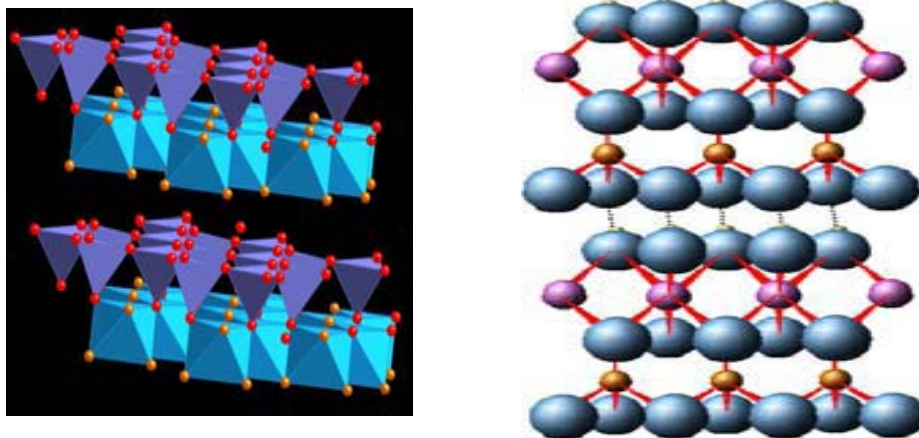


Figura 2: Estructura de la caolinita.

Una de las propiedades mas importantes de las arcillas es la capacidad de intercambio catiónico. Este fenómeno, le confiere a las arcillas un alto poder en la remediación de suelos y aguas, así como también en catálisis.

Investigaciones recientes han estudiado la incorporación de titanio en la caolinita, sustituyendo al aluminio en la estructura de ésta. Dichos estudios han sido bastante satisfactorios e indican que la naturaleza y concentración de titanio en caolinitas tiene implicaciones tecnológicas en la calidad de la materia prima para las cerámicas, papel, plástico, rellenos y pinturas industriales. (Shoval *et al.*, 2008).

Desde el punto de vista de esta investigación hay indicio de que las arcillas presentes en los suelos de Guacuripia han incorporando este elemento (Godoy, 2008). Si este Ti proviene de la roca, estas arcillas podrían ser un indicador importante de la relación mármol dolomítico-suelo.

Minerales pesados

Boggs (1992) define los minerales pesados operacionalmente, como aquellos minerales que poseen una gravedad específica mayor de $2,9 \text{ g/cm}^3$. Los minerales pesados se clasifican en dos grupos de acuerdo a su origen: los alogénicos, los cuales son producto de la meteorización y transporte de rocas ígneas, sedimentarias o metamórficas y los

autigénicos, formados *in situ*, asociados a las condiciones ambientales. (Mange y Maruel 1992, tomado de Alfonzo 2008).

Actualmente el estudio de minerales pesados ha cobrado importancia, ya que son utilizados en estudios de proveniencia y además sirven para definir provincias petrográficas e identificar áreas fuentes. (Krynine *et al.*, 1946, citado por Cardona *et al.*, 2004).

El análisis textural de los minerales pesados permite diferenciar áreas fuentes claramente y contribuye a un conocimiento más profundo de las diferentes etapas texturales de un grano. (Cardona *et al.*, 2004).

Siguiendo la línea de este tipo de investigaciones se ha logrado plantear que efectivamente, el estudio de la superficie textural de los granos de minerales pesados pueden ser usadas para estudios de proveniencia porque, primero, esto ayuda a una mejor identificación y diferenciación de las áreas fuentes y, segundo, esto puede proporcionar un conocimiento mas detallado sobre el origen de los granos.

Factores que afectan la abundancia relativa de los minerales pesados:

- 1) Concentración de minerales pesados en la roca fuente: dependiendo de la concentración de éstos en la roca fuente, existirá una mayor o menor disponibilidad de los mismos en los sedimentos generados por los procesos de meteorización y transporte. (Morton y Hallsworth, 1994).

Tabla # 4: Roca fuente con su respectiva asociación de minerales pesados. (Boggs, 1992).

Roca fuente	Asociación
Rocas ígneas ácidas	Apatito, biotita, brookita, hornablenda, monacita, rutilo, titanita, turmalina, circón.
Rocas graníticas pegmatíticas	Casiterita, dumortierita, fluorita, granate, monacita, moscovita, topacio, turmalina, wolframita, xenotima.
Rocas ígneas básicas	Augita, cromita, diópsido, hipersteno, ilmenita, magnetita, olivino, picotita, pleonaste.
Roca producto de metamorfismo de contacto	Andalucita, chondrodita, corindón, granate, flogopita, estaurolita, topacio, vesuvianita, wollastonita, zoicita.
Rocas producto de metamorfismo dinamo-termal	Andalucita, cloritoide, epidota, granate, glaucofana, cianita, sillimanita, estaurolita, titanita, zoicita-clinozoicita.
Sedimentos re-trabajados	Barita, menas de hierro, leucoxeno, rutilo, turmalina (granos redondeados), circón (granos redondeados).

2) La Meteorización: esta afecta la abundancia relativa de los minerales pesados, en el caso de que el sedimento sea transportado. Después de que los minerales pierdan sus características originales debido a la meteorización, se genera un cambio de mineralogía presente en los sedimentos. Por ende, la relación de los minerales pesados, respecto a los que están en la roca fuente también varía. (Morton y Hallsworth, 1994).

3) La abrasión mecánica: esta afecta la abundancia relativa una vez que los minerales son incorporados al sistema de transporte. El tamaño, la redondez y fracturamiento del grano son las características mas afectadas. (Morton, 1999).

Tabla # 5: Estabilidad de los minerales pesados frente a la abrasión mecánica. (Tomado de Morton y Hallsworth, 1999).

Freise (1931)	Thiel (1945)	Dietz (1973)
Monacita		
Diópsido		
Andalucita		
Olivino		
Cianita	Cianita	
	Augita	
	Apatito	
	Ortopiroxeno	
		Turmalina
		Estaurolita
	Rutilo	Rutilo
	Anfibol cálcico	
Circón	Circón	
Apatito		
Epidota	Epidota	
Granate	Granate	Granate
Topacio		
	Titanita	
		Cianita
		Circón
Augita		
Estaurolita	Estaurolita	
Rutilo		
Espinela		
Espinela de cromo		
Corindón		
Turmalina	Turmalina	

4) Comportamiento hidráulico: éste incide según el tamaño, forma y densidad de los granos. Este comportamiento hidráulico tiene influencia sobre la asociación de los minerales pesados en los sedimentos. Por ejemplo, los minerales de hábito micáceo se encontraran junto con los minerales más pequeños ó livianos, debido a su facilidad de mantenerse en suspensión. (Morton y Hallsworth, 1994).

5) Descomposición química: esta ocurre una vez que los sedimentos ya han sido depositados. Esta descomposición ocurre durante la diagénesis, en donde los minerales cambian sus características originales al ocurrir la disolución de los mismos. Esto puede ser causado por aguas meteóricas que percolan en el ambiente de depositación, o el agua expulsada de los poros del sedimento, debido a la compactación del mismo. (Morton y Hallsworth, 1994).

Cuando incrementa el soterramiento de los sedimentos, aumenta la temperatura, provocando una disminución en la estabilidad química de los minerales pesados, generando una pérdida completa o parcial de los mismos. (Morton y Hallsworth, 1994).

ANTECEDENTES

La zona de Guacuripia fue estudiada en el año 1953 por Morrison, donde se elaboró un mapa geológico de la zona, con la descripción de las diferentes asociaciones litológicas en el área. El mármol dolomítico se muestra como una de las litologías presentes y ésta se encuentra localizada en el este de la región hasta el río Curipaima al noreste del pueblo El Palmar.

El origen de dicha litología se determinó debido a varias observaciones y se planteó que el cuerpo de roca originalmente correspondía a una secuencia sedimentaria que posteriormente fue sujeta a un moderado metamorfismo termal. El contacto inferior del mármol no fue encontrado, mientras que el superior corresponde a un contacto concordante con esquistos hornbléndicos. (Morrison, 1953). Se estableció una relación entre las litologías encontradas con las acumulaciones de manganeso observadas a lo largo de toda la región, colocando a la serie de esquistos hornbléndicos como principal precursor o posible protomena de dicha acumulación.

El siguiente trabajo se llevó a cabo por Drovenick *et al.* (1967), el cual estuvo basado en el estudio de las rocas, condiciones estructurales y tipos de afloramientos de las menas manganesíferas. A diferencia de Morrison (1953) establecen litologías manganeso silicatadas y sedimentos químicos como posibles protomenas basándose en la presencia de granate rico en manganeso; pero la asociación de las menas con el mármol dolomítico y con las cuarcitas ferruginosas no se logró establecer en ninguno de los dos trabajos. Sin embargo, estos trabajos permitieron establecer dos tipos de protomenas: rocas manganeso-silicatadas (gonditas, rocas rhodonítico-espesartinas, esquistos cuarzo biotíticos con grafito y granate espesartina) y sedimentos químicos, correspondientes a las cuarcitas ferruginosas al mármol dolomítico.

Veizer *et al.* (1977) realizaron estudios de la composición de las rocas carbonáticas con respecto a la edad de las mismas, los autores se plantearon que existe una variación en las proporciones de $\text{Fe}_{\text{total}}/\text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{Fe}^{+2}/\text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{MnO}/\text{Fe}_{\text{total}}$; MgO/CaO disminuyendo desde el Arqueano al Cenozoico. Establecen que la distribución de Fe es muy homogénea por lo que los elementos Ca, Mg, Fe y Mn están presentes principalmente en la estructura cristalina de las calcitas y dolomitas, ya que el Fe debe sustituir al Mg^{2+} y Ca^{2+} en la estructura cristalina, mientras que para el Mn plantean que forman un sistema de sustitución isomórfica junto al Fe. Para la distribución del Sr, aseveran que la concentración para calcita es dos veces mayor que para las dolomitas. Estos autores, basados en la mineralogía, atributos químicos e isotópicos, dividen a los carbonatos en dos poblaciones: en primer lugar una serie de dolomita-brunerita ferrosa, restringida a extensas zonas de falla y, en segundo lugar, una serie de calcita-ferrosa dolomítica-siderita asociada a los halos de alteración de extensión regional.

Basado en esto, el mármol dolomítico de Guacuripia parece estar asociado a la primera población, por presentar altas concentraciones de hierro y estar muy cercano a una gran zona de falla.

Vital y Stattegger (2000) realizaron un estudio sobre los elementos mayoritarios y trazas presentes en sedimentos de la zona más baja del río Amazonas, en donde se analizaron los elementos mayoritarios en los minerales de arcilla y los elementos traza

en los minerales pesados. El uso de ambas fracciones (arcillas y minerales pesados) permitió establecer la procedencia de los sedimentos.

Cardona *et al.*, (2004) realizaron un estudio basado en las texturas de la superficie de minerales pesados provenientes de las cordilleras Béticas, España. Estos autores concluyen que este tipo de investigación puede perfeccionar y complementar estudios de proveniencia y evolución de sedimentos. Además, permiten no solo confirmar áreas fuentes, sino que también aclara diversos procesos que han afectado a los granos minerales una vez liberados de su roca fuente hasta su depositación final.

Fernández (2006) analizó la concentración de los elementos mayoritarios (Ca, Mg, Fe, Mn, Na y K) en un conjunto de muestras del mármol fresco, meteorizado y de los suelos, logrando establecer la distribución de elementos químicos mayoritarios en estos materiales, lo que permitió describir la ruta de migración de los elementos durante la meteorización de estas rocas y también discutió la posible relación del mármol dolomítico con las menas manganesíferas. Este autor concluye que en la fase carbonática se observó una disminución relativa en la concentración de los elementos Ca, Mg, Fe y Mg, siendo lixiviados de la dolomita a medida que avanza la meteorización. Un resultado importante es que este autor establece un orden en el porcentaje de retención para los elementos en estudio, en función de la movilidad de cada elemento cuando se compara con el Fe (elemento inmóvil). Encontrando el siguiente orden: $Fe > Mn > K > Na > Mg > Ca$.

Saavedra (2007) estudió la distribución de otra serie de elementos químicos mayoritarios, minoritarios y trazas (Ca, Mg, Fe, Mn, Al, Si, Sr, Ti, Zr, Ni, y U), en el mármol fresco, meteorizado y en los suelos, estableciendo la composición química y mineralógica del mármol dolomítico así como determinar las características geoquímicas de la roca y la posible ruta de los elementos durante el proceso de migración. Sus resultados indicaron que los elementos como Ca, Mg, Fe, Mn, Sr y U están asociados a la fracción carbonática, mientras que en el residuo insoluble se encuentran los elementos: Si, Al, Ti, Zr y Ni. Sus resultados indican que durante el proceso de alteración del mármol se generan materiales enriquecidos en Fe, Mn, Si, Al,

Ti y Zr y que tanto el Ca como el Mg son retenidos en etapas intermedias de alteración y posteriormente son lixiviados del sistema.

Godoy (2008) estudió la distribución vertical de un conjunto de elementos químicos (Ca, Mg, Fe, Mn, Al, Si, Sr, Ti, Ba, Rb, Co, Cu, Ni, Pb y Zn), así como la mineralogía, en uno de los relictos de los horizontes manganesíferos aflorantes en la región. Sus resultados señalan que la concentración de los elementos Fe, Co, Al y Ti a lo largo del primer perfil siguen una tendencia a disminuir desde la superficie hacia la roca fresca, hasta llegar a una concentración muy similar a la del residuo insoluble obtenido de la roca dolomítica. Las concentraciones de los mismos elementos en el probable saprolito del suelo presentan un comportamiento anómalo, sin embargo, señala que esto puede ser atribuido a un enriquecimiento relativo de estos elementos en dicho material. Por último concluye que la composición del mármol dolomítico de Guacuripia no es mineralógicamente uniforme a lo largo de toda la formación.

Shoval *et al.* (2008) realizaron estudios sobre la ocurrencia de titanio en caolinitas, a través de espectroscopia Raman. Estos autores indican que dependiendo de las concentraciones de titanio, este se encuentra sustituyendo al aluminio en la capa octaédrica de la caolinita o como mineral anatasa. Indican que el contenido de titanio en caolinitas, tiene implicaciones tecnológicas en la calidad de la materia prima para las cerámicas, papel, plástico, rellenos y pinturas industriales.

Geología regional

El escudo de Guayana constituye el 45% de la superficie territorial de Venezuela (423.000 Km²). Según González *et al.*, (1980) tiene forma oval y su expresión septentrional se encuentra en Venezuela al sur del curso del río Orinoco, mientras que su parte meridional se adentra en Colombia, Brasil, Guyana, Surinam y Guayana Francesa.

El escudo de Guayana está constituido principalmente por las rocas más antiguas en la geocronología del territorio venezolano (Precámbrico Inferior), entre las cuales las de más edad están profundamente metamorfizadas e inyectadas por ígneas preferentemente ácidas, en estructuras complejas. En la parte venezolana comprende

rocas arqueozóicas y proterozóicas de muy diversas litologías, alteradas en mayor o menor escala durante una serie de episodios geotectónicos. (González *et al.*, 1980).

Las rocas más antiguas como, 3,41 Ga, registran una evolución geotectónica similar a los otros escudos precámbricos en el mundo, con al menos tres rupturas de supercontinentes por lo que se considera que forma parte del cratón amazónico del Precámbrico de Suramérica. (González *et al.*, 1980).

En base a caracteres petrológicos y tectónicos Menéndez (1968), citado por González *et al.* (1980), dividió el escudo en cuatro provincias conocidas como Imataca, Pastora, Cuchivero y Roraima. Es la región minera por excelencia, con placeres auríferos y diamantíferos y grandes reservas de hierro.

Complejo de Imataca

Las rocas que componen dicho complejo afloran en la parte norte del Estado Bolívar, al este del río Caura y paralelamente al río Orinoco hasta penetrar en el territorio Delta Amacuro y hasta la fecha representan las rocas más antiguas conocidas en la parte norte del escudo. Esta área forma un cinturón en sentido NE-SO de unos 510 km de longitud.

La litología característica del complejo son gneises félsicos y máficos intercalados con capas de cuarcitas ferruginosas y cuerpos delgados interestratificados de rocas graníticas. En el área de Guacuripia, entre Upata y El Palmar existen desarrollos delgados de mármol dolomítico. En todo el complejo las rocas leucocráticas predominan y constituyen el 80% de la unidad, los gneises máficos constituyen el 10% de la secuencia y el resto lo componen los gneises graníticos y escasas anfibolitas. (González *et al.*, 1980).

En la región de Los Indios-El Pilar, Dougan (1972), citado por González *et al.* (1980), divide al Complejo de Imataca en dos partes de acuerdo a la presencia o no de ortopiroxeno y delimita una isograda metamórfica entre ambas. Los gneises máficos y félsicos con ortopiroxeno los clasifica como granulitas máficas y félsicas

respectivamente y las rocas que no contienen ortopiroxeno los llamó gneises graníticos y anfibolitas.

Otras litologías presentes incluyen formaciones de hierro laminadas o bandeadas, con cuarzo-magnetita y cuarzo-magnetita-ortopiroxeno. Estas formaciones u horizontes silico-ferruginosos fueron denominadas por Chase (1965) en González *et al.*, (1980) para designar las rocas metamórficas derivadas de sedimentos químicos según la definición de James (1854) en González *et al.*, (1980). Estas afloran en unidades estratigráficas bien delimitadas, alternándose con unidades compuestas de granulitas félsicas y máficas. Localmente, las bandas individuales son gradacionales a lo largo del rumbo, desde la roca bien laminada a roca no laminada gruesamente cristalina. Estas características pueden reflejar diferencias primarias de origen sedimentario o bien el resultado de algún proceso de cristalización metamórfica. (González *et al.*, 1980).

Todas las litologías del complejo de Imataca en la región cercana a Cerro Bolívar aparecen en concordancia. Kalliokoski (1965) considera a Imataca como el basamento sobre el cual se depositó la unidad Carichapo-Pastora. (González *et al.*, 1980).

Montgomery *et al.*, (1977) señalan que la edad del protolito de Imataca ha sido estimada mediante determinaciones radiométricas por los métodos Rb/Sr y U/Pb en roca total, como correspondiente a 3500-3600 m.a. El Complejo de Imataca ha sufrido varios períodos orogénicos definidos mediante determinaciones radiométricas en diversas muestras a diferentes niveles de la secuencia. Los principales eventos están marcados en las rocas de Imataca en alrededor de 2700 m.a, en gneises y migmatitas de tipo La Ceiba y alrededor de 2100 m.a en un conjunto de pequeños plutones graníticos expuestos principalmente a lo largo del borde norte de la región de afloramientos de Imataca. (González *et al.*, 1980).

Geología local

La Formación Guacuripia fue descrita por Morrison (1953) con el nombre mármol dolomítico, considerada como miembro del Grupo Imataca. En 1956, el mismo autor utiliza el nombre de Formación Guacuripia para designar la unidad de mármol

dolomítico expuesta en las colinas con rumbo este-oeste, que incluyen los cerros Pando, Lindero, Jiménez; Hacha y Guacuripia, estado Bolívar.

La formación consiste de mármol dolomítico de color, textura y composición muy uniformes en toda su zona conocida de afloramientos, característica que indica la pureza de la roca. Según Bellizzia (1953), citado por Morrison (1953), la roca, totalmente recrystalizada, es de color gris azulado claro a medio y brillo perlino; al microscopio exhibe textura granoblástica gruesa, bien definida, con cristales de calcita en agregados gruesos (10%) y dolomita como mineral dominante (85%), en cristales anhedrales y subhedrales bien desarrollados; como minerales accesorios se presentan forsterita, flogopita, actinolita, tremolita y muscovita (3%); la forsterita y tremolita-actinolita, no obstante su carácter accesorio, en algunas secciones sobrepasa el 10%. La meteorización produce óxidos de hierro y manganeso. Se desconoce el espesor total. Según Morrison (1953), la sección mejor expuesta aflora en el extremo este del cerro Hacha en un farallón de 60 metros; sin embargo, en el río Guanaraparo se han medido unos 85 metros de espesor.

La unidad infrayace discordantemente a esquistos hornbléndicos, observándose el contacto en varios pozos de prospección en el cerro Hacha, sin angularidad ni gradación entre dolomita y esquistos, lo cual sugiere una posible discordancia paralela. No se ha observado el contacto inferior, pero las relaciones estructurales y estratigráficas en las inmediaciones de los cerros Hacha y Guacuripia, indican un buzamiento abrupto de la foliación del gneis infrayacente, en contraste con la foliación horizontal del mármol, por lo cual se presume un contacto discordante entre ambos, según (Drovenick *et al.*, 1967).

La formación ocupa una extensión geográfica a lo largo de la cadena de colinas Este-Oeste que incluye los cerros Pando, Lindero, Jiménez, Hacha y Guacuripia, desde el río Curipiaima cerca del poblado de El Palmar, en dirección oeste hasta unos 3 kilómetros del cerro Peluca, situado unos 20 kilómetros al este de Upata.

Respecto a la edad, es muy probable que pertenezca al Precámbrico Temprano, base de la inclusión de la formación en la sección de Imataca por Morrison *et al.*, 1953).

En cuanto al ambiente tectónico y petrogénesis de la formación, Morrison (1953), señala que es muy probable que el mármol dolomítico haya sido originalmente un sedimento sujeto a moderado metamorfismo termal, el cual motivó recristalización completa.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

A continuación se presenta la metodología experimental llevada a cabo para el desarrollo de este proyecto, será detallado el tratamiento físico y químico de las muestras, así como los análisis químicos realizados, para el logro de los objetivos planteados.

Tratamiento físico de las muestras

Las muestras de rocas fueron pulverizadas en un equipo shaterbox a tiempos cortos, a fin de obtener un material lo suficientemente homogéneo pero sin llegar a tamaños tan finos que puedan afectar la textura y morfología de los granos minerales. Por otro lado, las muestras de suelo fueron disgregadas hasta obtener un material homogéneo.

Para la separación de los minerales pesados tanto del suelo como de la roca el tamiz utilizado fue el correspondiente a 35-60 mallas (250-500 μm), mientras que para la separación de los minerales de arcilla se utilizó el tamiz correspondiente a 325 mallas (44 μm).

Tratamiento químico de las muestras

El tratamiento químico solo se ejecutó para el caso de la muestra de roca. Este consistió en tomar una porción de muestra (100 g) y someter a digestión parcial con HCl 4 M. Por cada 100g de roca se necesitaron aproximadamente 500 mL de ácido clorhídrico y la cantidad total de roca tratada fue de 700 g. Dicha digestión permaneció en agitación constante durante dos horas y se dejó en contacto con el ácido para asegurar la disolución de toda la fase carbonática durante un período de 48 horas. Seguidamente, con un embudo tallo corto y papel de filtro Advatec N° 5B se filtró la disolución ácida. De esta forma se obtuvo la disolución de la fase carbonática y por otro lado el residuo insoluble, el cual es objeto de este estudio.

Una vez obtenidos ambos materiales, las muestras de suelo y el residuo insoluble obtenido de la roca carbonática, se procedió a separar las fracciones de interés, en este caso la fracción de los minerales de arcilla y los minerales pesados. A continuación se describen los métodos utilizados para la separación de ambas fases minerales:

Separación de los minerales de arcilla

Se utilizó el método de pipeteo Galehouse (1971), que es uno de los métodos más utilizado en la separación de arcillas.

Este método consiste en preparar una suspensión acuosa del material contentivo de la fase arcillosa, preferiblemente en recipientes cilíndricos donde la altura "h" de la columna de agua sea mucho mayor que su diámetro, con el propósito de tener una longitud apreciable de caída de las partículas, para luego tomar sucesivamente una cantidad fija de suspensión por medio de una pipeta graduada, a una profundidad "P" determinada para cada extracción, al cabo de un tiempo "t". Las partículas extraídas tendrán una velocidad de caída inferior o igual a h/t . En la siguiente tabla se muestran los datos de profundidad y tiempo sugeridos para las partículas con un diámetro de 9 hasta 11 ϕ , que corresponden a las arcillas, fracción de interés de este trabajo.

Tabla # 6: Distribuciones granulométricas en función del t y P. (Tomado de Galehouse, 1971).

Dm en ϕ	Dm en μm	P (cm)	Tiempo transcurrido para la retirada de las muestras en h ,m y s									
			18°	19°	20°	21°	22°	23°	24°	25°	26°	27°
9.0	1.95	5	4h16m	4h9m	4h3m	3h58m	3h52m	3h46m	3h41m	3h36m	3h31m	3h27m
10.0	0.98	5	17h3m	16h38m	16h14m	15h50m	15h28m	15h6m	14h45m	14h25m	14h5m	13h46m
11.0	0.49	5	68h14m	66h32m	63h54m	63h20m	61h50m	60h23m	58h59m	57h38m	56h20m	55h5m

Dm: diámetro; P: profundidad; t: tiempo.

El volumen de extracción (20 mL) se considera suficiente para colectar la fracción de arcilla correspondiente, evitando la mezcla con otros tamaños de partículas. Los tiempos y las profundidades de extracción corresponden a valores experimentales de la ley de Stokes.

Dicho método se empleó tanto para la separación de los minerales de arcilla en los suelos como en el residuo insoluble. Se preparó la suspensión acuosa del material contentivo de la fase arcillosa tomando porciones de 15 g de suelos y agregándolos en un cilindro graduado de 1000 mL cada. Posteriormente, se esperó el tiempo necesario para comenzar las extracciones; habiendo realizado previamente varios ensayos con la finalidad de encontrar el mejor tiempo y profundidad en los cuales la cantidad de arcilla extraída fuese suficiente para llevar a cabo los análisis químicos de manera satisfactoria. El tiempo óptimo para obtener la mayor cantidad de arcilla correspondió a 3h con 30min, cabe destacar que se realizó una sola extracción de los primeros 15cm en los cuales se encuentran los tres tamaños que corresponden a las arcillas (9 hasta 11Ø), ya que al realizar los ensayos y hacer estas extracciones por separado la cantidad de arcilla obtenida era casi inexistente. Se colocó un total de 100g de suelos y la cantidad obtenida de arcilla proveniente de este material fue de 1,08g, lo que representa el 1,08%.

El mismo procedimiento fue aplicado al residuo insoluble del mármol dolomítico. Para el cual se obtuvieron resultados idénticos a los obtenidos para los suelos en cuanto a tiempo y altura para la extracción. Se colocó un total de 75g de residuo insoluble y la cantidad de arcillas obtenidas de este material fue de 1,70g, lo que representa el 2,27%.

Separación de los minerales pesados

Para la separación de los minerales pesados se utilizó el método hidrodinámico de elutriación, el cual permitió separar los minerales pesados, de acuerdo a su densidad y a la forma que estos presentan, de modo tal, que el sistema actuase de manera similar a los sistemas naturales.

En el mismo, una corriente ascendente del fluido se regula de forma tal que permita la sedimentación de los minerales pesados y el arrastre de minerales livianos de la

muestra que se desea separar. El fluido o medio de suspensión de la muestra es el agua (Herrera, 2004).

Las muestras de suelo y el residuo insoluble se pasaron por este dispositivo con el fin de separar los minerales pesados que constituyen a ambas muestras. El total de muestras de suelo pasadas fue de seis con un tamaño comprendido entre 35-60 mallas (250-500 μm) (tabla N° 7). Respecto al residuo insoluble solo se proceso una muestra de roca carbonática, la cual fue colectada infrayacente a los suelos estudiados. La cantidad de residuo insoluble fue de 77,89 g y la cantidad de minerales pesados obtenidos fue de 2,29 g, lo que representa el 2,94 % del residuo total.

Tabla N° 7: Separación de minerales pesados (suelos)

Muestra	Peso muestra (g)	Minerales pesados (g)	%
Magogra 14-2	62,66	5,56	8,87
Magogra 14-3	150,17	16,56	11,02
Magogra 14-4	94,64	1,38	1,46
Magogra 14-5	113,88	9,23	8,11
Magogra 14-6	92,46	6,79	7,34
Magogra 14-7	44,05	7,87	17,88

Análisis de las muestras

Las muestras fueron analizadas mediante las siguientes técnicas instrumentales:

Difracción de rayos X (DRX)

Los rayos - X son radiaciones electromagnéticas de la misma naturaleza que la luz, pero a una longitud de onda (λ) mucho menor; es decir, bastante más energéticas. Ocupan la región entre los rayos- γ y el U.V. (Skoog *et al.*, 2001).

El método del polvo de difracción de rayos X es el único método analítico capaz de suministrar información cualitativa y semicuantitativa sobre las estructuras cristalinas presentes en una muestra sólida (Skoog *et al.*, 2001).

Estos métodos se basan en el hecho de que cada sustancia cristalina presenta un espectro de difracción único. Así, si se encuentra una igualdad exacta entre el difractograma de una muestra desconocida y el de una sustancia patrón, se puede dar por sentada su identidad cristalina (Skoog *et al.*, 2001).

Para que se cumpla la difracción de rayos X, deben cumplirse dos requisitos: primero, que el espacio entre las capas de átomos debe ser del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación utilizada; y segundo, que los centros de dispersión, átomos o iones, deben estar distribuidos en el espacio de manera regular (Skoog *et al.*, 2001).

Esta técnica fue utilizada con el fin de determinar las fases minerales presentes en las muestras de suelos y roca; para ello se coloca aproximadamente 3 g de muestra bien pulverizados en un porta muestra especial y se introdujo en el equipo. El tiempo de análisis fue de 30 a 45 min por muestra, finalmente se obtuvo un difractograma donde cada señal o pico corresponde a un plano interatómico en el mineral, determinando de esta forma los minerales presentes en cada muestra, por comparación con la base de datos disponibles en el equipo.

El equipo utilizado para realizar los análisis es un difractómetro Bruker-AXS, modelo D8 Advance, equipado con un tubo de cobre ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$) y un monocromador secundario de grafito. Las condiciones de barrido fueron: $2\theta= 2^\circ\text{-}89^\circ$; $Kv= 35 \text{ Kv}$; $A= 25 \text{ mA}$; Velocidad= $1^\circ/\text{min}$.

Microscopía electrónica de barrido (EPMA)

En un microscopio electrónico de barrido se barre, mediante un rastreo programado, la superficie del sólido con un haz de electrones de energía elevada y como consecuencia de ello se producen en la superficie diversos tipos de señales. Estas señales incluyen electrones retrodispersados, secundarios, y Auger; fotones debidos a la fluorescencia de rayos X y otros fotones de diversas energías. Los electrones retrodispersados y secundarios, son en los que se fundamenta el microscopio electrónico de barrido (Skoog et al., 2001).

Algunas de las ventajas de esta técnica son:

- Es una técnica no destructiva.
- Permite determinar la composición química de la muestra.
- A partir de los mapeos elementales permite asociar elementos a fases mineralógicas presentes en la muestra.
- Permite localizar los elementos dentro de la muestra en una región en específica.
- Los espectrómetros de rayos X que posee el EPMA nos permiten identificar y cuantificar con buena resolución los elementos desde el Boro hasta el Uranio.
- El tiempo por análisis es razonablemente corto (entre 1 y 5 minutos) para análisis puntual (max 8 elementos).
- Permite estudiar de manera efectiva la morfología de un mineral en particular, a escalas micrométricas.

Esta técnica fue utilizada con el fin de observar la morfología de los granos minerales presentes tanto en la roca como en los suelos, además de realizar análisis puntuales en dichos granos y por último para realizar mapas de distribución elemental en una muestra de mármol dolomítico constituida por la roca fresca, semialterada, alterada y costra con el fin de ver la distribución y asociación de los elementos durante el proceso de meteorización.

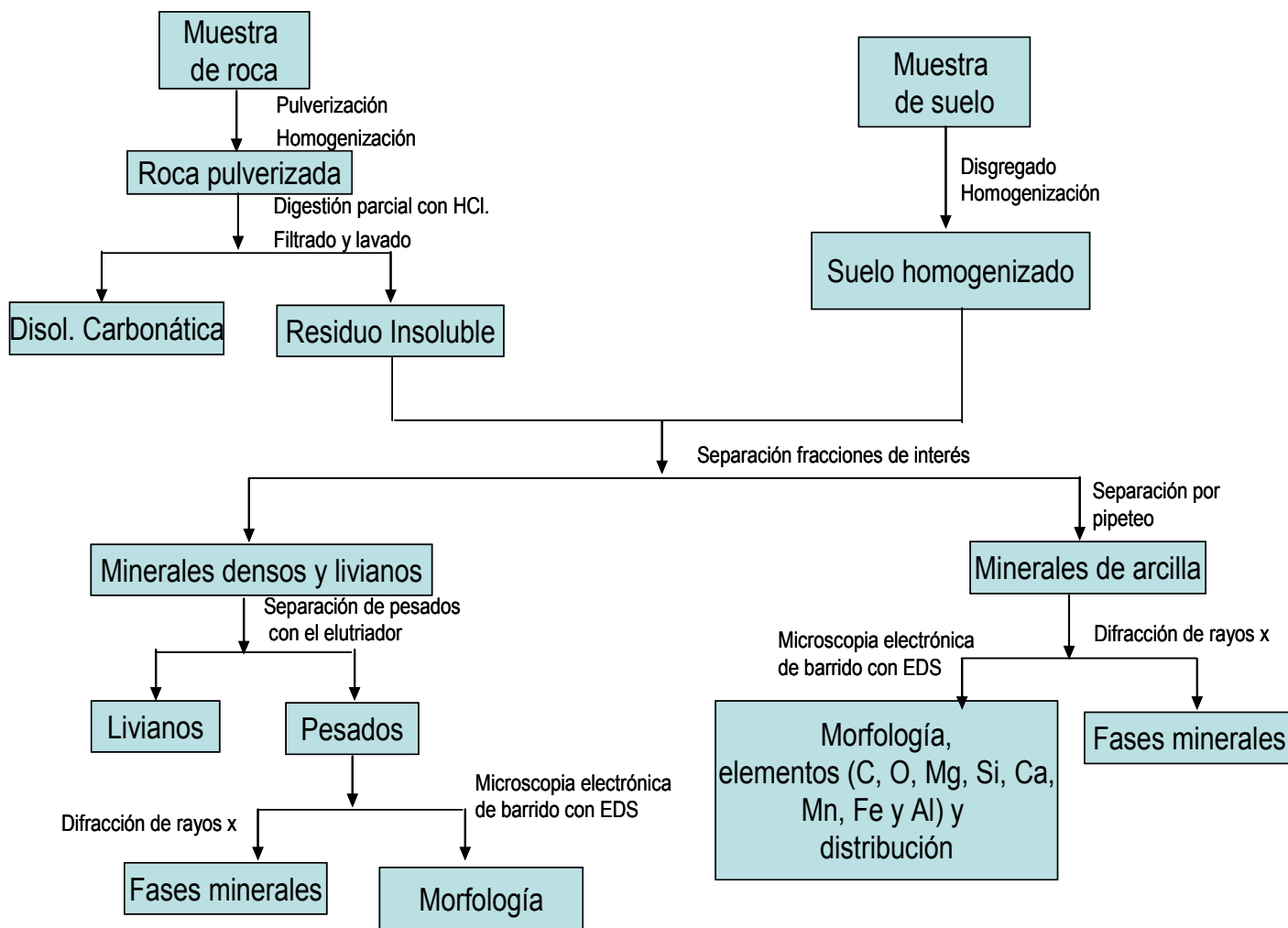


Figura 3: Esquema experimental.

Resultados y discusión

A continuación se presentan los resultados obtenidos en la etapa experimental del presente trabajo de investigación, basados en el análisis físico de seis muestras de suelos y en el análisis químico de una muestras de roca en función de sus minerales pesados y de minerales tamaño arcilla.

La discusión de los resultados esta dividida en cinco secciones: minerales pesados en el residuo insoluble de la roca, minerales pesados en los suelos, fracción liviana de los suelos, minerales tamaño arcilla de los suelos y minerales tamaño arcilla del residuo insoluble. Estos serán descritos en base a los difractogramas obtenidos mediante la técnica de difracción de rayos X y a los resultados obtenidos con la técnica de microscopia electrónica de barrido.

Características físicas del material obtenido

A continuación se describe brevemente las características físicas del material obtenido.

La muestra de mármol dolomítico presenta varias tonalidades desde grises claros hasta colores oscuros, es holocristalina y compacta. En cuanto a los minerales pesados obtenidos a partir del residuo insoluble de dicha roca son más oscuros que el residuo, el cual presentó un color gris uniforme y por último los minerales tamaño arcilla obtenidos a partir del residuo presentan un color marrón oscuro y como característica importante es que son higroscópicas.

Respecto a los suelos se trabajaron cinco muestras de suelos, las cuales fueron colectadas en un perfil laterítico ubicado en la ladera norte de Cerro Abanico, Guacuripia, Edo. Bolívar. Estas fueron nombradas como MAGOGRA y enumeradas desde la 14-1 que corresponde a la parte más superficial del perfil hasta la 14-8.A continuación se describen cada una de estas muestras:

- MAGOGRA 14-1 hasta la 14-4: Son bastantes similares, presentan un color marrón, se encontraban bien sueltas con solo pocos fragmentos y con partículas de unas tonalidades mas claras.

- MAGOGRA 14-5 y 14-6: Presentan un color mas oscuro, mayor cantidad de fragmentos y bien compactos.
- MAGOGRA 14-7 Y 14-8: Ambas son de color gris oscuro, en su mayoría son fragmentos porosos con muy poco material suelto. Representan lo más alterado de todo el perfil de meteorización (costra).

Los minerales pesados obtenidos de los suelos presentan las siguientes características: en cuanto a las formas estas son diversas y en general no presentan un patrón, al contrario la mayoría de los granos son irregulares y se observaron bastante fracturados. Respecto al color evidentemente son oscuros en su totalidad, claramente identificables de los minerales livianos del suelo una vez pasados por el dispositivo hidrodinámico (Fig. 4).

Los minerales tamaño arcilla obtenidos de los suelos son de color marrón oscuro con presencia abundante de pequeñas partículas blanquecinas que corresponden a granos de halita (fig.5)



Figura 4: Minerales pesados y livianos separados por el hidrodinámico de una muestra de suelo.

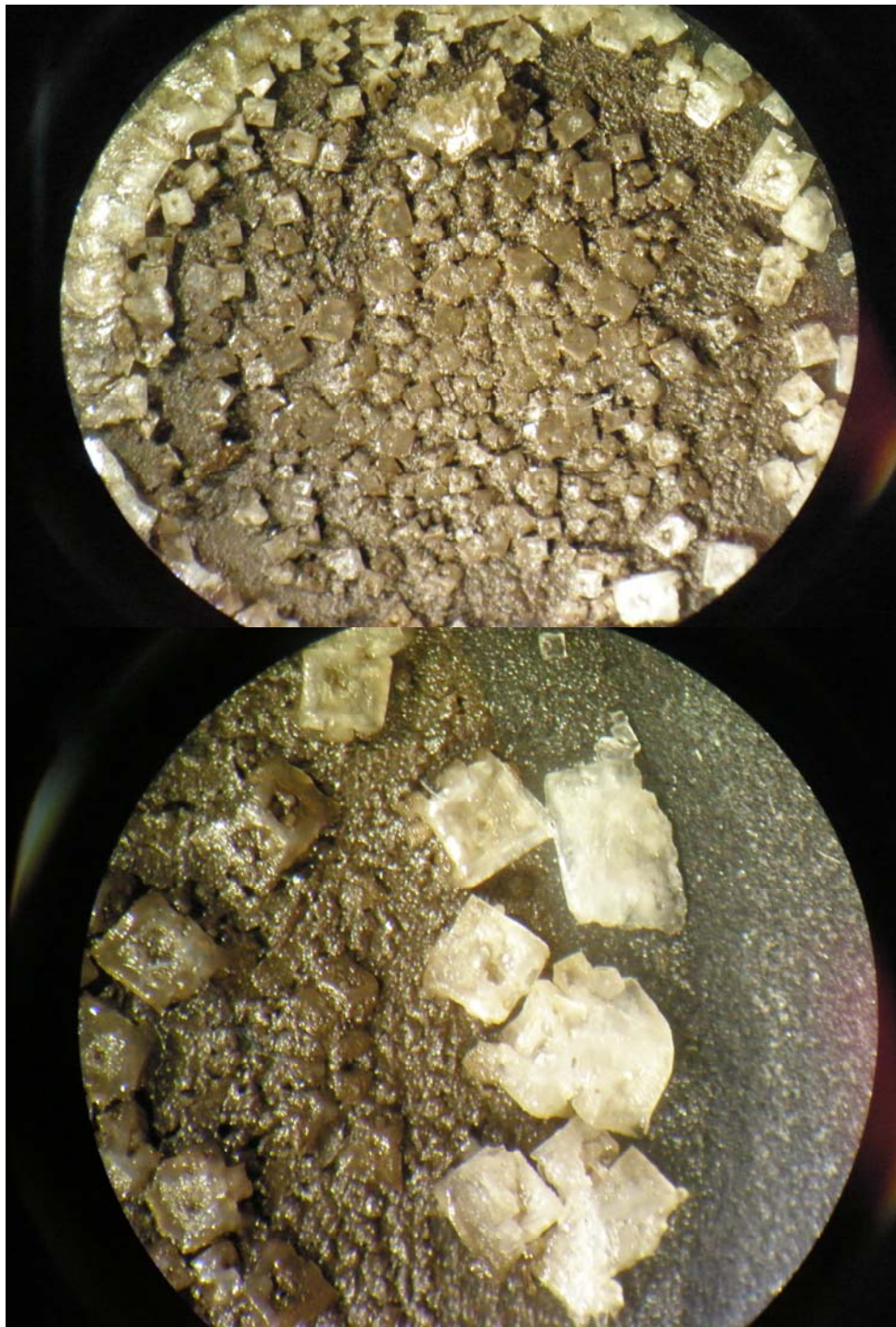


Figura 5: Cristales de halita observados en el material tamaño arcilla separado de los suelos.

Caracterización mineralógica (DRX)

A continuación se presentan las fases minerales identificadas en cada uno de los materiales estudiados:

Minerales pesados en el residuo insoluble de la roca

Los minerales pesados identificados en el residuo insoluble de la roca mediante la técnica de difracción de rayos X corresponden a forsterita, rutilo, actinolita y greenalita (fig 6).

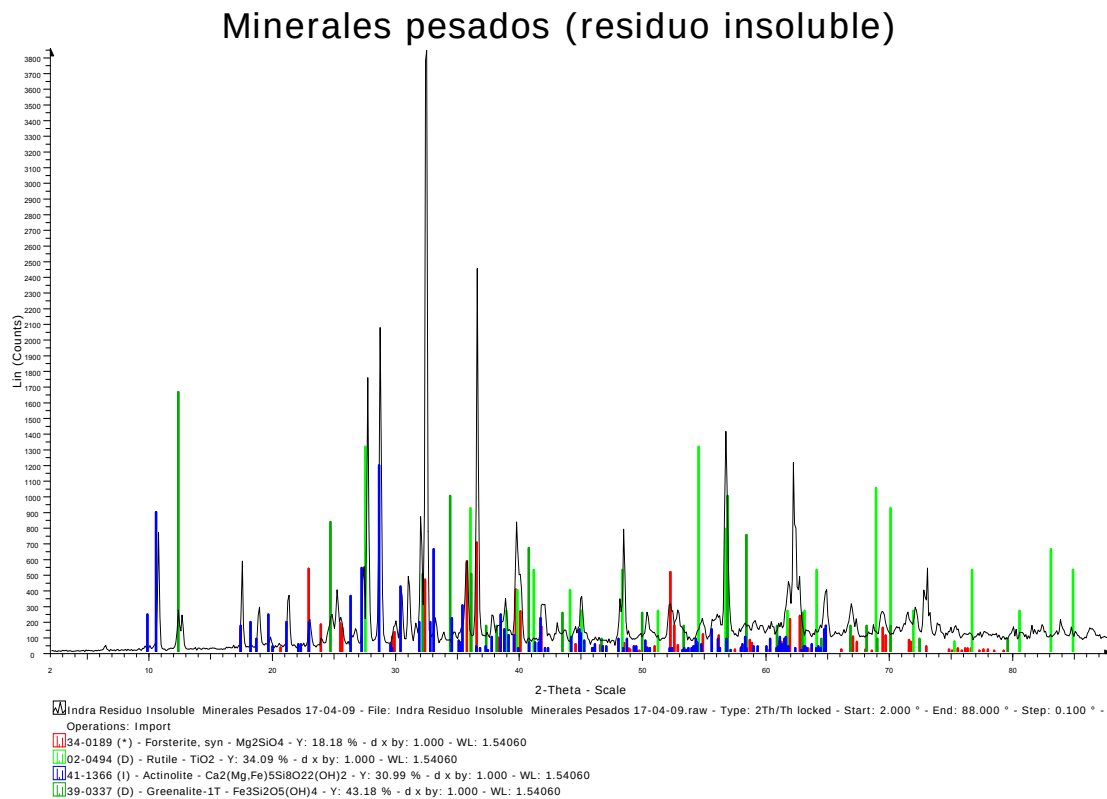


Figura N° 6: Difractograma de los minerales pesados presentes en el residuo insoluble de la roca.

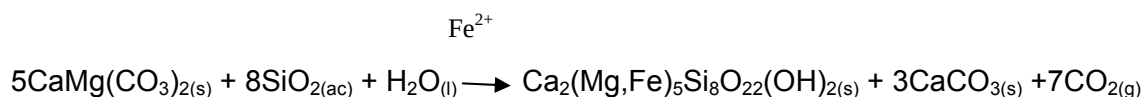
El primer mineral mencionado, la forsterita (Mg_2SiO_4), puede formarse por metamorfismo de contacto o por actividad hidrotermal en rocas carbonáticas. Una reacción probable que indica la formación de este mineral es la siguiente:



En base a esta reacción la forsterita podría tener un origen secundario, siendo en este caso un mineral neoformado producto de la actividad hidrotermal. En el metamorfismo regional ocurre la invasión de fluidos ricos en sílice lo que favorece la formación de este mineral. Estos sistemas son de mayor extensión que el caso del metamorfismo de contacto y la presencia de fracturas, cambios de color y diques silíceos indica, que este proceso pudo haber ocurrido en la zona de estudio.

El rutilo (TiO_2) es un mineral propio de rocas ígneas, su presencia debería estar relacionada con el residuo insoluble presente originalmente en la roca carbonática, ya que no existen evidencias de que este mineral pueda ser formado en ambientes metamórficos o durante la meteorización. (Klein y Hurlbut, 1997). Sobre esta base parte del residuo insoluble en la roca debe tener un origen clástico, y probablemente fue incorporado como sedimento durante la formación de la dolomía, precursora del mármol dolomítico.

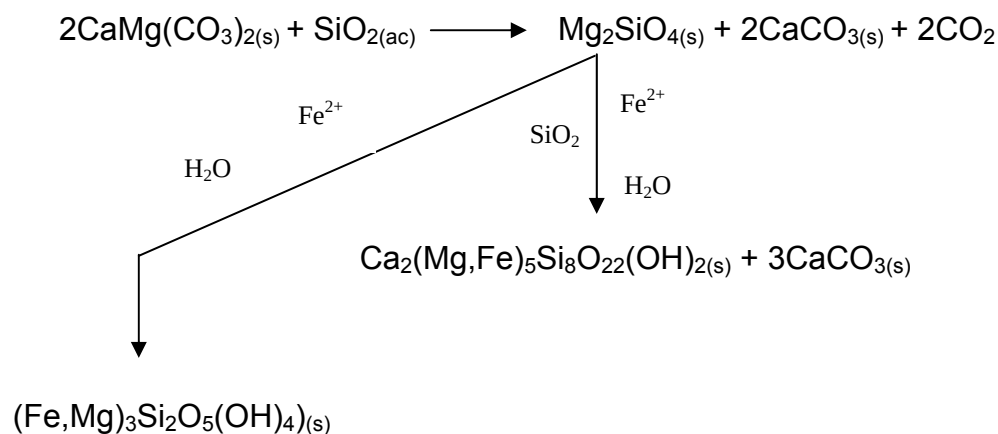
La actinolita ($\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})$) es un anfíbol que pertenece al grupo de la tremolita, se encuentra asociada a calizas dolomíticas metamórficas como es el caso de la litología presente en la zona y se forma de acuerdo a la siguiente reacción:



La greenalita ($\text{Fe,Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) es un análogo rico en hierro de la antigorita, la cual pertenece al grupo de las serpentinas. La serpentina es un mineral común, generalmente presente como producto de alteración de ciertos silicatos magnésicos, especialmente olivino, piroxenos y anfíboles. A partir de la forsterita mineral identificado puede formarse por la siguiente reacción:



En base a estos resultados probablemente durante la evolución del proceso metamórfico de la dolomía de Guacuripia, hasta convertirse en mármol se propone la siguiente secuencia de formación de minerales:



Minerales pesados en los suelos

Todas las muestras de suelo fueron tamizadas hasta obtener un tamaño de arena media, el cual corresponde a 35-60 μm , con el fin de tener homogeneidad en el tamaño de grano de las muestras para lograr una mayor eficiencia en la separación por el método hidrodinámico.

Los minerales pesados identificados en las seis muestras de suelos a través de la técnica de difracción de rayos X fueron los siguientes: goethita, pirolusita, pirita, cuarzo, barita, clorita y groutita (fig. 7, 8, 9 y 10).

La goethita ($\text{FeO}(\text{OH})$) corresponde a un hidróxido de hierro, este mineral indica la alteración de los aluminosilicatos durante el proceso de meteorización. La formación de minerales como la goethita puede darse bajo condiciones de pH básico y Eh oxidantes. (Klein y Hurlbut, 1997)

La pirolusita (MnO_2) se considera como la mena mas corriente de manganeso, pertenece al grupo del rutilo. Se considera como un mineral secundario originado por la

alteración superficial de minerales que contengan manganeso en su estructura y que forman parte de las rocas precursoras de este suelo.

Saavedra (2006), Fernández (2006) y Godoy (2008) indican que tanto el Fe como el Mn en la roca dolomítica se encuentran asociados principalmente a la fracción carbonática, lo cual sugiere que la principal fuente del Fe y Mn precursora de los minerales contentivos de estos elementos son los carbonatos. Una vez debilitada la estructura de los mismos el Fe y Mn liberados son susceptibles de formar óxidos.

Adicionalmente, no se observaron minerales de manganeso en el residuo insoluble proveniente de la roca, lo cual apunta a la misma argumentación, sugiriendo la formación de pirolusita a partir del manganeso liberado a partir de los carbonatos, gracias a los agentes que actúan oxidando al mismo en ambientes superficiales (H_2O y O_2) durante la meteorización de la roca.

La Groutita ($MnO(OH)$) es un hidróxido de manganeso que presenta la misma estructura de la manganita, fue identificada en la muestra de suelo 4 (fig. 9), se encuentra asociados a otros óxidos de manganeso en cavidades formadas por las lluvias. Se altera con frecuencia convirtiéndose en pirolusita, mineral también identificado en los suelos.

La barita ($BaSO_4$) identificada en la muestra de suelo 3 (fig 8), podría ser producto de la actividad hidrotermal de la zona y se encuentra asociado frecuentemente a menas de manganeso (Klein y Hurlbut, 1997). Ambas condiciones son el caso de esta investigación. Sin embargo también podría ser producto de la precipitación primaria de sulfatos, esto encuentra apoyo en el hecho de que en las arcillas separadas de los suelos existe la presencia de yeso.

El rutilo es una de las fases minerales que debería permanecer en los suelos derivados del mármol y no fue observada en los minerales pesados separados de los suelos por la técnica de difracción de rayos X. Esto podría deberse a su baja concentración en este material, ya que como se vera mas adelante si fue detectado por Microscopia Electrónica de Barrido.

La Caolinita es un mineral arcilloso que no era de esperarse encontrarlo junto a los minerales pesados de los suelos; sin embargo, este fue identificado en las muestra 4 de

los suelos (Fig. 9), quizás se debe a que el método utilizado (hidrodinámico) para obtener los minerales pesados no es tan eficiente. Este es un mineral neoformado, cuyo material precursor podría ser en este caso los aluminosilicatos detectados en el residuo insoluble del mármol como forsterita, tremolita y diópsido.

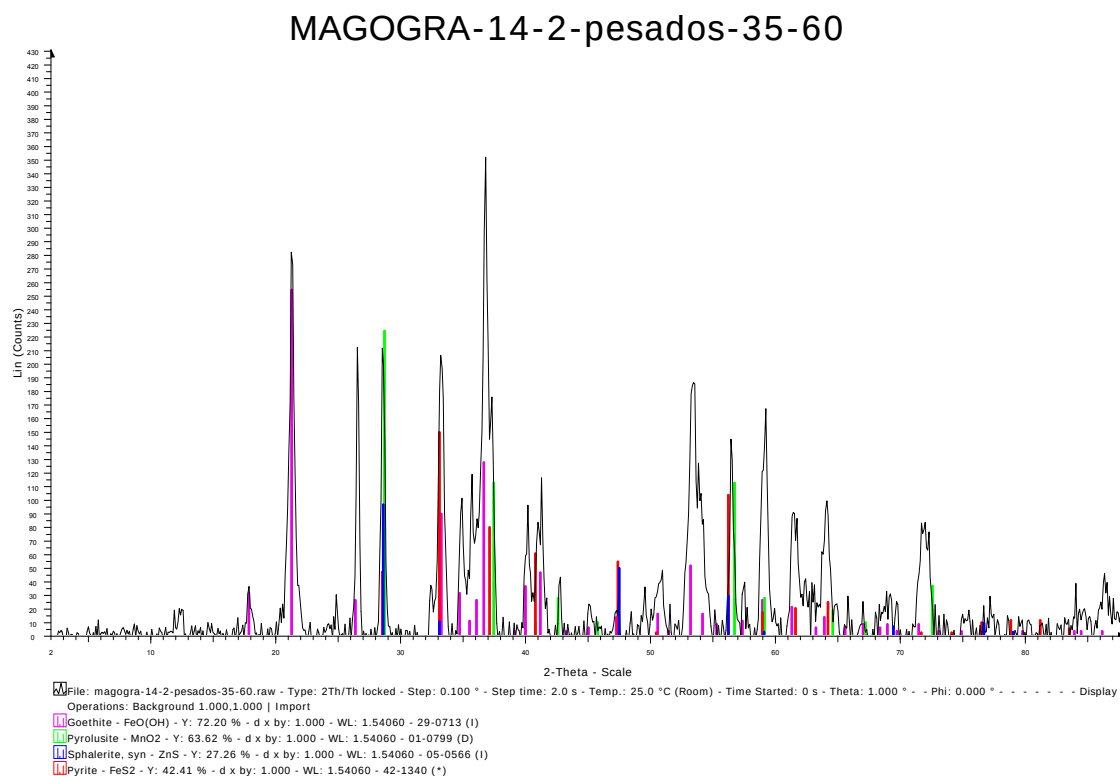


Figura 7: Difractograma de los minerales pesados presentes en la muestra de suelo 2.

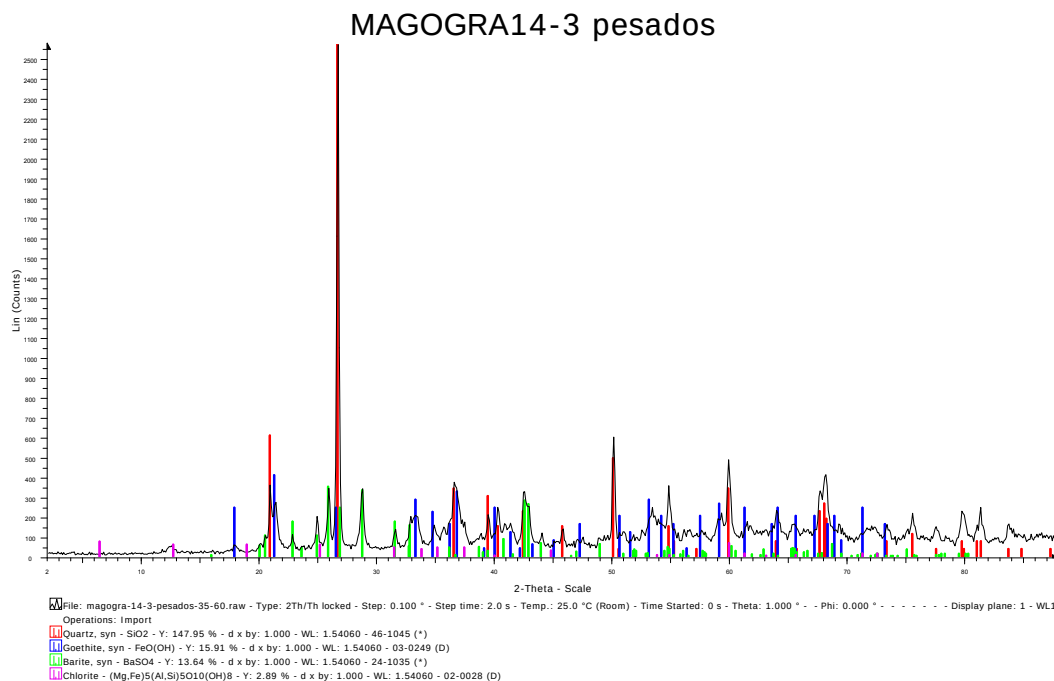


Figura 8: Difractograma de los minerales pesados presentes en la muestra de suelo 3.

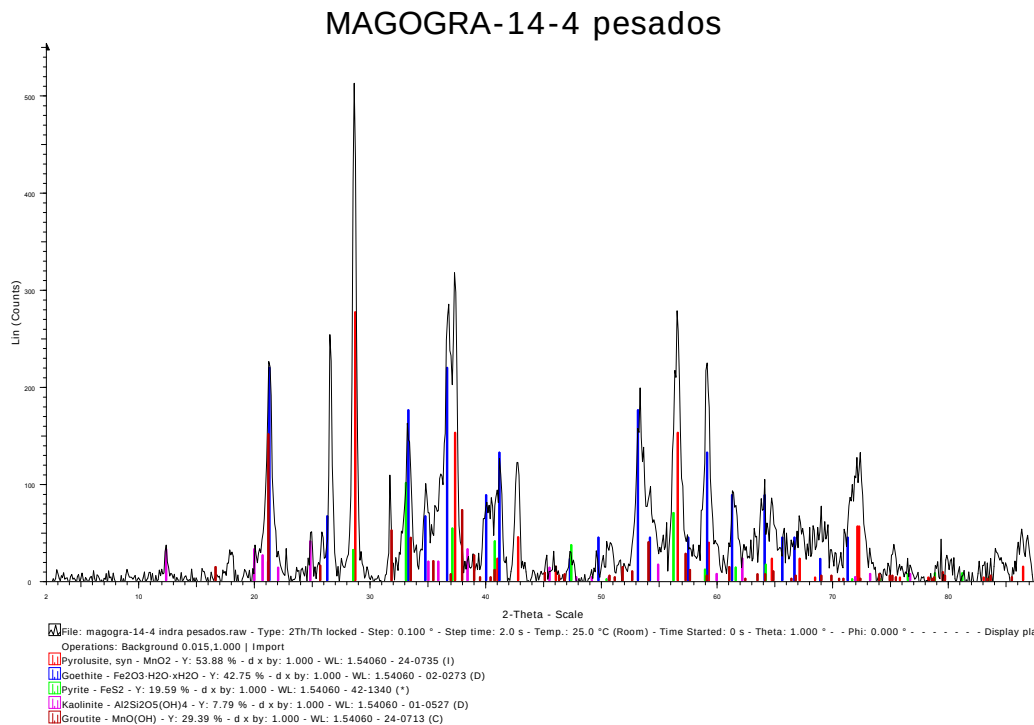


Figura 9: Difractograma de los minerales pesados presentes en la muestra de suelo 4.

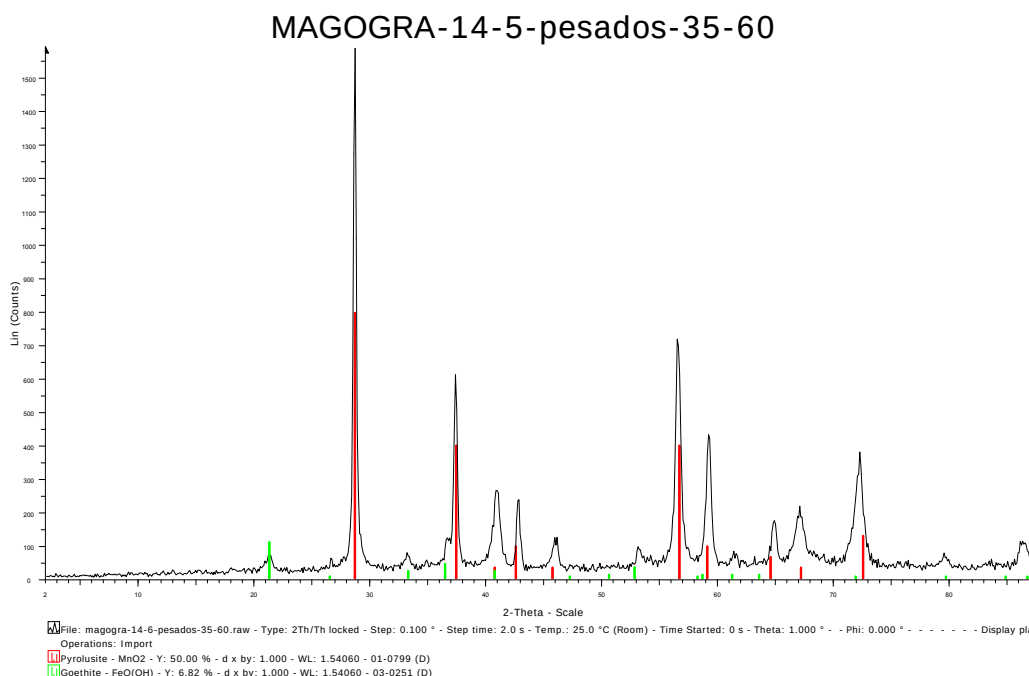


Figura 10: Difractograma de los minerales pesados presentes en la muestra de suelo 5.

Caracterización morfológica y química (EPMA)

Tanto los minerales pesados del residuo insoluble de la roca como los minerales pesados de los suelos fueron analizados a través de la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido con el fin de ver la morfología de estos minerales, a fin de realizar comparaciones texturales entre el material constituyente de los suelos estudiados y el residuo insoluble de la roca carbonática.

Al realizar el análisis puntual en los granos (minerales pesados) del residuo insoluble de la roca, básicamente están compuestos por elementos mayoritarios como el Si, O, Mn, Mg y Fe y en menor proporción Ca, Al y S. Igualmente estos elementos se encuentran presentes en las fases minerales identificadas mediante la Difracción de Rayos X como lo son forsterita, actinolita y greenalita.

La morfología del material obtenido del residuo insoluble de la roca presenta gran variabilidad de granos, pero a diferencia de los minerales observados en los suelos, estos presentan caras definidas que corresponden al habito del mineral lo cual no se

observa en las muestras de suelo, esto se debe a que dichos minerales fueron alterados por procesos de meteorización (fig. 11 y 12).

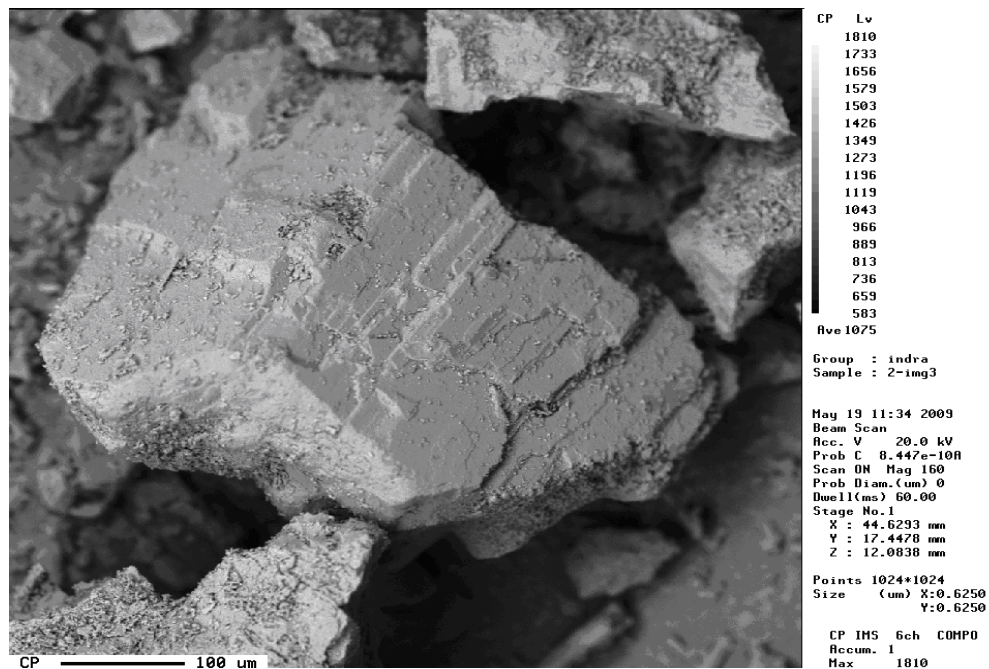


Figura 11: Grano de actinolita presente en el residuo insoluble insoluble de la roca.

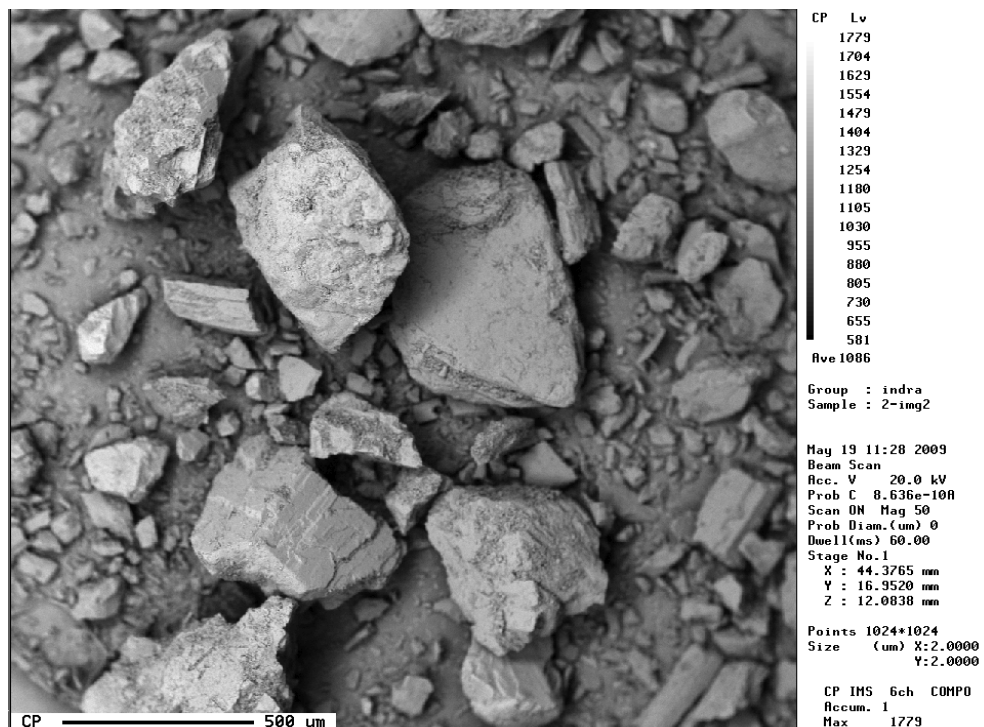


Figura 12: Morfología de los granos presentes en el residuo insoluble de la roca.

El análisis químico puntual en las muestras de suelos indica que este material está constituido principalmente por los elementos Si, Mg, Mn, O, Fe y en menor proporción por Al y Ti. La mayoría de estos elementos están presentes en las fases minerales determinadas mediante la técnica de Difracción de Rayos X como lo son la goethita, pirolusita, pirita, groutita y cuarzo.

La interpretación que se da a estos resultados, es que una vez que la roca carbonática es disuelta por la acción de los fluidos, el Fe que se encuentran en la estructura cristalina de la dolomita es liberado, y comienza a formar parte de los fluidos. En presencia de oxígeno, el hierro es oxidado y precipita formando nuevas fases minerales (oxihidróxidos). De igual manera, los minerales que contienen hierro (actinolita y genialita) comienzan alterarse originando fases minerales nuevas. Este proceso de alteración continua, llega a originar suelos enriquecidos en óxidos de hierro. El manganeso presenta un comportamiento muy similar al hierro. Lo cual ya fue discutido en el apartado correspondiente a la técnica de difracción de rayos X.

En cuanto a la morfología de las partículas presentes en los suelos estudiados existe gran variabilidad, desde granos angulares, pasando por granos pocos redondeados hasta observar granos bastante esféricos, pero en general estos últimos son masas amorfas y porosas (fig. 13 y 14).

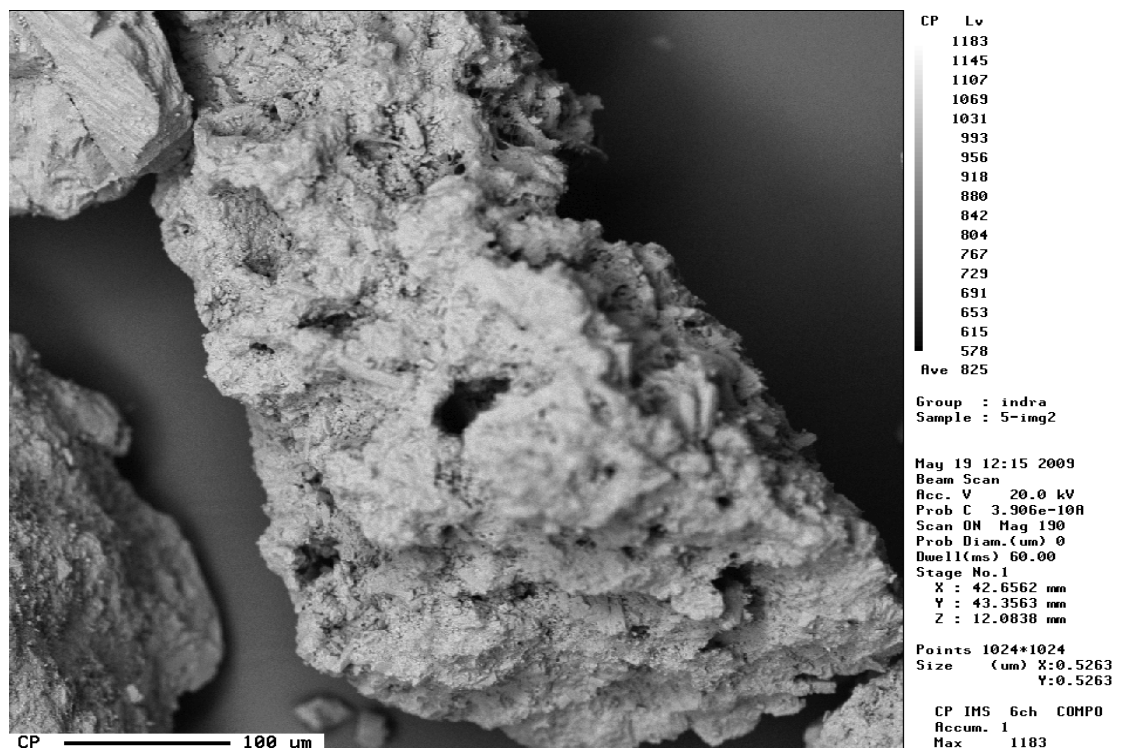


Figura 13: Morfología de granos presente en los suelos.

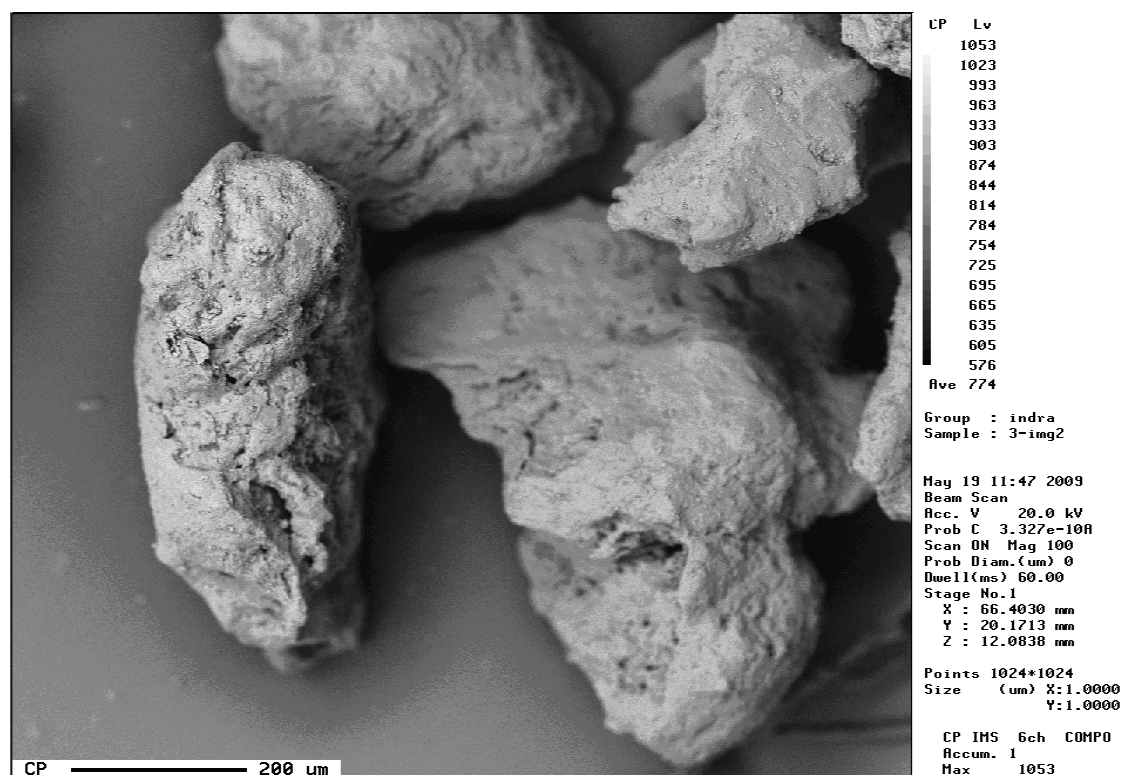


Figura 14: Morfología de granos presentes en los suelos.

La presencia de granos angulares indican poco o ningún transporte. Estos resultados sugieren, que efectivamente estos suelos fueron formados in situ, es decir, provienen de la roca infrayacente o de áreas muy cercanas. Por otro lado, la morfología de los granos redondeados porosos indica que estos podrían estar formándose in situ, ya que la porosidad observada y la irregularidad en los granos corresponden a la aglomeración de varios granos.

Para poder realizar una comparación morfológica clara y concreta que nos ayude a reconocer la relación suelo-roca, se necesita identificar al menos un mineral en la roca que persista también en el suelo y eso se dificultó debido a la evolución pedogenética de los suelos.

Por otro parte, la mayoría de los minerales pesados identificados en el residuo insoluble son minerales poco resistentes al proceso de meteorización (forsterita, rutilo, actinolita y greenalita); por lo tanto no fueron identificados en los suelos; sin embargo, la mayoría de los minerales presentes en los suelos pueden ser explicados en base a la alteración de los minerales constituyentes del mármol dolomítico.

El único mineral pesado y resistente identificado fue el rutilo, y este se encuentra en muy baja concentración, por lo que fue de poca utilidad a la hora de establecer relaciones genéticas entre el suelo y la roca.

Una vez concluidos los análisis morfológicos se realizó el análisis en una muestra de mármol dolomítico constituida por la roca fresca, semialterada, alterada y costra (fig. 15) con el fin de ver la distribución y asociación de los elementos durante el proceso de meteorización, realizando mapas de distribución elemental. A continuación se presentan los resultados obtenidos:

En cada una de estas zonas se obtuvieron mapas de distribución para los siguientes elementos C, O, Mg, Si, Ca, Mn, Fe y Al.

El mapa de distribución elemental de la roca fresca es mostrado en la figura 16, donde se puede observar que el Ca y Mg presentan una distribución homogénea y comparada con el resto de los elementos son los mas abundantes, seguidamente se encuentra el C y O, estos resultados se explican ya que el mármol dolomítico de Guacuripia esta formado casi enteramente por dolomita, tal como se evidencia en los espectros de

rayos-X (fig. 17). Por otra parte, el comportamiento del Si y Al es similar y estos están casi ausentes en esta área de la roca, lo mismo sucede para el caso del Fe y Mn.

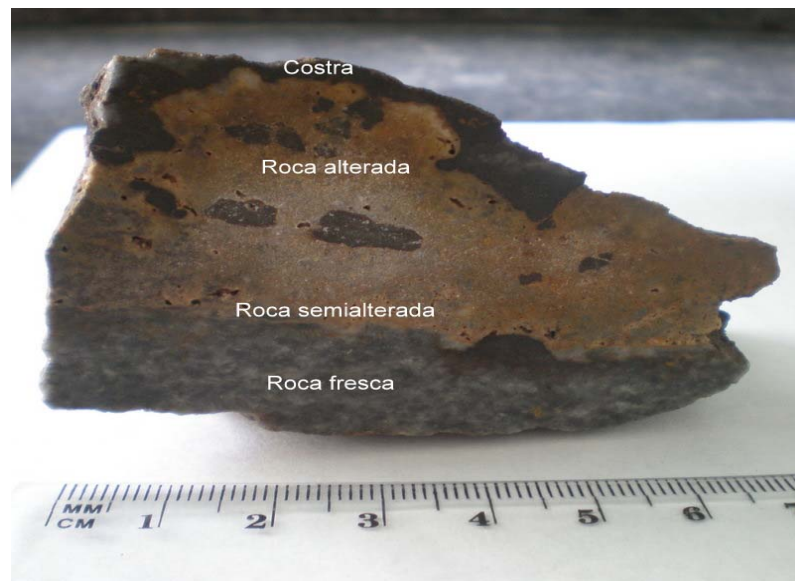


Figura 15: Frente de meteorización del Mármol dolomítico.

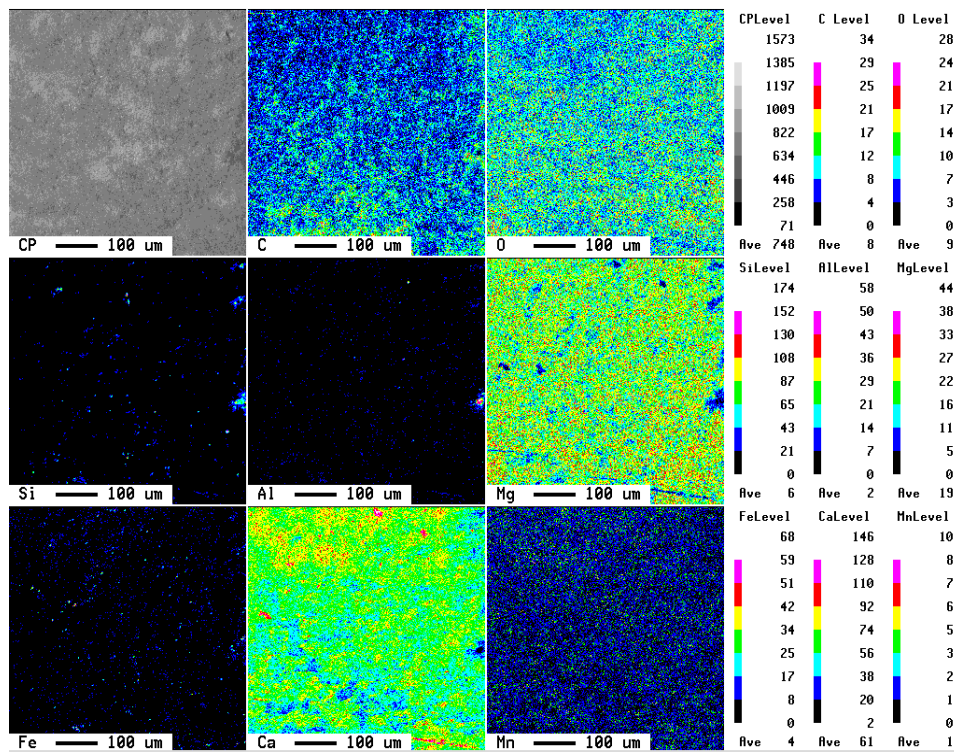


Figura 16: Mapa de distribución elemental de la roca fresca.

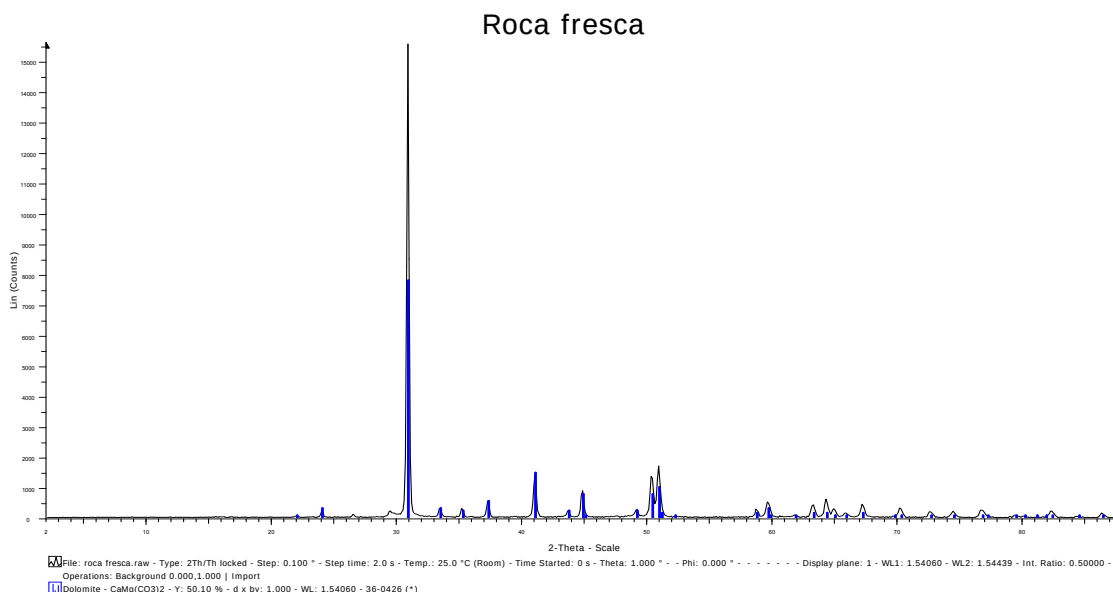


Figura 17: Difractograma de la roca fresca.

El mapa de distribución elemental para la costra es mostrado en la figura 18, en este se puede observar que el Fe y Mn presentan un comportamiento similar lo cual es de esperarse ya que su distribución esta fundamentalmente controlada por una sustitución isomorfica de estos elementos en la estructura de la calcita y dolomita. Se observa que el Mn presenta ligeramente una mayor abundancia que el Fe, este elemento puede concentrarse en los sedimentos calcáreos, ya que la sustitución del Ca^{+2} por Mn^{+2} en la calcita es favorecida debido a la menor diferencia de los radios iónicos entre estos dos elementos, en comparación a la diferencia de radios iónicos entre Fe^{2+} y Ca^{2+} .

El Mn muestra una tendencia similar al Fe durante el proceso de meteorización y dicha tendencia pondría explicarse tomando en cuenta las condiciones fisicoquímicas de la zona en estudio, donde las tasas de precipitación son elevadas y de esta manera es favorecida la interacción entre la roca y la atmosfera, esto conlleva a la disolución de carbonatos por la acción de aguas ligeramente ácidas, que luego de entrar en contacto con la roca adquiere un pH básico, por lo que es favorecida la precipitación de manganeso en otra fase mineral como la pirolusita, observada en la figura 19.

El Si y Al presentan un comportamiento muy similar (Fig. 18), el Si en el perfil de meteorización del mármol dolomítico debería estar asociado a caolinita y cuarzo. La solubilidad del Si depende del pH, cuanto mayor es el pH mayor cantidad de sílice es disuelta y cuando este disminuye tiene a precipitar (Mason y More 1982).

En el caso del Al este es un elemento inmóvil en el ambiente superficial por lo que debería estar en mayor concentración en el material más alterado. Dentro del comportamiento geoquímico del aluminio hay que considerar la formación de los minerales de arcilla, donde las fases neoformadas inmovilizan al aluminio en el sistema (Ji *et al.*, 2004).

Al observar el mapa de distribución del Ca y compararlo con el Mg (fig. 18) se nota que espacialmente el calcio esta enriquecido justo en la zona donde el magnesio fue lixiviado totalmente, debido a su bajo potencial iónico comparado con el del calcio. Esta zona esta enriquecida en hierro y manganeso. Estos resultados reafirman que tanto el Fe^{+2} como el Mn^{+2} están en la estructura de la dolomita.

Durante el proceso de meteorización, la dolomita y calcita se disuelven originando fluidos enriquecidos en calcio y magnesio. Al observar los distintos mapas de distribución del calcio (fig. 16,18,19 y 20) se observa que este va aumentando su concentración con el proceso de alteración sufrido por la roca. Esto coincide con lo planteado por Saavedra (2006) que señala que en las primeras etapas de alteración existe un enriquecimiento en calcio hasta de un 60% en algunas muestras de costra e indica que esto se debe a reprecipitación de calcita, la cual con el avance del proceso es nuevamente disuelta disminuyendo así la concentración.

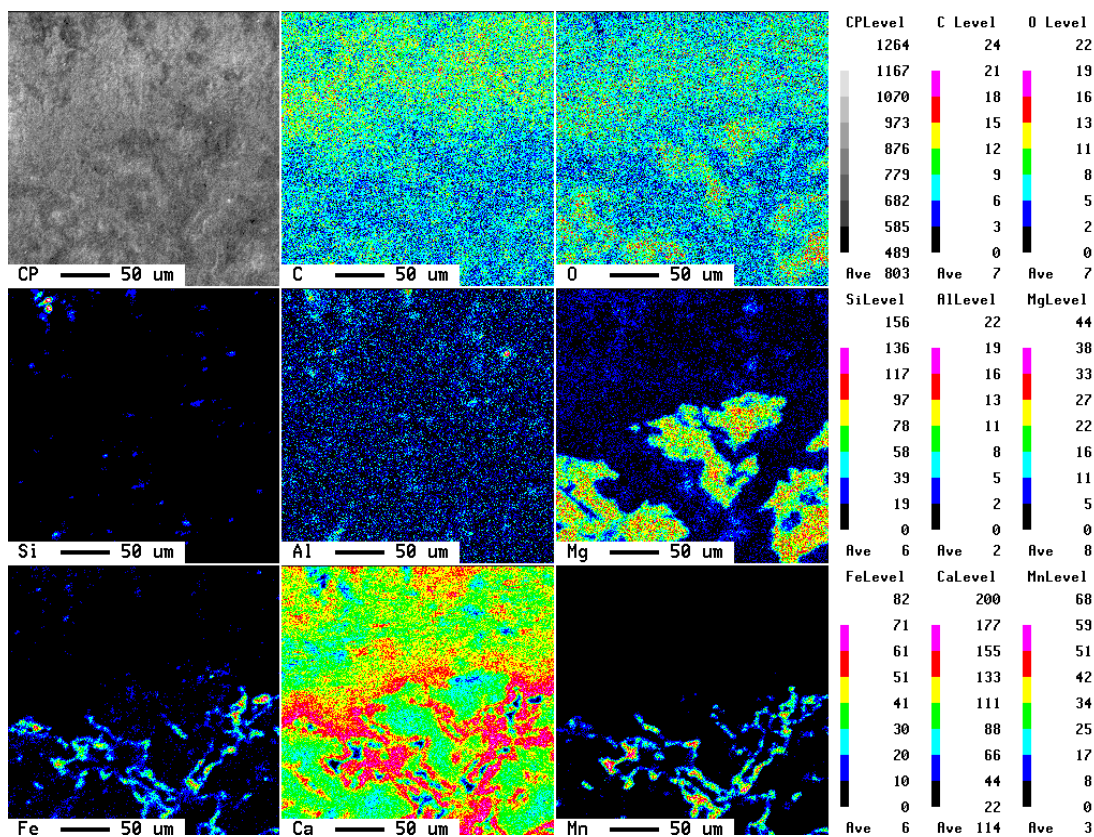


Figura 18: Mapa de distribución elemental de la costra.

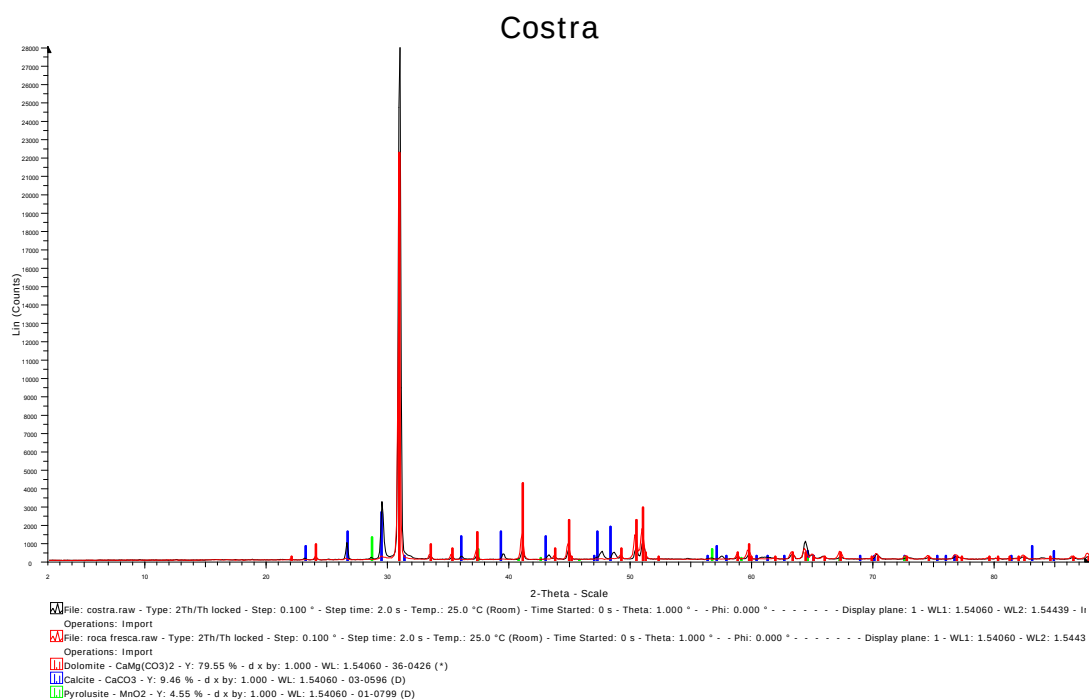


Figura 19: Difractograma de la costra del mármol dolomítico.

Los mapas de distribución elemental correspondientes a la roca semialterada y alterada corresponden a las figuras 20 y 21. En estas imágenes se muestra un estado de alteración intermedio entre la roca fresca y la costra. Observándose claramente la tendencia similar del Si y Al, Fe y Mn y la distribución contraria del Ca y Mg. Todo esto se debe a los procesos antes mencionados para explicar la alteración de la roca fresca y su evolución durante el proceso de meteorización. Esto es indicio de que estas zonas de la roca van en vía a un estado de mayor alteración, anteriormente discutido como la costra.

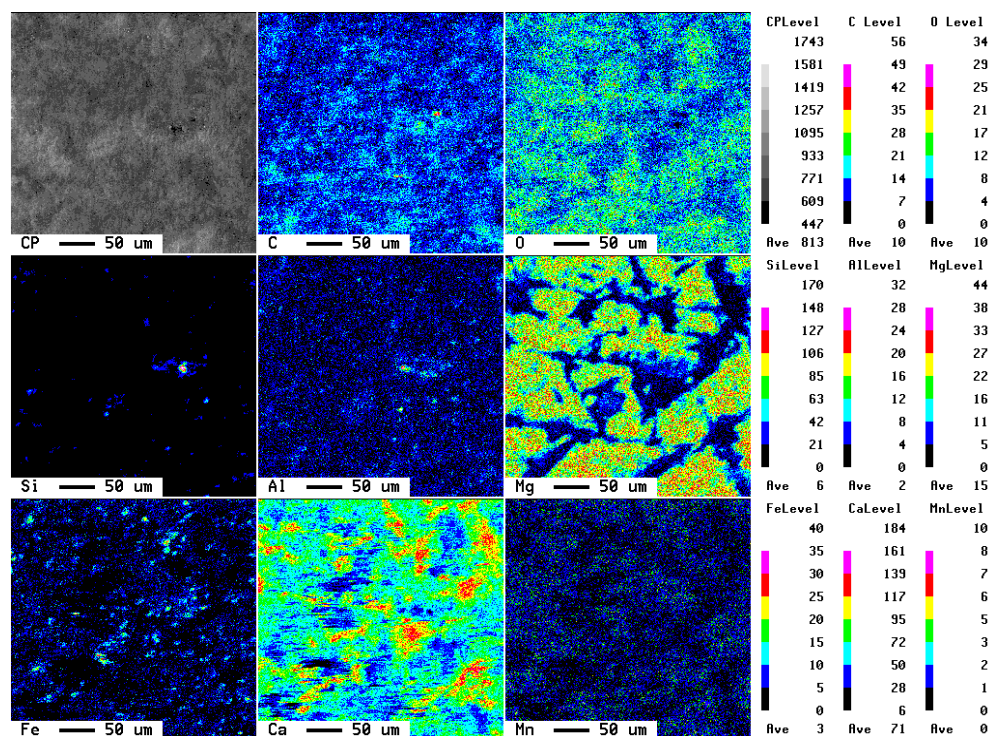


Figura 20: Mapa de distribución elemental de la roca semialterada.

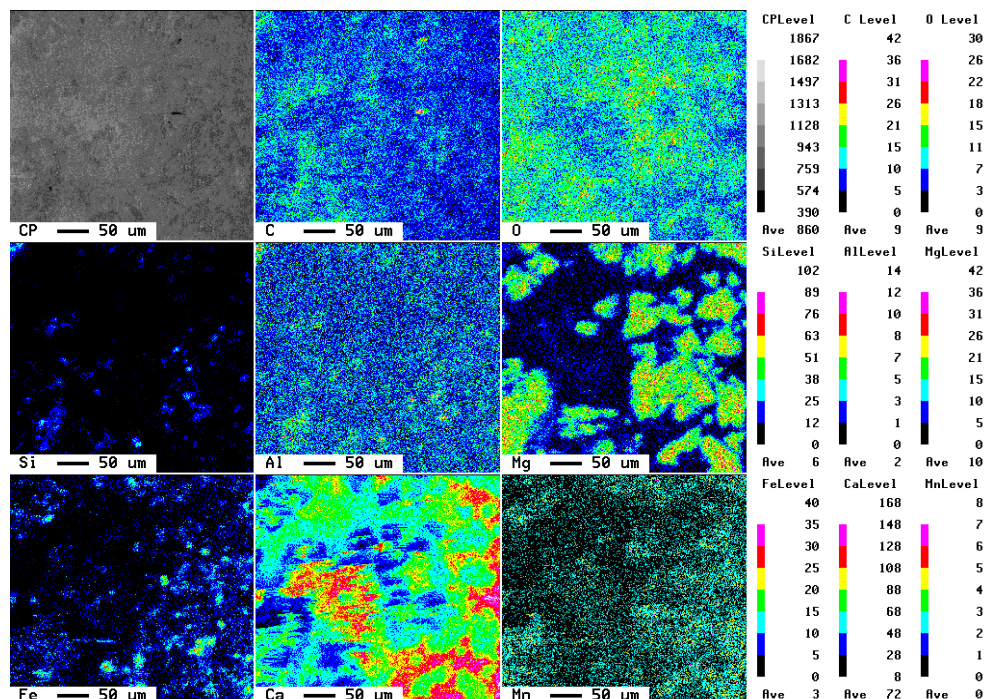


Figura 21: Mapa de distribución elemental de la roca alterada.

Caracterización mineralógica (DRX)

Fracción liviana de los suelos

La fracción de livianos separados de los suelos corresponde a cuarzo, Caolinita y goethita. El cuarzo es un resistato bastante abundante que a lo mejor no fue separado completamente pero el resto de los minerales también se encuentran presentes en la fracción de los pesados, lo que indica que la técnica es poco eficiente (fig. 22).

Minerales tamaño arcilla de los suelos obtenidos con el método del pipeteo

Los minerales identificados en los suelos fueron básicamente halita y en menor concentración yeso (fig 23); la alta concentración de la halita quizás ocasionó un enmascaramiento de otras fases minerales, lo cual impidió estudiar a más detalle los diferentes minerales de arcilla que pudieron estar presentes.

MAGOGRA 14-2 Livianos (35-60)

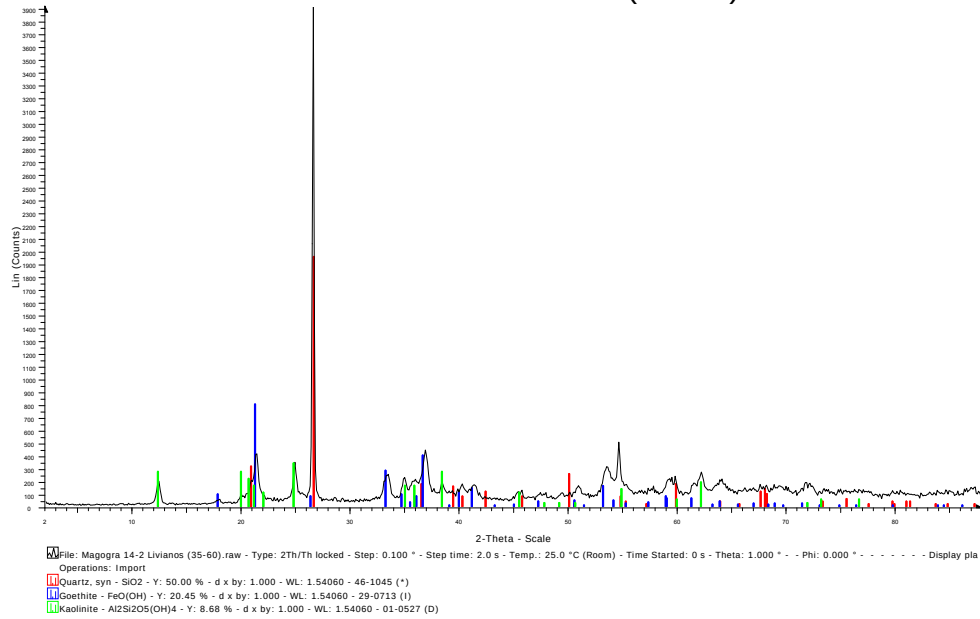


Figura N° 22: Difractograma de la fracción liviana de los suelos.

Arcillas (suelos)

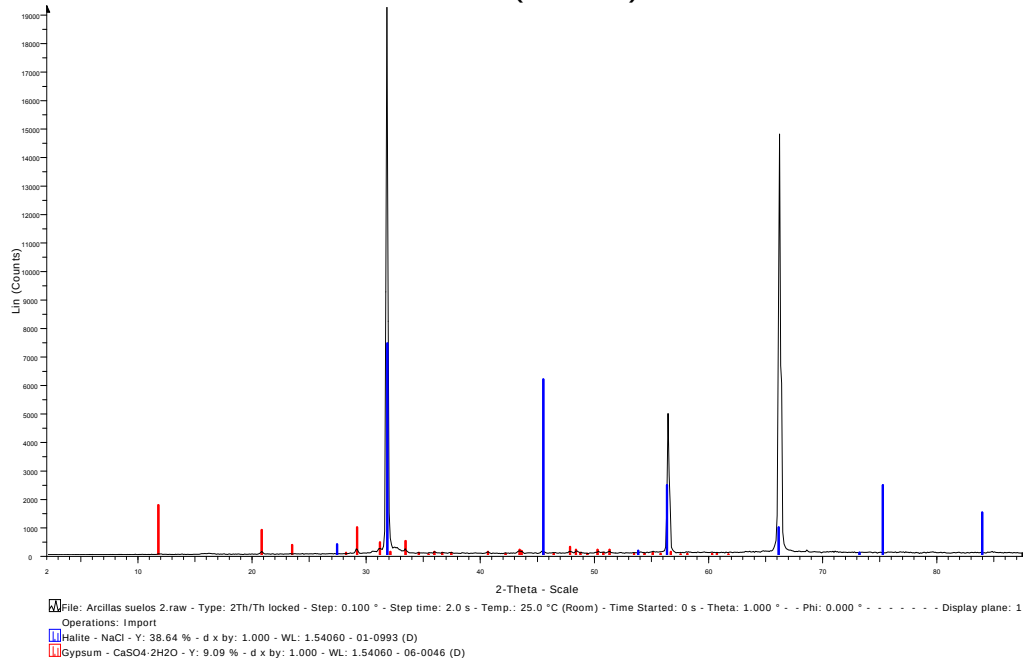


Figura 23: Difractograma de las arcillas obtenidas del suelo.

Minerales tamaño arcilla del residuo insoluble obtenidas a través del método del pipeteo

Estos minerales están constituidos por wollastonita, montmorillonita, tephorita y manganolagbeirita (fig. 24).

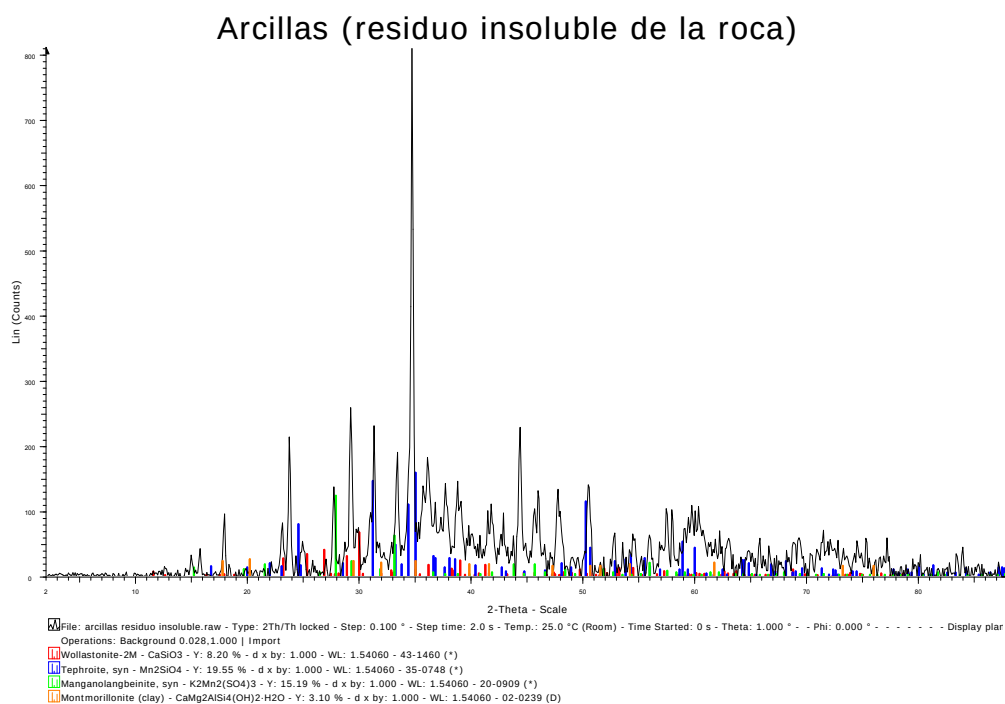


Figura 24: Difractograma de las arcillas obtenidas del residuo insoluble de la roca.

CONCLUSIONES

- Se logró obtener una cantidad suficiente de residuo insoluble (77,89 g) para llevar a cabo todos los análisis planteados en los objetivos.
- El residuo insoluble del mármol dolomítico de Guacuripia esta constituido por los siguientes minerales pesados: forsterita, rutilo, actinolita y greenalita.
- Los minerales pesados identificados en los suelos son: goethita pirolusita, pirita, cuarzo, barita, clorita y groutita.
- Los elementos mayoritarios en el residuo insoluble de la roca son el Si, O, Mn, Mg y Fe, los minoritarios el Ca, Al y S.
- Los elementos mayoritarios en los suelos son el Si, Mg, O y Fe, los minoritarios Al y Ti.
- Los minerales pesados encontrados en los suelos no corresponden a ninguno de los identificados en el residuo insoluble de la roca. Sin embargo, la presencia de los minerales pesados hallados en el suelo puede ser explicada de acuerdo a la alteración experimentada por los minerales presentes originalmente en la roca.
- El único mineral pesado y resistente encontrado en los suelos fue el rutilo pero en muy bajas concentraciones por lo que no fue útil para los análisis.
- En el residuo insoluble de la roca no se observó ninguna fase mineral contentiva de manganeso, por lo que se concluyó que la fuente principal de manganeso en los minerales presentes en los suelos corresponde a la dolomita presente en la roca, en donde este elemento se encuentra según los resultados obtenidos.
- El hierro presente en los suelos proviene tanto de los minerales presentes en el residuo insoluble (actinolita y greenalita) como de la dolomita.

- En base a los resultados obtenidos, el suelo estudiado podría provenir de la alteración de la roca dolomítica infrayacente, ya que sus constituyentes mayoritarios pueden ser claramente explicados en función de la alteración de la roca.
- La fracción tamaño arcilla separada del residuo insoluble a través del método del pipeteo, está constituida por wollastonita, montmorillonita, tephorita y manganolagbeirita.

RECOMENDACIONES

- Realizar nuevamente análisis de Microscopía Electrónica de Barrido, enfocándose en la búsqueda del Ti presente en la estructura de la caolinita.
- Enfocarse en la caracterización del material higroscópico presente en los minerales tamaño arcilla obtenidos a partir del residuo insoluble de la roca.
- Estudiar la presencia de halita en los suelos desarrollados sobre el mármol dolomítico de Guacuripia.

BIBLIOGRAFÍA

Alfonso, R., 2008. *Estudio de la distribución de los minerales pesados en sedimentos marinos del litoral Central, Edo. Vargas, Venezuela*. Trabajo Especial de Grado, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, 90 p.

Birkeland, P., 1999. *Soils and geomorphology*. Oxford University Press, New York, tercera edición, 430 p.

Blatt, H., 1992. *Sedimentary Petrology*. New York: W H Freeman and Company, segunda edición, 200-312.

Blatt, H. y Tracy, R., 1996. *Petrology*. New York: W H Freeman and Company, segunda edición, 529 p.

Boggs, S., 1992. *Petrology of sedimentary rocks*. Macmillan Publishing Company, 138-327.

Cardona, M., Mas, G., Bellón, S., Bella, D., López M., 2004. *Surface textures of heavy-mineral grains: a new contribution to provenance Studies*. *Sedimentary Geology*, 174, 223-235.

Código estratigráfico de las cuencas petrolíferas de Venezuela, (CECPV), 2007. PDVSA Intevep, disponible en : Fecha de consulta 12/11/2008.

Drovenick, F., Krulc, Z., Tajder, M. y Talic, S., 1967. *Menas manganesíferas de la región de Upata*, *Boletín de Geología*. 8. 163 p.

Faure., 1991. *Principles and application of inorganic geochemistry*. Macmillan Publishing. Company New York, 626 p.

Fernández, M., 2006. *Estudio de la distribución de Ca, Mg, Fe, Mn, Na y K en rocas frescas y meteorizadas del mármol dolomítico de Guacuripia, Upata, estado Bolívar*. Trabajo Especial de Grado, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, 110 p.

Gann, A., 2005. *Guía de suelos*, Instituto de Ciencias de la Tierra, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, 80 p.

Galehouse, J., 1971. *Sedimentation analysis*. En: "*Procedures in sedimentary petrology*". Willy-Interscience, USA, pp. 69-94.

Godoy, M., 2008. *Distribución vertical de los elementos Ca, Mg, Fe, Mn, Al, Si, Sr, Ti, Ba, Rb, Co, Cu, Ni, Pb y Zn en un horizonte laterítico desarrollado sobre el mármol dolomítico de Guacuripia, estado Bolívar. Venezuela*. Trabajo Especial de Grado, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, 140 p.

González de Juana, C., Iturralde, J., Picard, C., 1980. *Geología de Venezuela y sus Cuencas Petrolíferas*, ed FONINVES, Caracas, Venezuela, 101 p.

Herrera, M., 2004. *Caracterización geoquímica de los minerales pesados provenientes de la cuenca del Río Aro, Estado Bolívar, Venezuela*. Trabajo Especial de Grado, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, X p.

Hounslow, M. y Morton, A., 2004. *Evaluation of sediment provenance using mineral inclusions in clastic silicates: comparison with heavy mineral analysis*. *Sedimentary Geology* 171, 13-36.

Jenny, H., 1941. *Factors of soil formation*. McGraw-Hill, New York

Ji, H., Wang, S., Ouyang, Z., Zhang, S., Sun, C., Liu, X., Zhou, D., 2004. Geochemistry Of red residua underlying dolomites in karst terrains of Yunnan-Guizhou Plateau: The formation of the Pingba profile. *Chemical Geology*. 203, 1-27.

Klein, C. y Hurlbot, C. 1997. *Manual de mineralogía*. Cuarta edición. Editorial Reverté, Barcelona, 679 p.

Lo Monaco, S. y Lopez, L., 2004. *Sedimentación y rocas sedimentarias*. Guía de geoquímica general, Instituto de Ciencias de la Tierra, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, 10 p.

Mason, B. y Moore, C. 1982. *Principles of Geochemistry*. Cuarta edición. Jhon Wiley & Sons. New York. 347 p.

Méndez, J., 2006. *Petrología: Rocas Ígneas, Sedimentarias y Metamórficas*. Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, PDVSA- INTEVEP, 353 p.

Morrison, R., 1953. *Informe geológico de la zona manganesífera del Cerro Guacuripia*. 77 p.

Morton, A. y Hallsworth, C., 1994. *Identifying provenance-specific features of detrital heavy mineral assemblages in sandstones*. *Sedimentary Geology* 90, 241-256

Morton, A. y Hallsworth, C., 1999. *Processes controlling the composition of heavy mineral assemblages in sandstones*. *Sedimentary Geology* 124, 3-29.

Roy, S. 2006. *Sedimentary manganese metallogenesis in response to the evolution of the Earth system*. *Earth-Sciences reviews*, 7, 273-305.

Saavedra, D., 2006. *Estudio geoquímico del mármol dolomítico de Guacuripia y de sus productos de alteración, Upata, estado Bolívar. Venezuela*. Trabajo Especial de Grado, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, 133 p.

Serra, O., 1990. *Clay, Silt, Sand, Shales. A guide for well-log interpretation of siliciclastic deposits*. Schlumberger. 211 p.

Shoval, S., Panczer, G., Boudeulle, M., 2008. *Study of the occurrence of titanium in kaolinites by micro-Raman spectroscopy*. Optical Materials 30, 1699-1705.

Skoog, D., Holler, J., Nieman, T., 2001. *Principios de Análisis Instrumental*. Quinta edición. McGraw-Hill. 1028 p.

Vital, H. y Stattegger, K., 2000. *Major and trace elements of stream sediments from the lowermost Amazon River*. Chemical Geology 168, 151-168.

Veizer, J., 1978. Secular variations in the composition of sedimentary carbonate rocks. Precambrian Research 6, 381-413.

Warren, J., 2000. *Dolomite: Occurrence, evolution and economically important associations*. Earth Science Review 52, 1-81.